

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Les semi-conducteurs de type p pour cellules photovoltaïques à colorant	6
I. Introduction.....	6
II. Cellules solaires à colorant de type p (p-DSSC).....	8
1. Principe de fonctionnement des DSSCs de type p	8
2. Facteurs limitant les rendements solaires des p-DSSCs	9
3. Efficacité énergétique des DSSCs de type p	10
III. Semi-conducteurs de type p :	12
1. Théorie des bandes	12
2. Cahier des charges du semi-conducteur de type p pour les p-DSSCs	13
3. Quels semi-conducteurs pour les DSSCs de type p ?	14
IV. Oxyde de nickel : le matériau actuellement le plus efficace pour les photocathodes de p-DSSCs	16
1. Structure et propriétés	16
a. L'oxyde de nickel	16
b. Les hydroxydes de nickel	19
c. Oxy-hydroxide de nickel (NiOOH) :	22
2. Stabilité et effet de la température de recuit	22
3. Méthodes de synthèse.....	24
a. Méthode Sol-gel	24
b. Sérigraphie.....	24
c. Electrodeposition.....	24
4. Electrodeposition de films d'hydroxyde/oxyde de nickel.....	25
a. En milieux aqueux.....	25
b. Electrodeposition de NiO en milieu anhydre	34
c. Electrodeposition en présence d'agents structurants.....	35
5. Synthèse d'hybrides organique/inorganique	41
6. Applications de l'oxyde de nickel	42

a. Batteries	42
b. Supercondensateurs	43
c. Matériaux électrochromes	43
d. Cellules photovoltaïques organiques et à pérovskites hybrides	44
V. Oxydes semi-conducteurs de type p à base de cuivre	44
1. Cu ₂ O : Premier oxyde semi-conducteur connu	44
2. Delafossites de cuivre	48
VI. Conclusion	51
Références bibliographiques	51

Chapitre II : NiO électrodéposé en milieu aqueux pour les p-DSSCs 62

I. Introduction	62
II. Méthodes et réactions électrochimiques	63
1. Etapes d'une réaction électrochimique	63
2. Méthodes électrochimiques	65
a. Voltampérométrie cyclique	65
b. Chronoampérométrie	65
3. Dispositif expérimental	66
III. Electrodépôt cathodique d'oxyde de nickel en milieu aqueux	67
1. Mécanisme réactionnel	67
2. Etude de système par voltampérométrie cyclique	67
a. Courbes de réduction en absence et en présence et d'ions nickel à différentes températures	67
b. Effet de la concentration en nitrates à 80°C	69
c. Effet du nombre de cycles	70
3. Electrodépôt en régime pulsé	71
4. Caractérisation des couches de NiO électrodéposées par réduction cathodique pulsée en milieu aqueux	72
a. Mesures optiques	72
b. Microscopie électronique à balayage (MEB)	74
c. Microscopie électronique à Transmission (MET)	75
d. Spectroscopie Raman	76
e. Caractérisation électrochimique	79
IV. Electrodépôt anodique d'oxyde de nickel en milieu aqueux	81

1. Etude de système par voltampérométrie cyclique	82
a. Effet de la température du bain	83
b. Effet de la présence du nickel sur la courbe d'oxydation.....	83
c. Effet de la concentration du précurseur de nickel	84
2. Conditions expérimentales	86
V. Résultats de cellules solaires	91
1. NiO obtenu par réduction en milieu aqueux.....	91
2. NiO obtenu par oxydation en milieu aqueux.....	92
VI. Conclusion.....	93
Références bibliographiques	93

Chapitre III : Préparation électrochimique d'oxyde de nickel en milieu

anhydre **96**

I. Introduction	96
II. Utilisation du milieu DMSO en chronoamérométrie	97
1. Etude de l'utilisation de DMSO comme solvant	97
2. Préparation électrochimique et caractérisation des couches de NiO en milieu DMSO.....	101
a. Préparation électrochimique	101
b. Analyses des propriétés des couches	104
3. Mécanisme réactionnel de l'électrodépôt en milieu DMSO	112
4. Résultats de cellules solaires	113
III. Utilisation du milieu éthanol en chronopotentiométrie	114
1. Etude du système nitrate de nickel/éthanol	115
2. Préparation électrochimique des couches de NiO en milieu éthanol	115
IV. Nanostructuration des couches	119
1. Préparation de l'agent structurant.....	119
2. Electrodépôt de NiO en milieu DMSO et en milieu éthanol	120
V. Conclusion.....	122
Références bibliographiques	123

Chapitre IV : Préparation électrochimique d'oxyde de nickel en milieu mixte

125

I. Introduction	125
II. Electrodpôt de NiO dans un bain $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{DMSO}/\text{eau}$	125
1. Voltampérométrie cyclique du système $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{DMSO}/\text{eau}$	125
2. Couches d'oxyde de nickel déposées en milieu DMSO/eau	127
III. Analyse Thermo-gravimétrique (TG) et Thermique Différentielle (ATD)	136
IV. Résultats des cellules solaires.....	140
V. Conclusion.....	143
Références bibliographiques	143

Chapitre V : Préparation électrochimique et caractérisations d'oxydes de cuivre semi-conducteurs

146

I. Introduction	146
II. Electrodpôt de l'oxyde de cuivre (I)	147
1. Protocole expérimental.....	147
2. Effet des conditions de traitement thermique	152
3. Mesures Mott-Schottky	157
III. Nanostructuration de l'oxyde cuivreux (I)	161
IV. Résultats des cellules solaires.....	162
1. Photocathodes à base de Cu_2O non recuit	162
2. Photocathodes à base de Cu_2O recuit et Cu_2O nanosturctué	164
V. Electrodpôt de delafossites de cuivre	165
VI. Conclusion.....	168
Références bibliographiques	169

Conclusion générale172

Annexes 176

Abréviations

DSSC	Dye-Sensitized Solar Cell
S.C	Semi-conducteur
B.C	Bande de conduction
B.V	Bande de valence
e⁻	électron
h⁺	Trou
E_g	Energie de bande interdite
E_F	Niveau de Fermi
J_{SC}	Short circuit current - Courant de court-circuit
Voc	Open circuit voltage – Tension de circuit ouvert
FF	Facteur de forme
η	Rendement solaire
ECS	Electrode de référence de Calomel Saturée
Ag/AgCl	Electrode de référence d'argent
Fc/Fc⁺	Electrode de référence de ferrocène
FTO	Fluor-doped Tin Oxide
V	Volt
mA	Milliampères
μm	Micromètre
Å	Ångström
M	mol.L ⁻¹

Ni°	Nickel métallique
TG	Analyse Thermogravimétrique
TD	Analyse Thermique Différentielle
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
DRX	Diffraction des Rayons X
DMSO	Diméthylsulfoxyde
v_b	Vitesse de balayage
Q_c	Capacité coulométrique
NS- PS-COOH	Nanosphères de polystyrène fonctionnalisées par des groupements carboxyls
EtOH	Ethanol
SDS	Dodécylsulfate de sodium
TO	Phonon optique transverse
LO	Phonon optique longitudinal

Introduction générale

Rapport-Gratuit.com

Introduction générale

De nos jours, les besoins en énergie sont de plus en plus croissants dans un monde industrialisé qui ne cesse de réaliser des progrès technologiques énergivores et face à une population mondiale qui a dépassé depuis 2012 le seuil de 7 milliards individus contre 2,5 milliards d'individus en 1950. D'après les dernières prévisions, il y aurait 9,3 milliards d'individus sur la planète en 2050 [1]. Cette croissance démographique importante va certainement s'accompagner d'une augmentation de la consommation énergétique notamment celles d'origine fossile tels que le pétrole, le gaz et le charbon qui constituent la source principale de la production d'énergie, notamment l'énergie électrique (Figure 1) [2]. Néanmoins, les réserves fossiles sont limitées et vont s'épuiser en quelques dizaines d'années. De plus, la consommation des combustibles fossiles induit une pollution atmosphérique et la production de gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone, les oxydes d'azote et les hydrocarbures halogénés qui sont à l'origine d'un inquiétant réchauffement climatique.

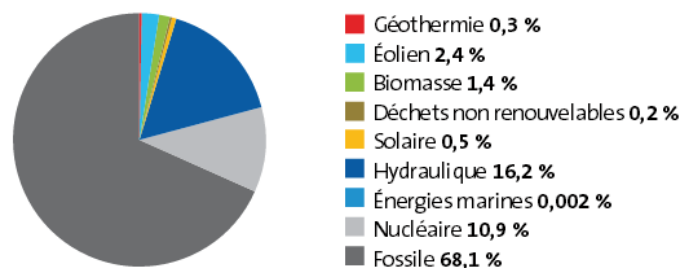


Figure 1 : Répartition de la production mondiale de l'électricité en 2012 [3]

Cette situation alarmante a incité les chercheurs à développer des alternatives aux énergies fossiles afin de pallier aux besoins humains en énergie à long terme tout en réduisant la production des gaz à effet de serre. L'énergie hydraulique et l'énergie nucléaire sont exploitées depuis de nombreuses années dans la production de l'électricité comme le montre la figure 1. D'autres énergies renouvelables ont également attiré l'attention des chercheurs ces dernières décennies telles que l'énergie solaire qui, malgré sa faible contribution dans la production mondiale d'électricité (0,5% en 2012), a enregistré le plus fort taux de croissance annuel moyen sur la période 2002-2012 (50,6%) comme le montre la figure 2. L'énergie photovoltaïque, qui consiste en la conversion de l'énergie lumineuse en une énergie

électrique, a donc connu un développement notable avec l'apparition de différentes générations de cellules.

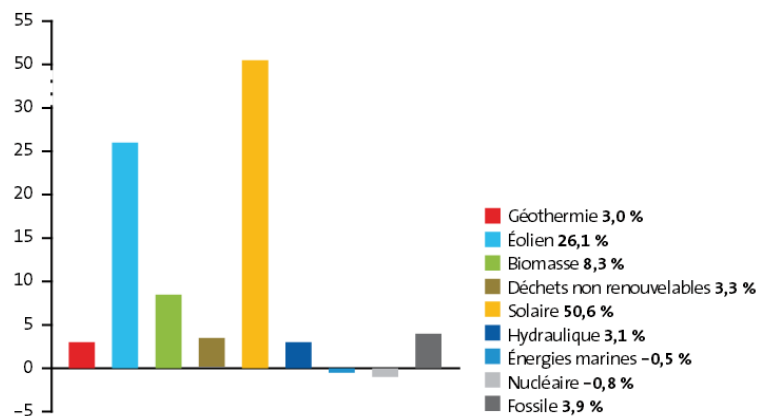


Figure 2 : Taux de croissance annuel moyen des filières renouvelables pendant la période 2002-2012 [3]

Les cellules de première génération sont des dispositifs à base de silicium cristallin (mono ou poly cristallin). Elles sont les plus utilisées à l'échelle industrielle et représentent 80 % à 90 % du marché des équipements solaires [4]. Ces cellules permettent d'atteindre des efficacités énergétiques de 25,6% (27,6% sous concentration) avec le silicium monocristallin (Voir figure 3). Cependant, leur coût de fabrication reste élevé du fait de la nécessité d'utiliser du silicium de grande pureté et cristallinité ce qui limite leur développement. La deuxième génération de cellules est basée sur l'utilisation des couches minces qui ont permis d'abaisser relativement le coût de production et d'utiliser de nouveaux matériaux tels que le CdTe ou le silicium amorphe. Le meilleur rendement actuel en laboratoire est de 23,3% avec une couche de CIGS (Couche composée de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium). L'avantage majeur de cette technologie est de pouvoir réaliser des cellules flexibles. La troisième génération des cellules photovoltaïques est constituée de plusieurs technologies :

- Les multijonctions qui regroupent plusieurs jonctions p-n afin d'absorber au maximum le rayonnement solaire. Cette technologie a fourni le record mondial de rendement de cellules solaires actuel qui est de 46% (Figure 3) [5]. La complexité d'élaboration de ces dispositifs et leur coût élevé limite son domaine d'application.
- Les cellules organiques (OPV) constituées de molécules organiques et qui donnent des rendements faibles qui ne dépassent pas 11,5%. Elles sont aussi caractérisées par une durée de vie faible.

- Les cellules hybrides qui regroupent les cellules pérovskites qui permettent d'accéder à une efficacité énergétique de 22,1%, les cellules quantum dots qui ne dépassent pas actuellement un rendement de 11,6%, les cellules inorganiques avec un rendement solaire de 12,6% et les cellules solaires à colorant ou les DSSCs (Dye-Sensitized Solar Cells) qui fournissent une efficacité photovoltaïque d'environ 12%. Ces technologies émergentes sont conçues pour diminuer le coût de production de l'électricité tout en améliorant l'efficacité énergétique des cellules photovoltaïques [6].

Il est notable que les cellules pérovskites sont plus performantes que les autres cellules hybrides. Néanmoins, un nouveau concept de cellules solaires à colorant bijonctions est apparu récemment. Il s'agit de cellules tandem à colorant qui réunissent un semi-conducteur de type n et un semi-conducteur de type p et qui permettent d'accéder à une efficacité énergétique théorique au-dessus de 40% [7] [8].

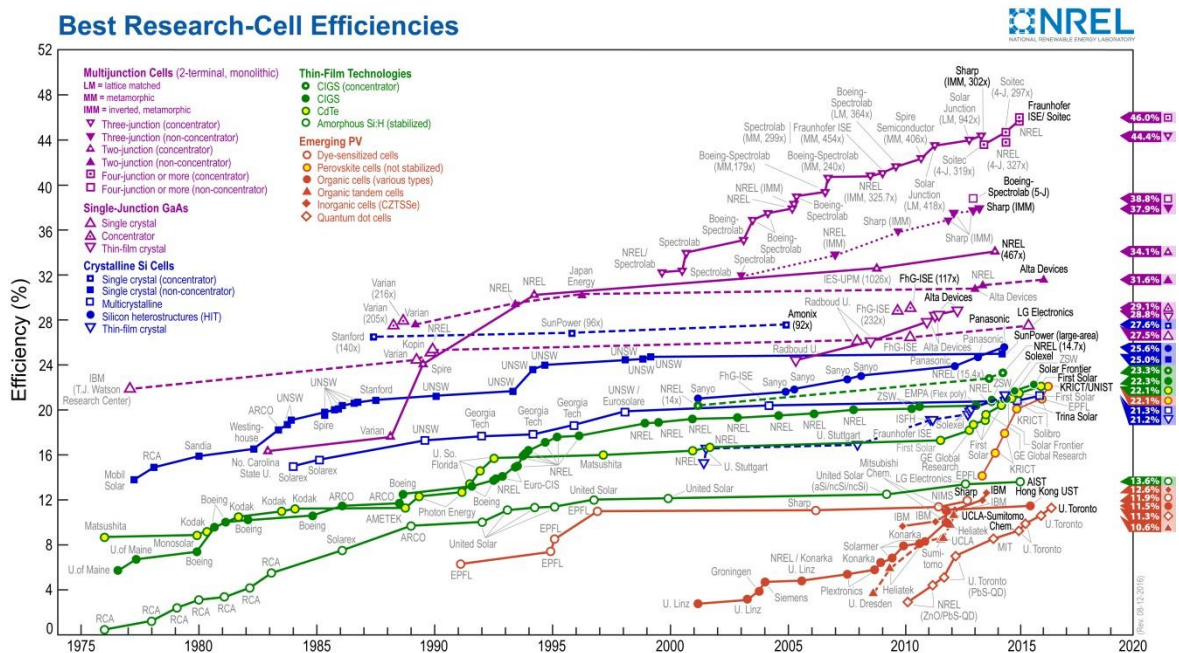


Figure 3 : Les cellules record actuelles des différentes générations photovoltaïques [9]

Depuis 1991, date de l'apparition de la première cellule solaire à colorant [10], de nombreux travaux ont été menés sur l'optimisation des cellules solaires de type n en variant les colorants, les semi-conducteurs, les électrolytes etc... Cependant, la performance photovoltaïque de ce type de cellules a stagné depuis des années et un nouveau type de cellule

à colorant de type p a commencé à attirer l'attention des chercheurs dans l'objectif de fabriquer la cellule tandem. Les rendements des DSSCs de type p sont actuellement très faibles si on les compare à ceux obtenus avec les DSSCs de type n. Il est donc nécessaire d'optimiser la performance de ce type de cellules.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR POSITIF. Il s'intéresse particulièrement à la synthèse et à la caractérisation des semi-conducteurs de type p par voie électrochimique. En effet, plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature pour obtenir des semi-conducteurs de type p adaptés aux cellules solaires mais la voie électrochimique n'a pas été explorée dans ce domaine. Le chapitre I de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique des propriétés des semi-conducteurs de type p notamment l'oxyde de nickel qui est largement utilisé dans les DSSCs de type p. Il dresse l'état de l'art de ces semi-conducteurs et présente les protocoles expérimentaux de l'électrodépôt reportés dans la littérature. Un bref rappel du principe de fonctionnement et des rendements de cellules solaires de type p est également présenté dans ce chapitre. Les chapitres suivants sont destinés à présenter les travaux d'électrodépôt de semi-conducteurs de type p dans différents milieux. Nous avons réalisé des dépôts d'oxyde de nickel en milieu aqueux dans le chapitre II en se basant sur la méthode de chronoampérométrie cathodique et anodique. Dans le chapitre III, nous avons exploré le milieu anhydre en utilisant comme solvants le diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'éthanol. Une nanostructuration des couches d'oxyde de nickel a été effectuée grâce à des nanosphères de polystyrène. Le chapitre IV est dédié à l'électrodépôt de l'oxyde de nickel en milieu mixte (solvant organique/eau). Les couches obtenues dans les différents milieux de dépôt ont été caractérisées par la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage, les mesures optiques et électrochimiques etc... avant de les tester dans les photocathodes de DSSCs afin d'évaluer leurs performances photovoltaïques. Enfin, le chapitre V est consacré à l'électrodépôt des oxydes cuivreux et des delafossites de cuivre qui sont des concurrents potentiels à l'oxyde de nickel.

Références bibliographiques

- [1] “U.S Census Bureau, Total Midyear Population for the World 1950-2050.” .
- [2] S. Shafiee and E. Topal, “When will fossil fuel reserves be diminished?,” *Energy Policy*, vol. 37, no. 1, pp. 181–189, 2009.
- [3] “La production d’électricité d’origine renouvelable dans le monde - La production d’électricité dans le monde : perspectives générales,” *Fond. Energies Pour le Monde*, 2013.
- [4] S. Poignant, “Commission des affaires économiques sur l’énergie photovoltaïque N°1846.” 2009.
- [5] Fraunhofer, “New World record for solar cell efficiency at 46%,” *Presseinformation*, no. 26/14, pp. 1–4, 2014.
- [6] G. Conibeer, “Third-generation photovoltaics,” *Mater. Today*, vol. 10, no. 11, pp. 42–50, 2007.
- [7] F. Odobel, Y. Pellegrin, E. A. Gibson, A. Hagfeldt, A. L. Smeigh, and L. Hammarström, “Recent advances and future directions to optimize the performances of p-type dye-sensitized solar cells,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 256, no. 21–22, pp. 2414–2423, 2012.
- [8] X. Xu, J. Cui, J. Han, J. Zhang, Y. Zhang, L. Luan, G. Alemu, Z. Wang, Y. Shen, D. Xiong, W. Chen, Z. Wei, S. Yang, B. Hu, Y. Cheng, and M. Wang, “Near field enhanced photocurrent generation in p-type dye-sensitized solar cells,” *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 3961, 2014.
- [9] NREL National Center for Photovoltaics, “Best Research-Cell Efficiencies,” *Research cell efficiency records*. 2016.
- [10] B. O’Regan and M. Gratzel, “A Low Cost, high-Efficiency solar cell based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ films,” *Nature*, vol. 353, 1991.

Chapitre I

Les semi-conducteurs de type p pour cellules photovoltaïques à colorant

I. Introduction

Le projet ANR POSITIF s'inscrit dans le cadre du Programme de Production Renouvelable et de Gestion de l'Electricité (PROGELEC) qui aide à promouvoir la recherche française dans le domaine des énergies renouvelables, du stockage et de la gestion de l'électricité. Le projet POSITIF (**P**-type **O**xide sen**S**ITization **F**or tandem dye-sensitized solar cells : DSSCs) a notamment pour objectif d'obtenir des semi-conducteurs de type p performants pour les photocathodes de cellules solaires à colorant de type p (p-DSSCs). Ce travail a été réalisé en collaboration avec le laboratoire CEISAM et le laboratoire IMN de l'université de Nantes qui nous ont fourni les colorants adaptés aux DSSCs de type p. Le montage de la plupart des cellules solaires de type p a été réalisé au laboratoire CEISAM.

Les DSSCs de type p (p-DSSCs), apparus dès 1999,[1] ont un mode de fonctionnement inverse de celui de la cellule de Grätzel classique (cellule à colorant de type n basée sur l'injection des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur) [2] [3]. Dans celles-ci, ce sont les trous qui sont injectés depuis le colorant photoexcité vers le semi-conducteur de type p. Les rendements des p-DSSCs sont faibles si on les compare à ceux obtenus dans le cas des n-DSSCs. Cependant, beaucoup de travaux de recherche se sont focalisés récemment sur les semi-conducteurs de type p dans l'objectif d'obtenir des photocathodes performantes et utilisables dans la cellule bijonction « tandem » [4] [5] ce qui permettrait d'accéder à des efficacités énergétiques élevées (Figure 1).

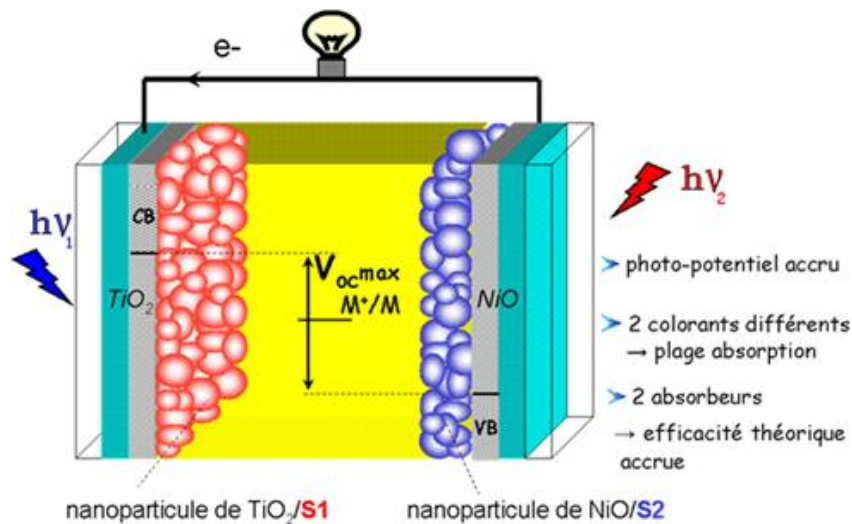


Figure 1 : Schéma représentatif du fonctionnement de la cellule DSSC tandem

La cellule tandem a apparue avec He et al. en 2000 [5]. Elle combine une photoanode constituée d'un semi-conducteur de type n (TiO_2 , ZnO ,...etc) sensibilisée par un colorant adéquat et une photocathode formée d'un semi-conducteur de type p (NiO , delafossite de cuivre,...etc) sensibilisé par un autre colorant approprié. Chaque colorant doit avoir une plage d'absorption adaptée au type du semi-conducteur et si possible complémentaire d'un point de vue spectral (Figure 1). Dans ce type de cellules, le potentiel de circuit ouvert n'est plus limité par le niveau d'énergie du médiateur rédox mais plutôt par l'écart entre la bande de conduction du semi-conducteur de type n et la bande de valence du semi-conducteur de type p. Les performances photovoltaïques (PV) de ces dispositifs peuvent atteindre théoriquement environ 43% tout en utilisant une technologie à bas coût [5].

La tension de circuit ouvert est définie comme la différence de potentiel, sous éclaircissement, entre le quasi-niveau de Fermi dans le semi-conducteur (proche de la bande de valence) et le potentiel imposé par l'électrolyte qui correspond au potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox (Figure 2).

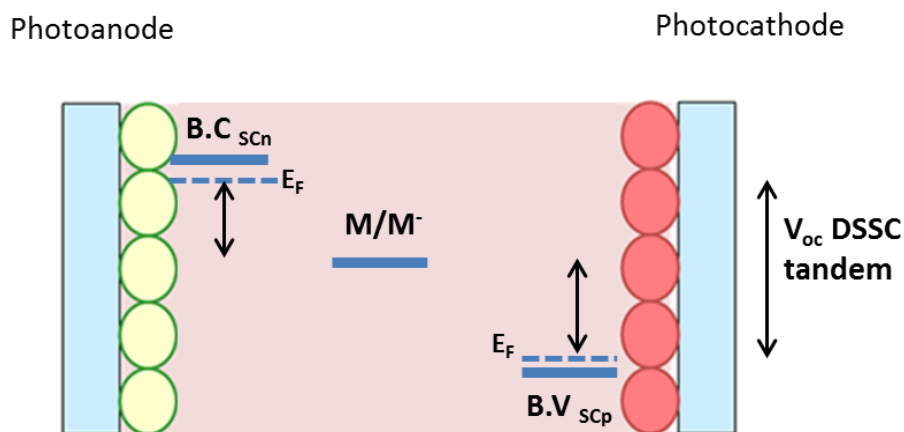


Figure 2 : Schéma représentatif du niveau de potentiel de circuit ouvert d'une cellule tandem
(M/M^- : médiateur rédox)

II. Cellules solaires à colorant de type p (p-DSSC)

1. Principe de fonctionnement des DSSCs de type p

La p-DSSC est composée d'une photocathode constituée d'un semi-conducteur de type p (typiquement NiO) déposé sur le verre conducteur (classiquement une couche conductrice transparente d'oxyde d'étain dopé au fluor, FTO) sensibilisé par un colorant, d'une contre-électrode (classiquement en platine) qui joue le rôle d'anode et d'un électrolyte organique contenant un couple redox qui sépare ces deux électrodes.

Les photons d'énergie suffisante sont absorbés du côté de la photocathode par le colorant. Celui-ci passe d'un état fondamental S à un état excité S^* par absorption d'un photon. Il y a ensuite injection du trou photogénéré vers le semi-conducteur p ($S^* \rightarrow S^+$). Le trou injecté diffuse alors à travers le semi-conducteur, et atteint le circuit externe puis la contre-électrode. En parallèle, le colorant est régénéré et retrouve donc son état fondamental S par la réduction du médiateur redox. A la contre-électrode, le trou participe à la régénération du médiateur redox. Le transfert du trou va, de cette manière, générer un courant ainsi qu'une tension électrique.[6][7][8]

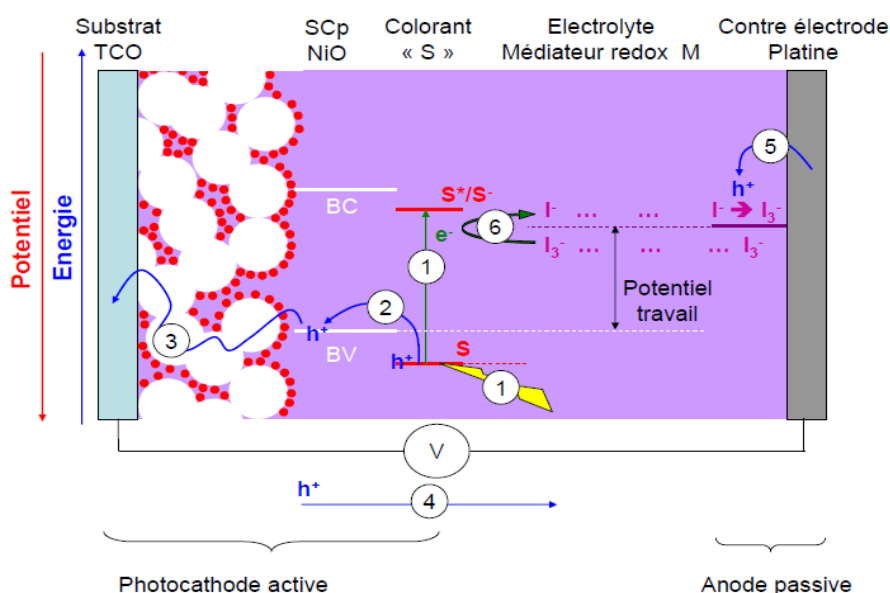


Figure 3 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à base d'un semi-conducteur de type p [9]

La Figure 3 décrit plus en détail les différentes étapes de fonctionnement d'une p-DSSC :

1- Le colorant est excité par absorption des photons : $S + h\nu \rightarrow S^*$ (1)

2- Le colorant injecte une lacune électronique dans la bande de valence du semi-conducteur si la HOMO du colorant se situe à une énergie inférieure au sommet de la bande de valence (BV) du semi-conducteur. Le colorant se réduit et passe à un état S^- :



3- Le trou est conduit dans la bande de valence du semi-conducteur et il est transféré au FTO : $(h^+) \text{NiO (surf)} \rightarrow (h^+) \text{FTO}$ (3)

4- Le trou est conduit dans un circuit externe jusqu'à arriver à la contre-électrode : $(h^+) \text{FTO} \rightarrow (h^+) \text{CE}$ (4)

5- Le médiateur rédox est oxydé par le trou à la contre-électrode. Dans le cas du couple iode/tri-iodure : $3\text{I}^- + (2h^+) \text{CE} \rightarrow \text{I}_3^-$ (5)

6- Le colorant est régénéré suite à l'oxydation de la navette rédox : $S^- + \frac{1}{2} \text{I}_3^- \rightarrow S + \frac{3}{2} \text{I}^-$ (6)

2. Facteurs limitant les rendements solaires des p-DSSCs

Des réactions parasites peuvent avoir lieu dans la cellule solaire à colorant de type p. Ces réactions influent énormément sur le photocourant débité par la cellule et limitent ainsi son rendement solaire. Odobel et al. [7] ont résumé ces réactions comme suit :

- Réaction de recombinaison de charges entre le trou injecté dans la bande de valence du semi-conducteur de type p et la forme réduite du colorant en créant une paire électron-trou à l'interface S.C/colorant. Ainsi le trou n'est pas transféré dans le circuit extérieur et le colorant retrouve son état fondamental. Cette réaction est très fréquente dans les p-DSSCs. En effet, l'injection du trou dans le semi-conducteur, qui ne nécessite que 0,2-2 picosecondes pour une couche de NiO sensibilisée par le colorant Coumarin 343 (C343), est toujours contrariée par la réaction de recombinaison du trou injecté avec le colorant qui se produit en 20 picosecondes [7].
- Réaction d'interception du trou par la forme réduite du médiateur rédox. Cette réaction conduit à l'apparition d'un courant inverse au photocourant.

La tension de circuit ouvert (V_{oc}) faible par rapport à celle de la DSSC de type n est aussi l'un des facteurs qui limite le développement de la DSSC de type p. Il est donc indispensable de bien choisir le semi-conducteur de type p et la navette rédox afin de rendre la différence entre le niveau de Fermi du S.C et le potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox la plus grande possible.

L'optimisation de la cellule solaire à colorant de type p nécessite l'intervention sur trois composants essentiels :

- Le semi-conducteur : Le choix du matériau et sa méthode de synthèse sont deux facteurs clés pour obtenir un S.C avec les critères requis dans les p-DSSCs.
- Le colorant adapté au semi-conducteur choisi afin de limiter au maximum la réaction de recombinaison des charges.
- Le médiateur rédox qui ne doit pas avoir un potentiel plus élevé que le niveau de Fermi du S.C pour améliorer la V_{oc} .

3. Efficacité énergétique des DSSCs de type p

Les principes de caractérisation des cellules solaires sont présentés en Annexe 1. Les premières cellules de type p ont été publiées par Lindquist et al. en 1999. Le rendement de conversion de ces cellules ne dépassait pas les 0,0076% avec une tension de circuit ouvert (V_{oc}) de 82,8 mV et un courant de court-circuit (J_{sc}) de $0,232 \text{ mA.cm}^{-2}$. [1]

En 2012, Powar et al. ont réalisé une cellule avec un rendement atteignant 1,3%. Cette cellule était basée sur une photocathode de NiO sensibilisée par le colorant PMI-6T-TPA (Figure 4) et une contre-électrode à base de platine. Pour la sensibilisation, le colorant était dissous dans le diméthyl-formamide (DMF). Un complexe de tris(1,2-diaminoéthane) de cobalt a été utilisé comme couple rédox. Cette cellule a permis d'obtenir une V_{oc} de 660 mV et un photocourant de $4,35 \text{ mA.cm}^{-2}$. [10]

En 2015, le même groupe a obtenu le meilleur record en date pour une p-DSSCs en utilisant toujours une couche poreuse d'oxyde de nickel sensibilisée pour la photocathode et une électrode en platine comme anode. Un complexe de Tris(acetylacetonato) de fer III/II a été utilisé comme navette rédox. le rendement obtenu était de 2,51% avec une V_{oc} de 645 mV et une J_{sc} de $7,65 \text{ mA.cm}^{-2}$ (Tableau 1) [11].

	Cellule de Lindquist (1999) [1]	Cellule de powar (2012) [10]	Cellule de Perera (2015) [11]
Semi-conducteur	Film de NiO obtenu par hydrolyse de l'acétate de nickel	Couche sérigraphiée de nanoparticules NiO (Inframmat)	Couche sérigraphiée de nanoparticules de NiO ($4.2\mu\text{m}$)
Contre-électrode	Platine	Platine	Platine
Navette rédox	I_3^-/I^-	Tris(1,2-diaminoéthane) de Cobalt	Tris(acetylacetonato) de fer III/II $[\text{Fe}(\text{acac})_3]^{0/1-}$
Colorant	Erythrosine	PMI-6T-TPA	PMI-6T-TPA
J_{sc} (mA/cm^2)	0,232	4,35	7,65
V_{oc} (mV)	82,8	660	645
Facteur de forme (F.F)	0,27	0,46	0,51
Rendement (%)	0,0076	1,30	2,51

Tableau 1: Évolution des performances photovoltaïques des p-DSSCs à base de NiO

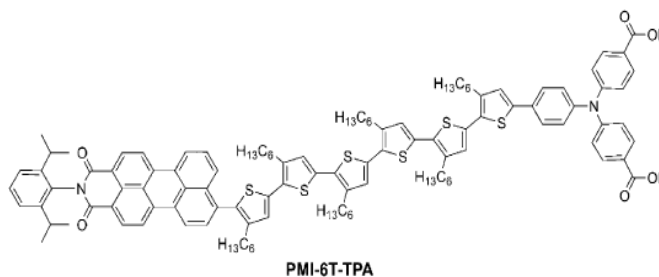


Figure 4 : Structures du colorant PMI-6T-TPA utilisé dans les références [10] et [11]

III. Semi-conducteurs de type p :

1. Théorie des bandes

Les semi-conducteurs (S.C) possèdent des caractéristiques électriques intermédiaires entre celles des métaux et celles des isolants. Dans les semi-conducteurs cristallins, les atomes sont disposés de manière organisée aux nœuds d'un réseau géométrique régulier avec un motif élémentaire qui se répète de façon périodique dans l'espace. D'un point de vue énergétique, ils sont caractérisés par des bandes caractéristiques dont deux sont essentielles pour comprendre leurs propriétés électroniques. La bande de valence correspond à l'ensemble des valeurs de l'énergie électronique qui sont autorisées lorsque la température est 0 K. Au-dessus se situe la bande de conduction séparée de la précédente par une bande interdite de largeur notée E_g .

Dans le cas des semi-conducteurs, E_g est suffisamment faible ($< \sim 5$ eV) pour que la bande de conduction puisse être partiellement remplie par excitation électrique, thermique ou sous irradiation (Figure 5). Une autre notion importante de la physique des semi-conducteurs est l'énergie du niveau de Fermi (E_F). À une température donnée, la statistique de Fermi donne une probabilité d'occupation d'un état d'énergie donnée. E_F correspond à une probabilité de présence de 0,5.

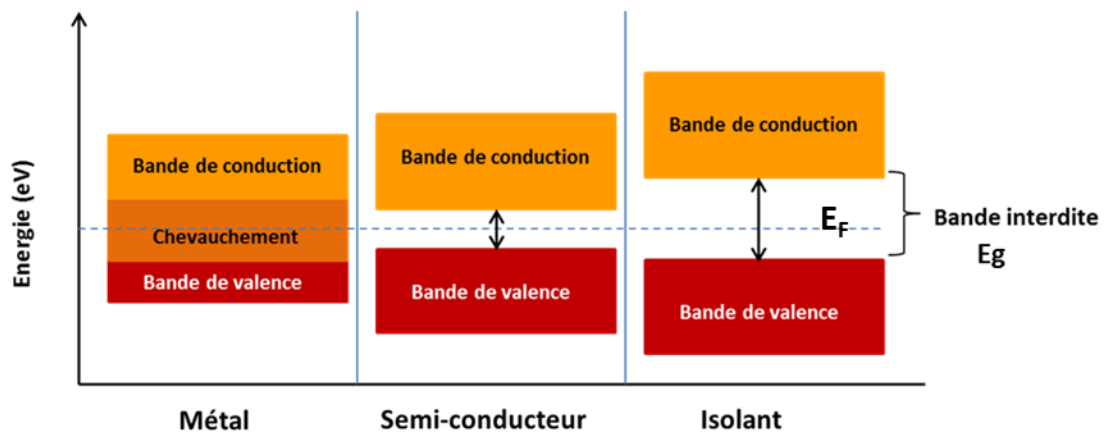


Figure 5 : Schéma représentant la théorie des bandes du métal, du semi-conducteur et de l'isolant

Un semi-conducteur peut être de type n ou p selon le type de porteurs de charge en excès. Dans un semi-conducteur de type p, un déficit d'électrons sur la bande de valence fait apparaître un état discret vide (des trous) juste au-dessus de la bande de valence. Une excitation thermique ou électrique permet aux électrons de valence d'occuper ces états vides. Dans un semi-conducteur de type n, des électrons excédentaires forment un état discret juste au-dessous de la bande de conduction et ils peuvent facilement passer vers la bande de conduction par agitation thermique ou excitation électrique (Figure 6).

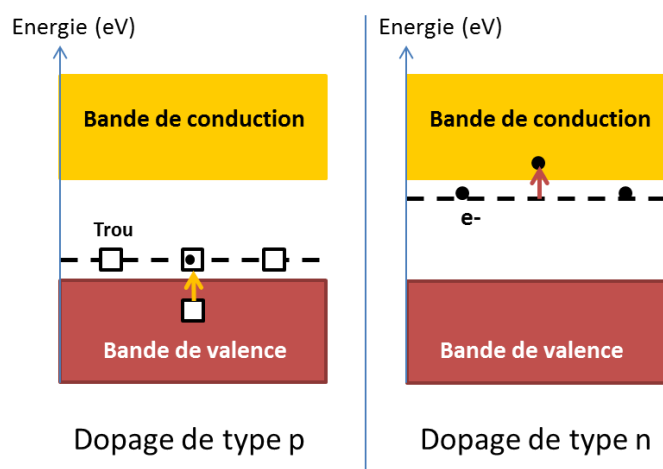


Figure 6 : Schéma représentant le dopage p et le dopage n dans un semi-conducteur

2. Cahier des charges du semi-conducteur de type p pour les p-DSSCs

Plusieurs semi-conducteurs de type n peuvent être utilisés dans les cellules solaires de type n tels que : TiO_2 , ZnO , WO_3 , Nb_2O_5 , SnO_2 etc ...[6] [8] D'un autre côté, les semi-conducteurs de type p utilisés dans les photocathodes pour les cellules solaires de type p sont très peu nombreux. Le semi-conducteur de type p doit collecter les trous provenant du pigment photosensible et les transporter jusqu'au FTO. Pour ce faire, il doit posséder plusieurs propriétés :

- Etre résistant à la photo corrosion,

- Être facile à synthétiser sous forme de nanoparticules ou de films poreux afin de pouvoir former un film de grande surface spécifique, ce qui permet d'adsorber une grande quantité de colorant,
- posséder une grande affinité aux groupements organiques afin d'assurer la chimisorption du colorant,
- avoir une grande largeur de bande interdite afin d'éviter le plus possible l'absorption des photons de la lumière visible et proche infra-rouge qui seront collectés par le colorant,
- être un bon transporteur de trous, c'est-à-dire, avoir une forte concentration en transporteurs de charge (N_a), afin d'éviter les réactions de recombinaison [8].

3. Quels semi-conducteurs pour les DSSCs de type p ?

Les semi-conducteurs les plus performants dans les DSSCs de type p sont ceux qui permettent une bonne conduction des trous, ce qui instaure un photocourant élevé, avec une bande de valence la plus profonde possible, ce qui permet d'atteindre des photopotentiels les plus importants (V_{oc} élevé). L'oxyde de nickel présente un fort potentiel comme photocathode dans les DSSCs de type p grâce à son large gap ($>3,6$ eV) et sa grande aptitude à la nanostructuration. Ce matériau est disponible sous forme de poudres nanostructurées et de film mésoporeux [12] [13]. Cependant, il n'est pas transparent et il absorbe les photons de la lumière visible. En effet, le NiO stœchiométrique a une couleur verte attribuée à des transitions d-d induites par la présence de Ni^{2+} en sites octaédriques. Le NiO non stœchiométrique est de couleur noire à cause des lacunes de nickel et d'un excès d'oxygène [14]. Cette couleur noire est due à la formation de Ni(III) qui donne la couleur noire au NiO non stœchiométrique. La couleur noire a été également expliquée dans certains cas par la présence de nickel métallique dans la couche d'oxyde de nickel [15].

Huang et al. [16] ont étudié les défaillances de l'oxyde de nickel comme photocathode dans les cellules solaires de type p. Il a montré que le faible facteur de forme (F.F) dans ce type de cellule est dû au problème de recombinaisons de charges entre le trou injecté dans NiO et la forme réduite du colorant. Un autre inconvénient du NiO est le positionnement de la bande de valence à 0,30V/ECS, ce qui est très proche du niveau du médiateur utilisé (I^-/I_3^- à

0,20V/ECS) [5], et donc limite théoriquement le potentiel de circuit ouvert V_{oc} de la cellule à 140 mV lorsque ce couple redox est utilisé.

Le Tableau 2 ci-dessous compare les propriétés de différents S.C de type p potentiellement intéressants pour une utilisation dans les DSSCs.

Semi-conducteur	E_g (eV)	Conductivité (S/cm)	Mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Potentiel de bande plate (V_{VB})	Transparence
NiO	3,55	0,140	0,53	0,33V/ECS	30-40%
Cu₂O [17][18]	2,0-2,2	--	16,60	-0,19 V/ECS	--
CuO [19]	0,6-1,7	--	0,01[20]	0,30 V/ECS [21]	--
CuAlO₂ [22]	3,50-3,90	1	10,40	0,44 V/ECS [23]	70%
CuGaO₂ [24]	3,40-3,70	0,063	0,23	0,49 V/ECS [25]	80%
CuCrO₂	2,95-3,30	0,860	--	0,60 V/ECS [26]	60% [27]
CuCrO₂ :Zn (5%) [28]	3,97	--	2,40	--	<30%
CuFeO₂ [29]	3,45	1,500	0,27	0,54 V/ECS [30]	80%

Tableau 2 : Caractéristiques des semi-conducteurs les plus utilisés dans les DSSCs de type-p

L'oxyde de nickel n'est pas le meilleur conducteur de trous et présente une faible mobilité si on le compare à l'oxyde cuivreux et à une autre famille de semi-conducteurs de type p, les delafossites de cuivre dont la formule chimique est CuMO_2 (avec M= B, Al, Ga, Fe, Cr...) [6] [7]. Aussi, les delafossites possèdent une meilleure transparence que le NiO avec un large gap donc elles absorbent peu de lumière dans le visible. L'oxyde cuivreux Cu_2O peut aussi être exploité dans les p-DSSCs. Il se caractérise par une mobilité de trous importante et une énergie de bande interdite (E_g) intéressante. L'oxyde cuivrique CuO possède un potentiel de bandes plates similaire à celui de NiO. Cependant, son énergie de bande interdite E_g ainsi que sa mobilité des trous sont faibles par rapport à celles des autres semi-conducteurs présentés dans le Tableau 2.

Le Tableau 3 présente les meilleurs rendements solaires des différents S.C de type p reportés dans la littérature. L'oxyde de nickel fournit l'efficacité énergétique optimale de la p-

DSSC. Le semi-conducteur le plus performant après l'oxyde de nickel est le CuCrO_2 avec une efficacité énergétique de 0,48% et la meilleure V_{oc} reportée, en date, qui est de 734 mV. En troisième position, nous trouvons l'oxyde cuivreux Cu_2O avec un rendement de 0,42% et une V_{oc} de 710 mV.

S.C-p	Colorant	Electrolyte	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	F.F	η (%)
NiO	PMI-6T-TPA	$[\text{Fe}(\text{acac})_3]^{0/1-}$	645	7,65	0,51	2,51
Cu_2O [31]	C343	I_3^-/I^-	710	1,30	0,46	0,42
CuO [32]	ZnPc2	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$	251	2,35	0,32	0,191
CuFeO_2 [33]	C343	I_3^-/I^-	365	0,071	0,39	0,010
CuGaO_2 [34]	P1	I_3^-/I^-	199	2,05	0,44	0,182
CuAlO_2 [35]	EosinY	PEG	500	1,06	0,52	0,27
CuCrO_2 [36]	PMI-6T-TPA	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$	734	1,23	0,53	0,48

Tableau 3 : Meilleures performances photovoltaïques des différents semi-conducteurs de type p

IV. Oxyde de nickel : le matériau actuellement le plus efficace pour les photocathodes de p-DSSCs

1. Structure et propriétés

a. L'oxyde de nickel :

L'oxyde de nickel a fait l'objet d'une activité de recherche significative ces dernières années vu ses propriétés optiques et électriques intéressantes découvertes depuis 1959 [37] ainsi que sa bonne stabilité thermique. La Figure 7 présente l'évolution du nombre de publications relatives au NiO dans le domaine du PV. Celle-ci a suivi une croissance

importante depuis 1993 pour atteindre plus que 550 publications pour la période 2011-2016. Ceci prouve le grand intérêt accordé récemment au NiO dans le domaine du PV.

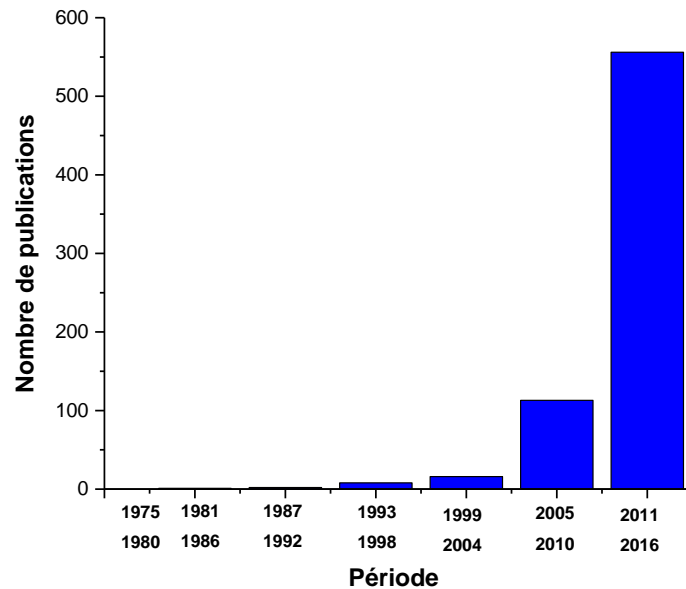


Figure 7 : Nombre de publications trouvées en recherchant "NiO Solar" sur le site Web of Science, en fonction de la période de 6 ans

L'oxyde de nickel existe dans la nature sous forme de bunsenite (minéral rare) mais il est facilement synthétisé à partir de composés de nickel. Il cristallise dans une structure CFC (cubique face centré) de type NaCl où le nickel et l'oxygène sont en sites octaédriques (Figure 8-a). Le paramètre de maille est de 0,417 nm. Le cristal NiO orienté selon (111) correspond à un empilement alterné de plans constitués uniquement d'anions d'une part et de cations d'autre part (Figure 8-b). La maille correspondant à la face (111) possède une symétrie hexagonale avec des paramètres : $a = b = 0,29475$ nm et $c = 0,72119$ nm. Les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et il y a deux autres atomes d'oxygène situés à l'intérieur du CFC. Les milieux des arêtes sont occupés par des atomes de nickel suivant la direction c et il y a deux autres atomes à l'intérieur du CFC.

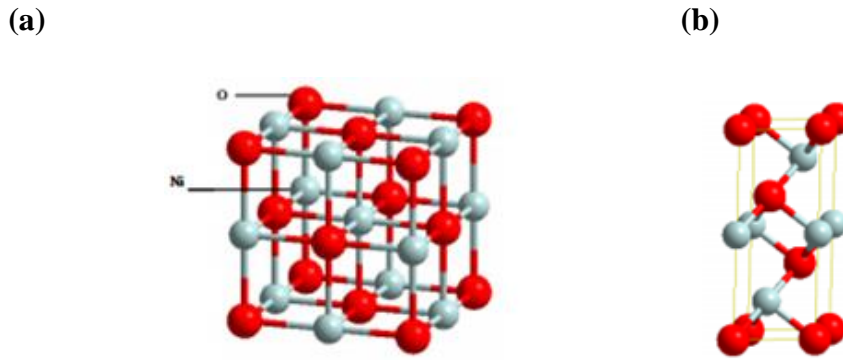


Figure 8 : (a) Structures CFC du NiO et (b) de la maille orientée selon (111) [38]

Rouge (O), gris (Ni)

L'oxyde de nickel est souvent obtenu par la pyrolyse des composés de nickel divalent comme $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ou NiCO_3 . Comme c'est le cas pour de nombreux oxydes de métaux divalents. Le produit obtenu est très fréquemment non-stœchiométrique (le rapport Ni/O est légèrement différent de 1).

L'oxyde de nickel est électrochrome, il change de propriétés optiques dans le visible quand un potentiel lui est appliqué. En effet, le NiO change du transparent au noir de manière rapide et réversible suite à l'extraction d'électrons (oxydation) et vice-versa. Ce changement de couleur provient de la présence de la valence mixte Ni(II)/Ni(III).

La Figure 9 présente la structure électronique de l'oxyde de nickel qui résulte de l'hybridation et d'un transfert de charge entre l'orbitale 3d de nickel et l'orbitale 2p de l'oxygène [39] [40] [41].

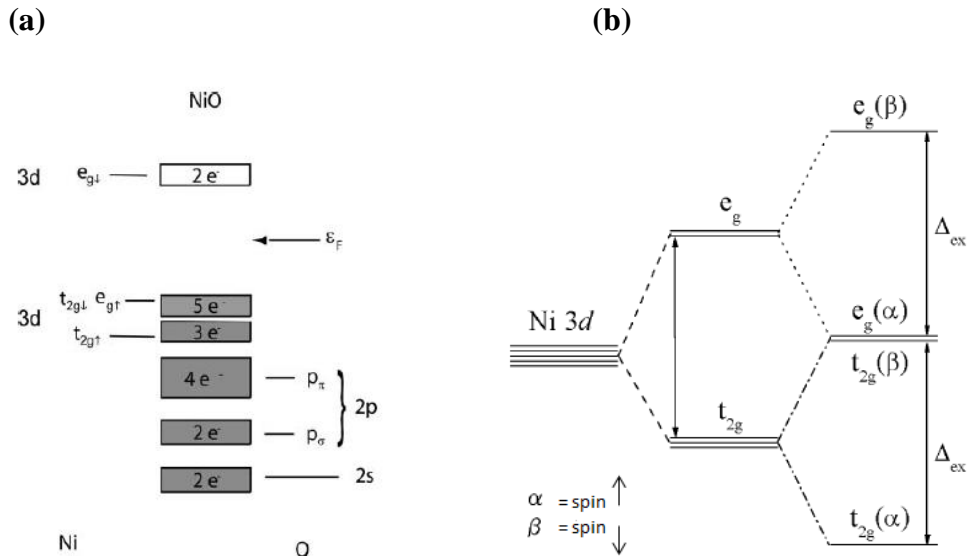


Figure 9 : (a) Structure électronique de NiO et (b) la structure de l'orbitale 3d de nickel

b. Les hydroxydes de nickel :

Les hydroxydes de nickel possèdent deux formes de degré d'oxydation +II : α -Ni(OH)₂ et le β -Ni(OH)₂. Ces deux hydroxydes sont des conducteurs ioniques et ont une couleur vert pâle. Les deux formes se distinguent par leur degré d'hydratation et par l'existence ou non d'espèces intercalées entre les feuillets. La distance séparant deux feuillets dans la forme α -Ni(OH)₂ est d'environ 0,76 nm alors que dans la forme β -Ni(OH)₂, elle est d'environ 0,46 nm [42] [41].

✓ La forme β -Ni(OH)₂ :

L'hydroxyde de nickel β est de type brucite Mg(OH)₂ [43]. Il s'agit d'un composé stœchiométrique stable constitué de feuillets parallèles d'ions OH⁻ et d'ions Ni²⁺. Il est constitué de plans compacts hexagonaux d'oxygènes avec une séquence d'empilement ABAB. Les atomes de nickel occupent les sites octaédriques entre les couches oxygène. Les atomes d'hydrogène ne résident pas au centre des sites tétraédriques mais sont fortement liés à un des quatre oxygènes qui entoure le site tétraédrique comme montré dans la Figure 10. Les paramètres du réseau hexagonal : $a = b = 0,317$ nm et $c = 0,46$ nm. L'empilement suivant la direction c alterne deux plans de OH et un plan de Ni.

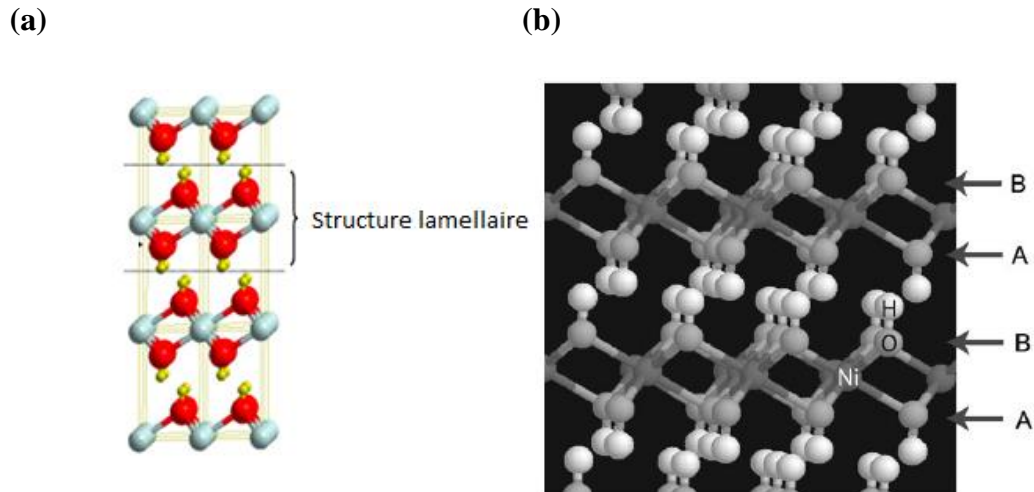


Figure 10 : (a) Structure du β -Ni(OH)₂ bien cristallisé [38] (b) Empilement ABAB [44]

Rouge (O), gris (Ni), jaune (H)

Faure et al. [45] ont étudié une structure moins bien cristallisée de β -Ni(OH)₂ nommée β_{bc} à cause de deux types de défauts cristallins (Figure 11) :

- Des défauts de déformation qui proviennent du glissement d'un feuillet Ni(OH)₂, ce qui crée deux séquences cubiques ABC : ABABABCACA...CACABCBC...BCABABAB...
- Des défauts de croissance qui proviennent de pivotement d'un feuillet Ni(OH)₂, il y aurait dans ce cas un seul block cfc : ABABABCBCB..CBCBABABAB... [46]

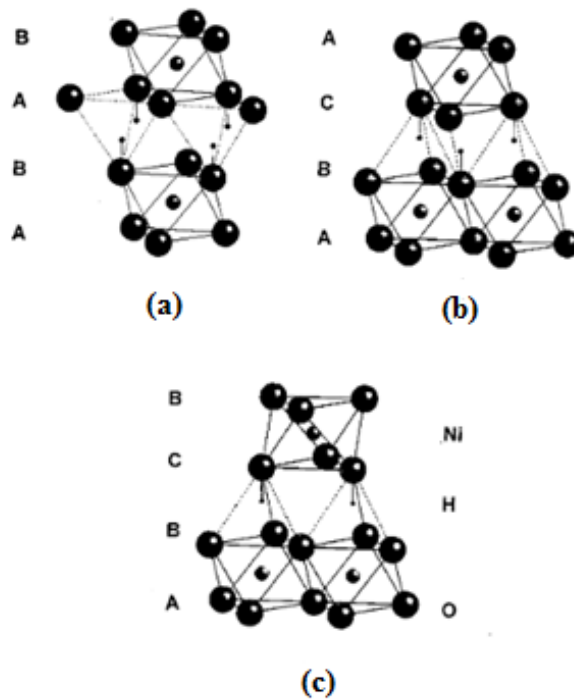


Figure 11 : Structure de β -Ni(OH)₂ (a) la forme bien cristallisée (ABABA) (b) la forme présentant des défauts de déformation (ABCA) et (c) la forme présentant des défauts de croissance (ABCB) [46]

La forme β_{bc} se caractérise par des pics de diffraction de rayons X plus larges que ceux de β -Ni(OH)₂ bien cristallisé. Les liaisons électrostatiques entre les atomes d'hydrogène et de nickel sont faibles dans la structure bien cristallisée mais elles deviennent importantes en présence de défauts. Ces nouvelles interactions se manifestent dans les spectres Raman de la phase β_{bc} par trois pics supplémentaires (à 3680 cm⁻¹, 3580 cm⁻¹ et 510 cm⁻¹) en plus de ceux identifiés pour une phase β : 3570 cm⁻¹ (νOH), 445 cm⁻¹ (νNiO) et 310 cm⁻¹ (ν-NiOH). Ces nouveaux pics correspondent à la présence de protons supplémentaires en cas de défauts [47].

✓ La forme α -Ni(OH)₂ :

L'hydroxyde α -Ni(OH)₂ est métastable et il présente une faible cristallinité. Il est constitué de couches de β -Ni(OH)₂ orientées parallèlement au plan cristallographique a et b et ayant une orientation aléatoire le long de l'axe c, intercalés par des molécules d'eau (Figure 12). Les feuillets de ce composé sont assez éloignés. Son degré d'hydratation varie entre $0,41 \leq x \leq 0,7$. Bien que contenant toujours des molécules d'eau, celles-ci sont omises dans la formule de ce composé [48]. Celui-ci se transforme rapidement en β -Ni(OH)₂ non hydraté dans une solution de KOH (1M) [49].

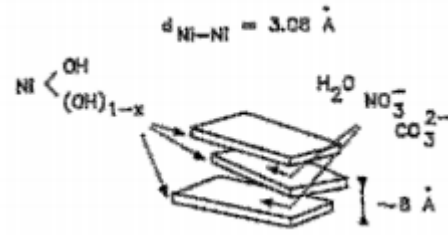


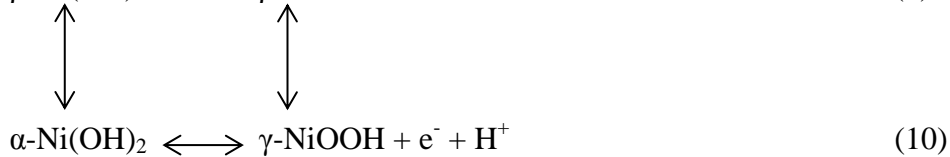
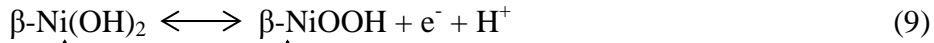
Figure 12 : Structure du α -Ni(OH)₂ [48]

c. Oxyhydroxide de nickel (NiOOH) :

L'oxydation de β -Ni(OH)₂ donne des oxyhydroxydes de type β -NiOOH selon la réaction suivante [49]:



Aussi l'oxydation de α -Ni(OH)₂ donne des oxyhydroxydes de type γ -NiOOH. Le schéma suivant récapitule la réaction de déshydratation des deux phases d'hydroxydes de nickel α et β comme proposé par Bode et al. en 1969 [50] :



2. Stabilité et effet de la température de recuit

Les diagrammes de Pourbaix [51] pour le nickel montrent les caractéristiques thermodynamiques des différents oxydes et hydroxydes de nickel. La Figure 13 présente la courbe potentiel-pH du système nickel –eau à 25°C.

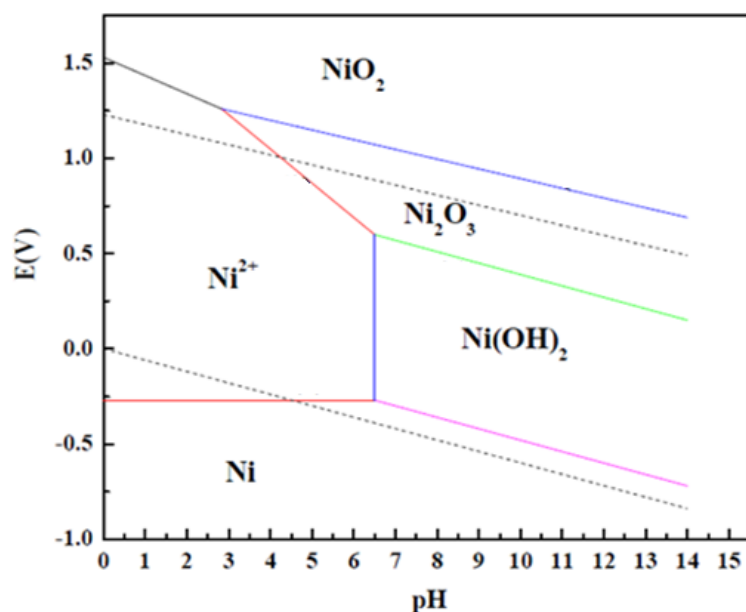


Figure 13 : Diagrammes potentiel -pH du système nickel-eau à 25°C $[\text{Ni(aq)}]_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ [51]

D'après la Figure 13, nous constatons que le pH basique favorise l'apparition des oxydes/hydroxydes de nickel. Des oxydes de nickel Ni_2O_3 et NiO_2 de degrés d'oxydation respectifs +III et +IV sont stables thermodynamiquement à température ambiante. Cependant, l'oxyde de nickel n'est pas présent dans le diagramme de Pourbaix à 25°C.

En effet, l'oxyde de nickel n'est pas stable à des températures inférieures à 200°C à cause de la stabilité du $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Ainsi, pour obtenir des films de NiO , les hydroxydes de nickel doivent subir un traitement thermique à des températures supérieures à 200°C [51].

Flynn et al. [52] ont étudié l'effet de la température de recuit (100-600°C) sur la morphologie de plaquettes de Ni(OH)_2 déposé à la tournette (spin coating). La transformation de Ni(OH)_2 en NiO a été constatée après un recuit à 250°C. Ils ont observé que la taille des cristallites augmentait de 9-15 nm entre 250°C et 400°C à 18-25 nm entre 500 et 600°C. Les pores s'élargissaient en passant d'une température de 350°C à 550°C puis le NiO perd sa structure poreuse à 600°C. Un changement de couleur a accompagné le changement de morphologie, du vert (couleur caractéristique de l'hydroxyde de nickel) au noir (couleur caractéristique du NiO non stœchiométrique). Le NiO de couleur noire devient gris clair en augmentant la température de recuit. Flynn et al. ont proposé la température de 450°C comme la température idéale pour avoir des plaquettes de NiO avec une grande surface spécifique et une meilleure mobilité des trous.

3. Méthodes de synthèse

L'oxyde binaire NiO peut être obtenu par différentes voies de synthèse en solution telles que la méthode hydrothermale [53] [54] [55] [56], la méthode de sol-gel [57] [58], la sérigraphie [11] [59] et l'électrodépôt cathodique ou anodique. Nous présentons brièvement quelques techniques largement utilisées pour obtenir des couches de NiO.

a. Méthode Sol-gel

La méthode sol-gel a été d'abord décrite par Boschloo et Hagfeldt en 2001 [57]. Cette méthode consiste en la préparation d'une solution colloïdale d'hydroxyde de nickel à partir de l'hydrolyse de l'acétate de nickel. Celle-ci est appliquée sur une plaque de verre conducteur FTO (Fluor-doped Tin Oxide) par la méthode de « Doctor Blading » [60] [61]. La méthode de Doctor Blading requiert un savoir-faire permettant d'obtenir un dépôt d'une épaisseur minimale de NiO. Pour ce faire, un substrat transparent et conducteur est utilisé avec deux bandes de scotch collées perpendiculairement aux électrodes. La solution visqueuse colloïdale est déposée en bord d'une lame de verre utilisée pour l'étaler sur la plaque de verre conducteur. Après séchage et une fois les bandes de scotchs enlevées, la couche est alors prête à subir un recuit thermique durant 30 minutes à 450°C sous air afin de favoriser l'adhésion de la couche de NiO en décomposant la matière organique utilisée pour la pâte.

b. Sérigraphie

La sérigraphie (Screen printing) est une technique d'imprimerie qui consiste à mélanger le matériau avec un diluant de viscosité convenable. La pâte obtenue est déposée sur l'écran qui jouera le rôle de pochoir et est étalée à l'aide d'une raclette. Après un recuit à haute température, on obtient des couches épaisses et bien délimitées. La sérigraphie est la méthode de préparation de couches de NiO qui a donné jusqu'à présent les meilleurs rendements en p-DSSCs. D'ailleurs, la cellule record actuelle à 2.51% a été obtenue en utilisant une photocathode à base de NiO sérigraphié [11].

c. Electrodépôt

La méthode d'électrodépôt présente l'avantage de pouvoir contrôler l'épaisseur, la masse et la structure du film en jouant sur plusieurs paramètres de dépôt tels que : la densité

de courant, le potentiel appliqué, la température, la composition de la solution et le temps de dépôt [62] .

L'électrodépôt de l'oxyde de nickel peut se faire en milieu aqueux ou en milieu anhydre. Il peut avoir lieu en appliquant un potentiel/courant cathodique ou un potentiel/courant anodique. En outre, l'électrodépôt permet d'obtenir des couches nanostructurées en utilisant des agents structurants ajoutés au bain de dépôt contrairement à beaucoup d'autres méthodes de synthèse. Nous dressons dans le paragraphe suivant les principaux protocoles expérimentaux de l'électrodépôt des hydroxydes et d'oxydes de nickel reportés dans la littérature.

4. Electrodépôt de films d'hydroxyde/oxyde de nickel

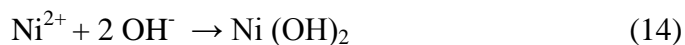
a. En milieux aqueux

✓ L'électrodépôt cathodique

En milieu aqueux, c'est l'hydroxyde de nickel qui est déposé sur l'électrode. L'oxyde de nickel est obtenu suite à un traitement thermique. Le principe du dépôt électrochimique cathodique de l'hydroxyde de nickel consiste en la génération des ions OH^- soit par la réduction de l'eau selon la réaction (11), soit par la réduction des ions nitrates [63] selon les réactions (12) et (13)



L'électrodépôt cathodique de l'hydroxyde de nickel nécessite la présence d'ions nickel(II) introduits dans le bain sous la forme de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, d'acétate de nickel $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, de sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de chlorure de nickel NiCl_2 , NH_4Cl [65] ou NiCl_2/O_2 [66]. La réaction de dépôt est la suivante (14):



D'autres précurseurs peuvent être utilisés pour générer les espèces OH^- tels que l'eau oxygénée [67] ou encore l'oxygène moléculaire [66] selon la réaction (15):



La formation cathodique de l'hydroxyde métallique $\text{Ni}(\text{OH})_2$ peut être expliquée par l'augmentation du pH à la surface de l'électrode [68]. Le transport des espèces Ni^{2+} vers la surface de l'électrode est contrôlé par la concentration de ces espèces en solution et par la température de dépôt alors que la formation des OH^- est contrôlée par la densité de courant échangée [49]. Le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ est le précurseur de nickel le plus utilisé dans l'électrodépôt de l'hydroxyde/oxyde de nickel et le plus cité dans la littérature. La méthode de l'électrodépôt nécessite le transport de plusieurs espèces à travers la couche d'hydroxyde de nickel (Figure 14). Les molécules d'eau et les ions NO_3^- doivent se déplacer vers l'intérieur de la couche et les espèces NO_2^- et OH^- doivent migrer vers le bain de dépôt. Les ions OH^- retrouvent les ions Ni^{2+} en solution et forment ainsi l'hydroxyde de nickel [49].

L'hydroxyde formé suite à l'électrodépôt en milieu aqueux est généralement le α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ car cet hydroxyde permet le transport des différentes espèces chimiques grâce aux larges espaces libres entre les feuillets contrairement à l'hydroxyde β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ qui a une structure plus compacte [49]. Etant donné que l'hydroxyde α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est métastable, la transformation complète de ce dernier en β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se fait en 30 heures dans une solution de KOH (1M) [49]. Un recuit thermique de la couche d'hydroxyde s'avère essentiel pour obtenir l'oxyde de nickel [60].

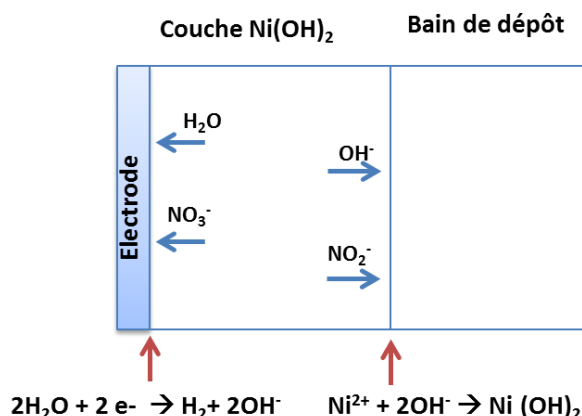


Figure 14 : Schéma de transport des espèces participant à l'électrodépôt de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [49]

Les ions Ni^{2+} en solution aqueuse forment plusieurs espèces solubles comme NiOH^+ , $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$. A des hautes concentrations en précurseur de nickel (plus que 0,1M), une molécule plus volumineuse $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ se forme à la surface de l'électrode [69] selon la réaction (16) :



Cette espèce est stable à une forte concentration en précurseur de nickel. Selon les conditions de dépôt, les espèces $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ peuvent réagir avec d'autres ions OH^- pour donner $\text{Ni}(\text{OH})_2$ selon la réaction (17):



Cette réaction améliore l'efficacité de dépôt d'hydroxyde de nickel. Il est aussi possible que les molécules de $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ migrent vers la solution en consommant les ions OH^- ce qui diminue la masse déposée à l'électrode par rapport à la masse théorique gouvernée par la loi de Faraday (18):

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right) \left(\frac{M}{z}\right) \quad (18)$$

avec m : la masse de la substance libérée à l'électrode en grammes

Q : la charge électrique totale passée à travers la substance

$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, la constante de Faraday

M : la masse molaire de la substance

z : le nombre d'électrons échangés lors de la réaction

M/z correspond à l'équivalent de la substance totale libérée.

Streinz et al. [69] ont montré qu'en diminuant la concentration du précurseur de nickel de 1M à 0,1 M, permet de diminuer notablement la concentration en $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ à la surface de l'électrode et d'améliorer le taux de dépôt par un facteur de 5.

L'effet de la température de dépôt sur la structure et la nature cristalline de la couche d'hydroxyde déposée par électrodépôt cathodique a été étudié par Li et al. [62]. Ils ont utilisé un bain aqueux de nitrate de nickel (0,1 M) pour réaliser des dépôts à -0,7V/ECS, à différentes températures : 20°C, 30°C, 40°C, 50°C et 65°C. A des basses températures c'est la

forme α -Ni(OH)₂ pure qui est obtenue alors qu'à 65°C il y a formation d'un mélange de α -Ni(OH)₂ et de β -Ni(OH)₂. La température de dépôt a également une influence sur la morphologie des films d'hydroxyde de nickel (Figure 15). A une température de 20°C, la structure des films est composée de fibres minuscules. En augmentant la température, ces fibres commencent à disparaître pour donner des agglomérats à 30°C. A des températures de 40°C et de 50°C, les fibres deviennent plus fines et plus fragiles qu'à 20°C et il y a apparition de fissures. A 65°C, les fissures disparaissent et la surface du film devient poreuse avec une microstructure en « nid d'abeille ».

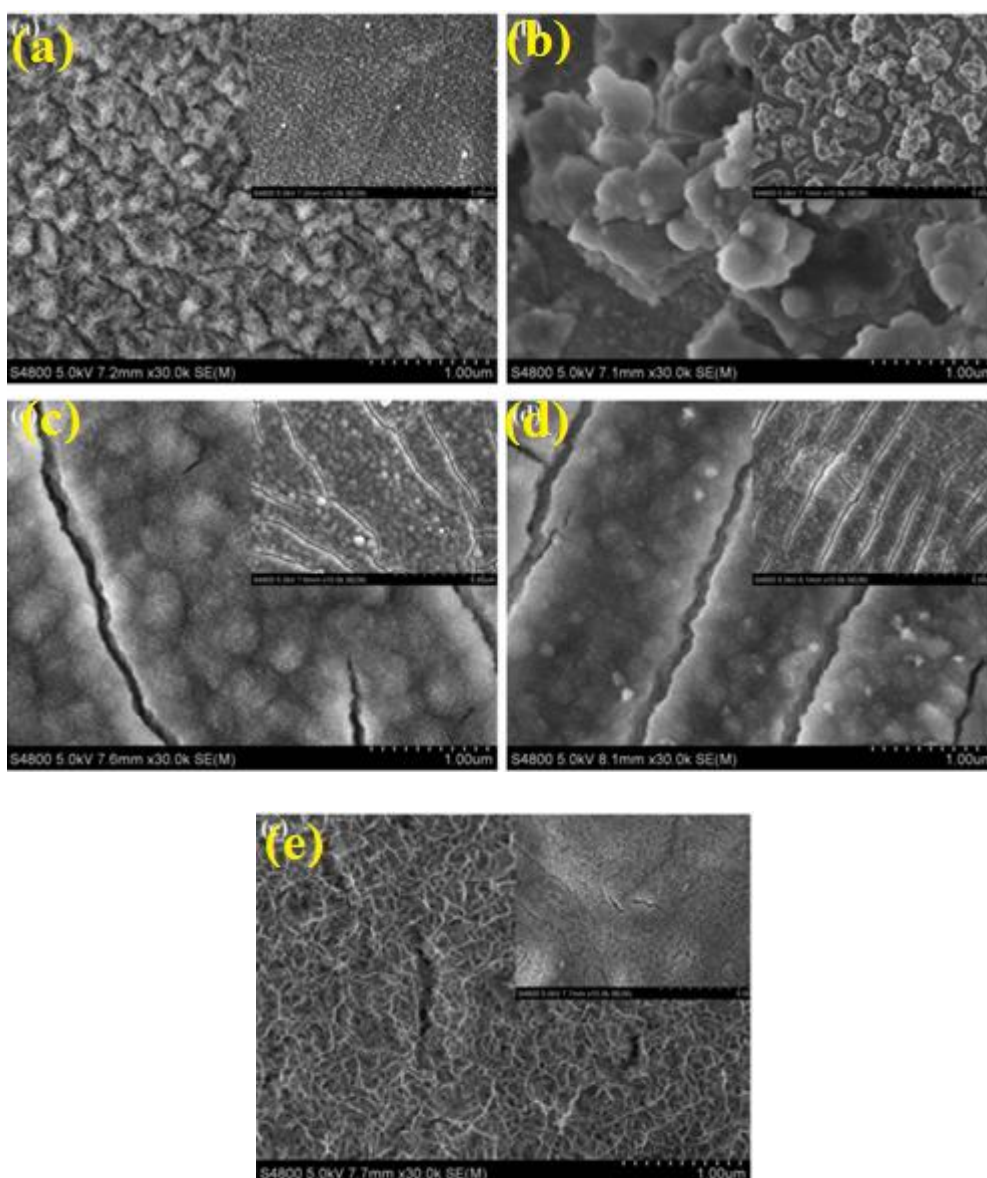
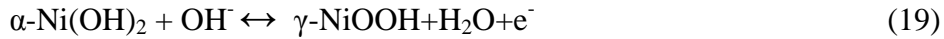


Figure 15 : Images MEB des couches Ni(OH)₂ déposées à -0.7V/ECS à différentes températures (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C et (e) 65°C [62]

La voltampérométrie cyclique (VC) des films d'hydroxydes obtenus (Figure 16) a permis d'identifier les espèces et les réactions mises en jeu lors d'un balayage de potentiels. Elle est réalisée dans une solution de KOH (1M) et dans une gamme de potentiel allant de -0.05 V à 0.8 V avec une vitesse de balayage de 20 mV.s⁻¹. La VC présente un pic d'oxydation et un pic de réduction pour les températures de dépôt 20°C, 30°C et 40°C qui correspondent à la réaction (19) :



A 50°C et à 65°C, un post pic anodique commence à apparaître et qui correspond à la transformation de la forme $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ en $\beta\text{-NiOOH}$.

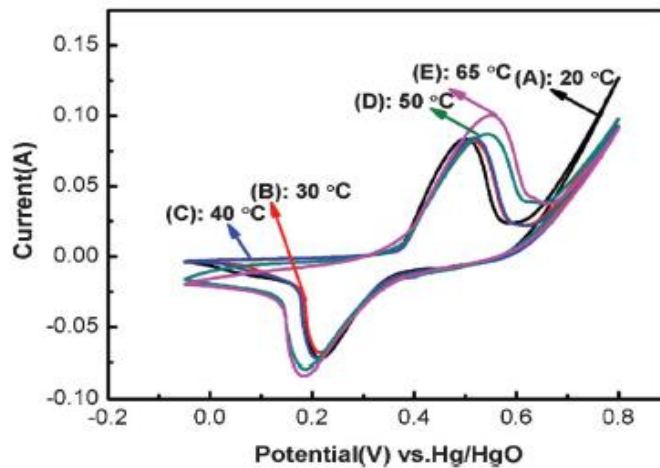


Figure 16 : Voltampérogrammes cycliques des films de Ni(OH)_2 déposés à -0.7V/ECS obtenus à différentes températures

Il en résulte donc le schéma suivant (Figure 17) [43] :

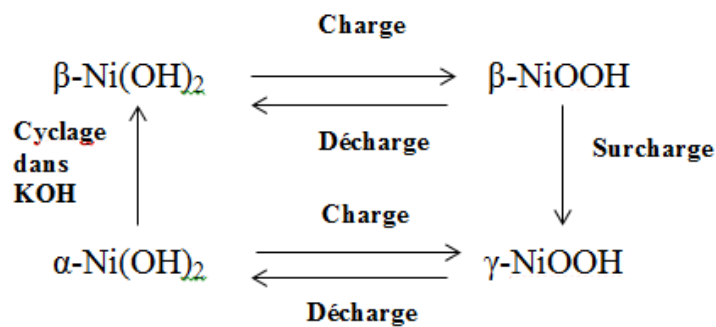
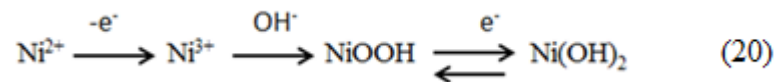


Figure 17 : Schéma des réactions de charge et de décharge de l'hydroxyde de nickel

Kim et al. [70] ont préparé des films de Ni(OH)_2 par chronopotentiométrie à partir d'une solution de nitrate de nickel $\text{Ni(NO}_3)_2$ de 0,1M à 0,5 M avec une densité de courant allant de -0,1 à -4 mA/cm^2 . Ils ont observé que la surface de Ni(OH)_2 passe d'une morphologie dense à une morphologie très poreuse en augmentant la densité de courant et en baissant la concentration de $\text{Ni(NO}_3)_2$. La morphologie des surfaces des films est ainsi contrôlée. La densité de courant maximale appliquée est de -4 mA/cm^2 car au-delà, un dégagement d'hydrogène a été observé. Les films d'oxyde de nickel sont obtenus après un recuit thermique des couches à l'air à différentes températures allant de 200 à 400°C pendant une heure.

✓ L'électrodépôt anodique

Le mécanisme réactionnel proposé dans la littérature de l'électrodépôt anodique est le suivant [71] :



En effet, les ions Ni^{2+} provenant de sulfate de nickel dissous dans le bain de dépôt subissent une oxydation suite à l'imposition d'un potentiel ou d'un courant anodique pour se transformer en ions Ni^{3+} , qui entrent en contact avec les OH^- du milieu aqueux pour donner l'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH). L'oxyde de nickel est obtenu suite à un traitement thermique.

Wu et al. [72] ont utilisé le sulfate de nickel comme précurseur de nickel pour déposer anodiquement le NiOOH à deux potentiels différents 0,9 V/ Ag/AgCl et 1,05 V/ Ag/AgCl. La morphologie obtenue était poreuse, constituée de nanopaillettes interconnectées (Figure 18). La taille des pores dépendait du potentiel appliqué lors de l'électrodépôt. Plus le potentiel était bas, plus les pores étaient grands. Un recuit thermique à 300°C pendant une heure sous air était nécessaire pour obtenir l'oxyde de nickel.

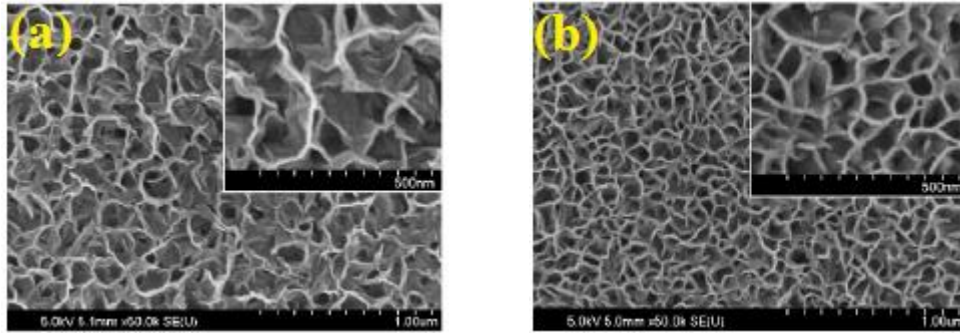
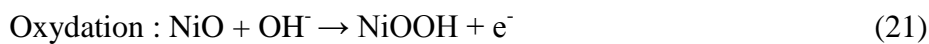


Figure 18 : Observation au MEB de la morphologie des films de NiO après calcination à 300°C pendant une heure

(a) Film déposé à 0,9V, (b) Film déposé à 1,05 V [72]

La méthode de chronopotentiométrie a été également utilisée en oxydation [71] [73] dans une solution aqueuse composée de 0,13M d'acétate de sodium, 0,13M de sulfate de nickel et 0,1 M de sulfate de sodium en appliquant un courant anodique constant pendant 60 minutes à température ambiante. La composition du bain retenue est celle de Tench and Warren (1983) [74].

Une caractérisation électrochimique des films de NiO [73] dans une solution de KOH 1M et pour une gamme de potentiels allant de -0,2 à 0,45 V/ Ag/AgCl fait apparaître un pic d'oxydation à 0,41 V/ Ag/AgCl et un pic de réduction à 0,32 V/ Ag/AgCl correspondant au couple rédox NiOOH/NiO, selon les réactions suivantes :



Le voltamérogramme fait apparaître également un courant capacitif entre 0 et 0,3 V/ Ag/AgCl. Cette capacité provient de la double couche électrique du film (Figure 19).

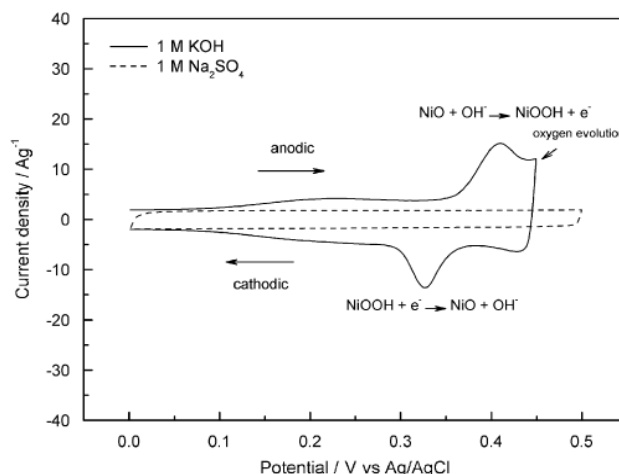


Figure 19 : Voltampérogramme du film déposé anodiquement dans une solution de KOH (1M) et de Na₂SO₄ (1M) avec une vitesse de balayage de 25 mV.s⁻¹[73]

✓ Dépôt en balayage de potentiel

En 1983, Tench et Warren [74] ont utilisé le balayage de potentiel pour faire des électrodépôts anodiques d'hydroxyde de nickel. Le bain de dépôt était composé de 0,13M d'acétate de sodium, 0,13M de sulfate de nickel et 0,1 M de sulfate de sodium. Un balayage de potentiel entre 0,3V et 1,1 V a été appliqué pour obtenir un film de Ni(OH₂)/NiO(OH).

En 1993, McMeeking et al. [75] se sont intéressés à la comparaison des réponses optiques des films de NiO obtenus par simple précipitation colloïdale et par électrodépôt anodique en balayage de potentiel. L'électrodépôt anodique a été réalisé sur un verre conducteur de type ITO dans une solution équimolaire de sulfate de nickel et d'hydroxyde d'ammonium (0,006 moles). Le temps de dépôt était de 30 minutes (18 cycles) et la gamme de potentiel pour le balayage était [-0,5 mV ; -1,5 V] avec une vitesse de balayage de 20 mV.s⁻¹. Les meilleurs résultats de transmittance ont été obtenus pour l'électrodépôt anodique en balayage de potentiels avec des valeurs de 0,82 et 0,22 pour l'état transparent et pour l'état coloré, respectivement.

L'équipe de Jagadale [76] a procédé en 2013 à un dépôt d'hydroxyde de nickel à balayage de potentiel allant de 0 à -1,2 V/ECS avec une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹. Le bain de dépôt était une solution aqueuse de nitrate de nickel (0,1M). Après le dépôt, les films étaient calcinés à 300°C pendant 90 minutes. La formation de films de NiO par balayage de potentiel peut être résumée en 3 étapes (Figure 20):

- Au début du dépôt, la nucléation commence à apparaître (a),
- Quand le nombre de cycles augmente, la taille des germes devient plus grande (b),
- La croissance continue pour donner des paillettes agglomérées et une structure poreuse (c).

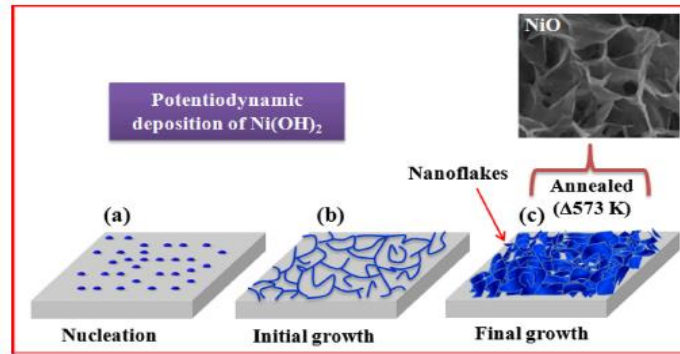


Figure 20 : Etapes de formation des films de NiO [76]

La Figure 21-a fait apparaître le pic cathodique correspondant à la réaction de réduction des ions nitrates responsables de la formation du film d'hydroxyde de nickel. La Figure 21-b montre la variation de l'épaisseur du film en fonction du nombre de cycles appliqués. Les films d'hydroxyde de nickel obtenus après 10, 20, 30 et 40 cycles ont une épaisseur de 0,02 ; 0,04 ; 0,06 et 0,05 mg.cm^{-2} , respectivement et la courbe passe par un maximum après 30 cycles.

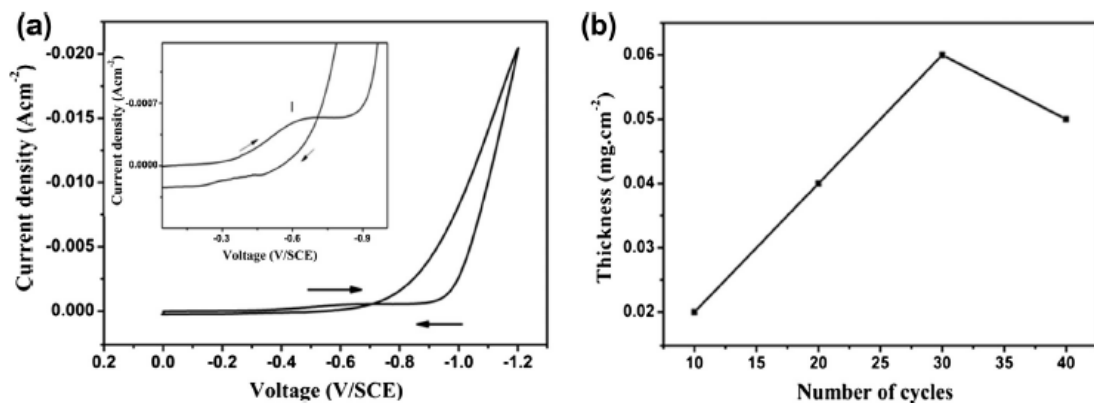


Figure 21 : (a) Courbe de dépôt du film d'hydroxyde de nickel avec une vitesse de balayage de 50 mV.s^{-1} (b) Variation de l'épaisseur du film en fonction du nombre de cycles [76]

b. Electrodépôt de NiO en milieu anhydre

Les solvants anhydres sont très peu utilisés pour déposer l'oxyde de nickel par voie électrochimique. Les travaux de recherche antérieurs montrent l'utilisation de deux milieux anhydres : le DMF (N, N- Diméthylformamide) et les liquides ioniques. Ces milieux pauvres en eau évitent la formation des hydroxydes et donnent directement l'oxyde de nickel sans passage par un intermédiaire hydroxyde qui doit être recuit.

Su et al. [77] ont étudié l'électrodépôt de NiO à température ambiante en milieu organique aprotique qui est le DMF. Leur bain de dépôt était composé de 0,02 M de NiCl_2 et de 0,2 M de LiClO_4 . Le précurseur NiCl_2 et l'électrolyte support LiClO_4 étaient préalablement déshydratés à 150°C sous vide. L'électrodépôt a été réalisé à un potentiel de 2 V à température ambiante et les films ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique (Figure 22) dans une solution de NaOH (0,5M). Lors du premier balayage anodique, un pic d'oxydation apparaît à 0,56 V/ECS et un pic de réduction à 0,14 V/ECS attribué au couple rédox Ni(II)/Ni(III). Au début de balayage anodique, le film a une couleur noire ensuite cette couleur change progressivement à partir de 0,36 V/ ECS pour donner la couleur marron à 0,8V/ ECS. A la fin du balayage cathodique, le film est transparent. En effet, le film NiO est instable dans un milieu NaOH et réagit facilement avec les OH^- de la solution pour donner l'oxyhydroxyde de nickel selon la réaction (22). Il a été montré que ces films ont des propriétés électrochromes intéressantes.

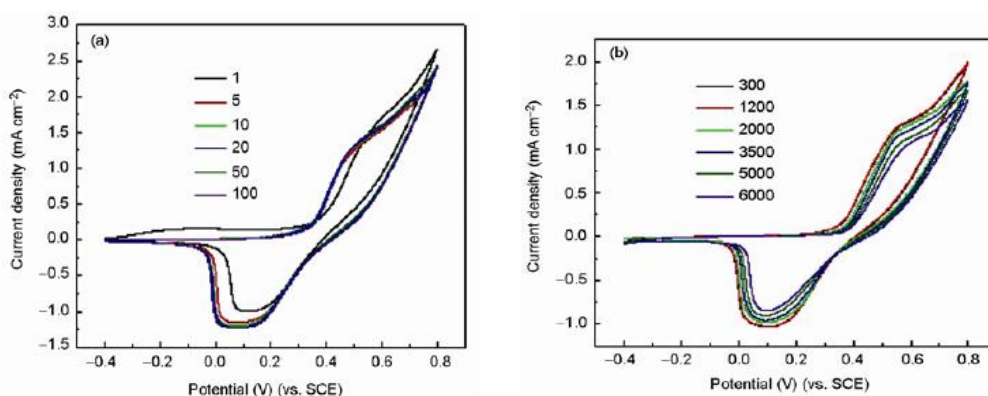


Figure 22 : Voltampérométrie cyclique d'un film de NiO déposé en milieu DMF dans une gamme de potentiel de -0,4 V/ ECS à 0,8 V/ ECS avec une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1}
(a) 1^{er}, 5, 10, 20, 50, 100 cycles (b) 300, 1200, 2000, 3500, 5000, 6000 cycles [77]

Cai et al. [67] ont utilisé un liquide ionique (DES) obtenu à partir de chlorure de choline et l'éthylène glycol selon la molarité 1(ChCl) : 2 (EG) agités à 80°C jusqu'à l'obtention d'un liquide homogène et transparent. Le bain de dépôt était composé du liquide ionique préparé contenant 0,3 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,1 M de KMnO_4 et 0,1 M de H_2O_2 . Les dépôts ont été réalisés sur des plaques verre/ITO à un potentiel constant (-1 V) et à différentes températures 70°C, 80°C et 90°C. Au MEB, le film de NiO déposé à 70°C était composé de granules uniformes séparés par des vides. En augmentant la température, les dépôts devenaient plus compacts, formés de nanoparticules de petite taille. Ceci a été attribué à la diminution de la viscosité du DES avec l'augmentation de température. Aussi, l'augmentation de la température accélère la nucléation au détriment de la croissance des germes.

Azaceta et al. [78] ont développé une nouvelle voie électrochimique pour déposer le NiO, sans passer par la formation d'hydroxyde, à partir de la réduction du PYR14NO_3 (nitrate de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium) dans un liquide ionique aprotique PYR14TFSI (1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis (trifluorométhanesulfonyl)). Ils ont utilisé le Ni(TFSI)_2 (50mM) comme source de Ni^{2+} et le PYR14NO_3 (100 mM) comme précurseur. Le PYR14NO_3 est synthétisé à partir d'une solution aqueuse d' AgNO_3 et de PYR14Cl . L'électrodépôt a été réalisé sur un substrat de verre/FTO à un potentiel de -1,9 V/Fc/Fc⁺. NiO a pu ainsi être déposé directement sous forme de structures colonnaires, sans passage par un intermédiaire hydroxyde et sans nécessité d'un recuit. La méthode a été utilisée pour la préparation d'hétérojonctions nanostructurées n-p ZnO/NiO. Celles-ci présentaient de bonnes caractéristiques de rectification électrique. Le même groupe a développé l'électrodépôt de couches minces de NiO dans un liquide ionique en utilisant l'oxygène moléculaire comme précurseur d'oxygène [79].

c. Electrodépôt en présence d'agents structurants

La morphologie des films dépend du choix du type de l'agent structurant ajouté au bain de dépôt et de la composition du solvant. Plusieurs « templates » ont été utilisés dans la littérature pour obtenir des structures poreuses d'oxyde de nickel. Parmi lesquels, nous citons :

✓ Les tensio-actifs

Tan et al. [80] ont utilisé le dodécyl sulfate de sodium (SDS), un surfactant anionique, seul et avec un cosurfactant non ionique comme « template » dans un bain de dépôt à base de

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Le SDS seul ajouté au bain de dépôt crée une interaction électrostatique à l'interface (S^-, I^+) formée par la tête polaire du surfactant et le cation métallique Ni^{2+} . L'application d'un potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode induit la formation d'empilements de couches avec un espace entre chaque deux couches correspondant à la longueur de la chaîne du surfactant (Figure 23). Le solvant utilisé dans le bain de dépôt est constitué d'un mélange d'eau et d'éthylène glycol.

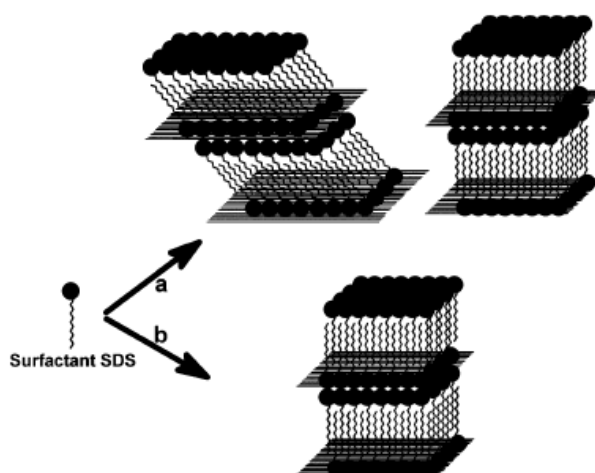


Figure 23 : Représentation de la configuration des templates

(a) Solvant : Solution aqueuse d'éthylène glycol (<20% en masse)

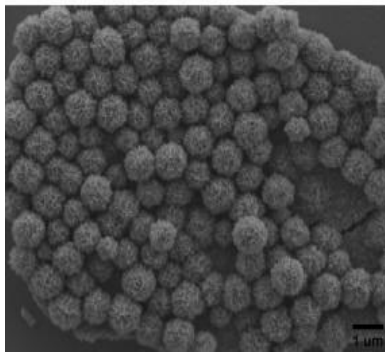
(b) Solvant : solution aqueuse d'éthylène glycol ($\geq 20\%$ en masse) [80]

La DRX des films de d'hydroxydes de nickel obtenus montre la présence d'un couple de phases lamellaires : une avec $d_{001} = 37,4 \text{ \AA}$ et l'autre avec $d_{001} = 28,5 \text{ \AA}$, ce qui confirme la présence de deux orientations géométriques différentes de SDS-Ni^{2+} . Afin de favoriser le développement d'une seule orientation, l'éthylène glycol doit être $\geq 20\%$ en masse. La morphologie de la surface des films varie en fonction du potentiel de dépôt. En effet, en utilisant l'éthylène glycol à 20% en masse dans le solvant, à un potentiel de dépôt de $-0,5 \text{ V / Ag/AgCl}$, le film de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a une morphologie spongieuse et plate alors qu'à un potentiel plus bas de $-0,7 \text{ V / Ag/AgCl}$, le film devient rugueux. Ainsi, la variation du potentiel fait changer la vitesse de polymérisation mais pas la géométrie des films.

En ajoutant un cosurfactant non ionique tribloc P123 à 0,4% en masse au bain de dépôt contenant 1,5 % en masse de SDS et 20% en masse en éthylène glycol. La morphologie

obtenue cette fois-ci est hexagonale bidimensionnelle (Figure 24). Cette structure dépend de la température du bain de dépôt qui doit se situer aux alentours de 70°C et de la composition du solvant ($\geq 20\%$ en masse en éthylène glycol). La DRX du film de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ fait apparaître trois pics importants correspondant aux paramètres d'une maille hexagonale (a,b,c).

(a)



(b)

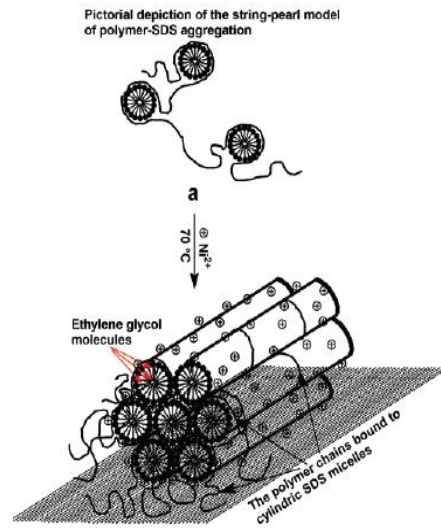


Figure 24 : (a) Observation au MEB du film de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtenu dans un bain contenant 1,5 % en masse de SDS, 20% en masse en éthylène glycol et 0,4% en masse de P123 (b)Modèle de la structure hexagonale de ce film [80]

✓ Cristaux lyotropiques

Li et al [81] [82] ont obtenu des films de NiO nanostructurés à partir de nitrate de nickel dissous dans un liquide lyotropique. Ce liquide lyotropique, qui joue le rôle d'agent structurant hexagonal, est synthétisé à partir d'un mélange de 50% en masse d'un surfactant non ionique et de 50% en masse d'une solution aqueuse de nitrate de nickel (1,8M) et de nitrate de sodium (0,075M). L'hydroxyde de nickel est déposé à un potentiel de -0,7 V/ECS et à une température de 40°C. Les films d'hydroxyde subissent une calcination à différentes températures : 200°C, 250°C, 300°C et 350°C pendant une heure et demi afin d'obtenir des films de NiO . Après un recuit à 200°C, l'hydroxyde est encore présent mais à partir d'une température de 250°C, l'hydroxyde disparaît et de nouveaux pics commencent à apparaître en DRX à des angles plus élevés qui caractérisent l'oxyde de nickel. En augmentant la température, les pics deviennent plus importants ce qui prouve que l'oxyde de nickel devient

plus cristallin. Les images du MET du film de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ font apparaître des pores cylindriques bien organisés selon une maille hexagonale. Après recuit, l'image MET montre une structure organisée poreuse de NiO avec une grande surface spécifique.

✓ Sphères de polystyrènes

Jow et al. [83] ont préparé des couches poreuses de NiO grâce à des sphères de polystyrènes de 200 nm de diamètre. Le dépôt des sphères se fait en appliquant une différence de potentiel de 60V entre le substrat et la contre-électrode pendant 30 secondes dans une suspension de polystyrène (16 mg, 2,5% en masse). La distance entre le substrat et la contre-électrode doit être de 1 cm. Le substrat doit sécher pendant 24 heures à l'air à température ambiante. Par la suite, l'électrodépôt d'oxyde de nickel a été réalisé sur le substrat revêtu de sphères de polystyrènes en appliquant un potentiel anodique de 1,1 V/ Ag/AgCl à température ambiante. Le bain de dépôt était composé d'une solution d'acétate de sodium (0,13 M), de sulfate de nickel (0,13M), de sulfate de sodium (0,1M). La couche obtenue a ensuite été immergée dans une solution de toluène pendant 10 minutes afin d'éliminer les sphères de polystyrène (Figure 25), puis calcinée à 300°C à l'air pendant une heure.

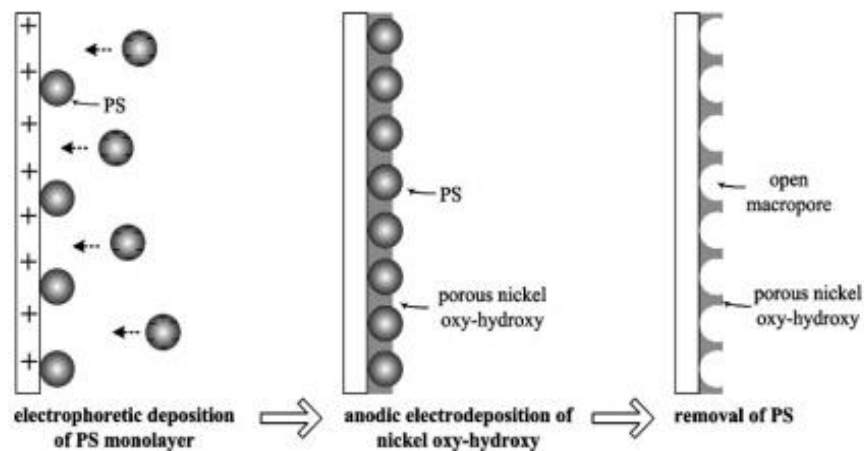


Figure 25 : Schéma de la formation du film de NiO en utilisant des sphères de polystyrène comme agent structurant [83]

La Figure 26 présente la morphologie du film de NiO après calcination. Le film est poreux et nanostructuré formé de NiO lamellaire et composé de macropores de 200 nm de diamètre.

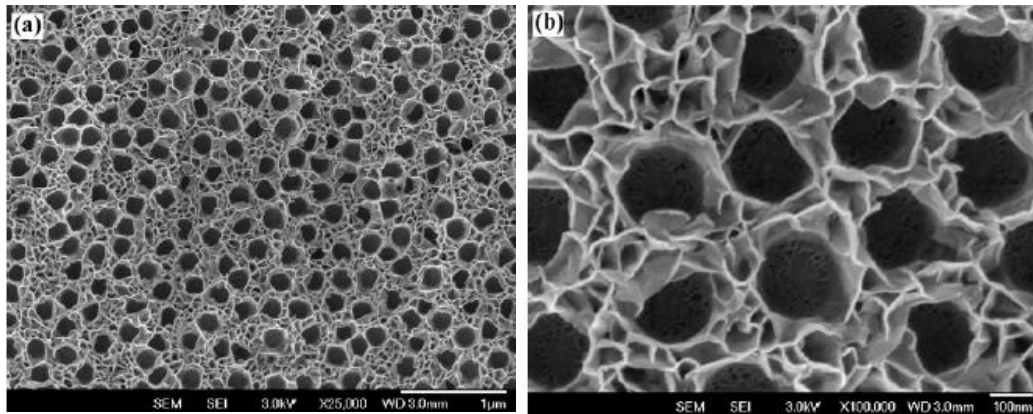


Figure 26 : Observation au MEB du film de NiO obtenu en utilisant des sphères de polystyrène comme agent structurant [83]

Yuan et al. [84] ont également utilisé des sphères de polystyrènes de 500 nm de diamètre dispersées dans de l'eau déionisée pour obtenir une suspension de concentration 2,5% en masse. Après avoir attendu une minute pour obtenir une bonne dispersion de la suspension, le substrat est immergé petit à petit dans de l'eau déionisée. Quand la suspension entre en contact avec l'eau, une monocouche de sphères de polystyrène est observée dans l'eau et à la surface du substrat verre/ITO. Trois gouttes d'une solution de dodécylsulfate (SDS 2% en masse) sont ajoutées à l'eau afin de maintenir les sphères à la surface. Après transfert sur le substrat, la couche était chauffée à 110°C pendant 5 minutes afin de bien fixer la monocouche de polystyrène sur le substrat. L'électrodépôt de NiO était réalisé à courant constant de 0,5 mA/cm², pendant 300 s et à 25°C. Le bain de dépôt était composé d'une solution aqueuse de Ni(NO₃)₂ (0,9M) et de NaNO₃ (0,075M). Le substrat était ensuite immergé dans du toluène pendant 24 heures afin d'enlever l'agent structurant, séché à 85°C et enfin calciné à 300°C sous une atmosphère d'argon pendant 1.5 heures.

Braun et al. [85] ont obtenu un excellent contrôle de la porosité et de la morphologie de films de Ni et NiO/NiOOH par la méthode d'opale inverse en utilisant comme « template » des sphères de polystyrène de 1.8μm de diamètre. La Figure 27 illustre les différentes étapes de leur protocole de dépôt de l'oxyde de nickel :

- Préparation de l'agent structurant (sphères de polystyrène de 1,8 μm de diamètre),
- Electrodépôt du nickel métallique,

- L'agent structurant est enlevé pour obtenir une structure opale inverse de nickel métallique,
- Electropolishing pour augmenter la porosité du nickel,
- Electrodepôt de l'oxyde de nickel.

L'oxyde de nickel est ainsi déposé sur du nickel métallique, ce qui assure une meilleure adhérence du film et une bonne collecte de charges pour l'application visée dans les batteries.

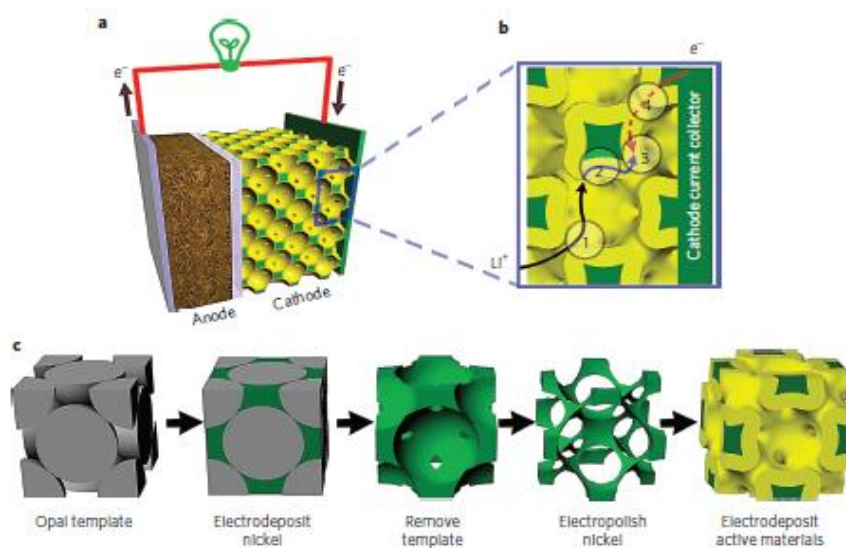


Figure 27 : Schéma de la formation du film de NiO par la méthode d'opale inverse en utilisant des sphères de polystyrène comme agent structurant [85]

✓ Bulles d'hydrogène

Liang et al. [65] ont préparé un film Ni/NiO poreux composé de nanoparticules de nickel couvertes de nanopaillettes de NiO dans une structure tridimensionnelle. Cette structure a été obtenue en associant un électrodépôt cathodique de nickel métallique qui permet d'obtenir un film 3D de nanoparticules à une méthode de dépôt chimique pour préparer le film 3D Ni/NiO. Le bain d'électrodépôt était une solution de NiCl_2 (0,1M) et de NH_4Cl (2M). Une feuille de nickel était utilisée comme substrat sur lequel était réalisé l'électrodépôt pendant 50 secondes à un courant constant de $2,5 \text{ A.cm}^{-2}$. Des bulles d'hydrogène étaient générées durant l'électrodépôt afin d'obtenir un film 3D de nanoparticules de nickel. Cet électrodépôt était suivi d'un dépôt de NiO à partir d'un bain de

dépôt chimique composé de 100 mL d'une solution de sulfate de nickel (1M) et de persulfate de potassium (0,25M) à laquelle était ajoutée 20 mL d'une solution aqueuse d'ammonium (25-28%). Le substrat de nickel était immergé dans ce bain pendant 15 minutes à 25°C afin d'obtenir un film Ni/NiO 3D poreux. Le film était ensuite calciné à 350°C pendant 1.5 heures sous une atmosphère d'argon. Le film 3D de nickel se présentant sous une forme dendritique est formé d'un réseau poreux de nanoparticules de nickel. La taille des pores était de 3-10 μm , l'épaisseur du film était de 30 μm et le diamètre des nanoparticules de nickel variait de 200 à 500 nm (Figure 28-a). Après son immersion dans le bain de dépôt chimique, le réseau de nanoparticules de nickel était couvert de nanopaillettes de NiO qui donnaient au film un aspect rugueux (Figure 28-b).

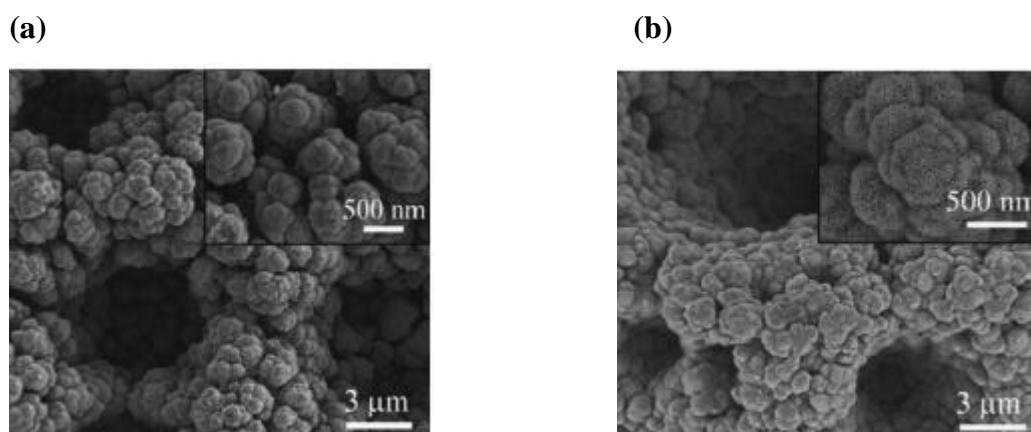


Figure 28 : Observations au MEB (a) du film 3D de nickel et (b) du film 3D Ni/NiO [65]

5. Synthèse d'hybrides organique/inorganique

Les hybrides organique/inorganique ou les films composites ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs car ils permettent de profiter des avantages de deux composants qui, quand ils sont combinés, améliorent la conductivité et la thermostabilité du matériau.

Peng et al. [86] ont déposé le NiO et la polyaniline (PAni) dans une solution de NiSO_4 (0,2M) et d'aniline (0,005M) à un pH de 7.3, en utilisant la voltampérométrie cyclique dans une gamme de potentiel de -0,3V/ECS à 1,2 V/ECS avec une vitesse de balayage de 50 mV/s pendant 25 cycles. L'observation au MEB de ce film NiO-PAni montrait une morphologie lisse composée d'agrégats de nanoparticules. Les nanoparticules de NiO n'étaient pas distinguables par rapport aux particules de PAni, ce qui prouve que les nanoparticules de NiO

étaient bien dispersées dans le réseau polymère. Cette bonne dispersion a facilité le transfert d'électrons dans le couple rédox Ni(II)/Ni(III) et a contribué à une bonne stabilité de l'oxyde de nickel dans le matériau composite. La voltampérométrie cyclique du film NiO-PAni dans une solution de NaOH (0,1M) montrait un pic anodique et un pic cathodique associés au couple rédox Ni(II)/Ni(III) similaires aux pics obtenus pour un film de NiO sans PAni.

Sonavane et al. [87] ont préparé des films de NiO électrochromes par électrodépôt cathodique dans un bain aqueux de chlorure de nickel (0,5 M) et de KCl (0,1M). Le nickel dans bain d'électrodépôt était complexé par l'EDTA et le pH était ajusté à 8 par ajout d'une solution de KOH. L'électrodépôt était réalisé sur un substrat de FTO à la température ambiante, sous des conditions potentiostatiques et à différents temps de dépôt : 20 min, 30 min, 40 min et 50 min. Les films de NiO étaient obtenus directement sans un traitement thermique. Le film obtenu après 20 minutes de dépôt présentait une morphologie poreuse et possédait des propriétés électrochromes et électrochimiques intéressantes. Le film de NiO obtenu après 30 minutes de d'électrodépôt était plus compact. A partir de 40 minutes de dépôt, les auteurs ont observé la présence de fissures dans le film.

6. Applications de l'oxyde de nickel

Les oxydes et les hydroxydes de nickel ont été abondamment étudiés en lien avec diverses applications, notamment pour les batteries, les supercondensateurs, les dispositifs électrochromes et des cellules solaires.

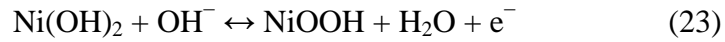
a. Batteries

L'hydroxyde de nickel est très utilisé comme électrode dans les batteries alcalines telles que les batteries nickel-fer (Ni-Fe), nickel-cadmium (Ni-Cd), nickel-hydrure métallique (Ni-MH), nickel-zinc (Ni-Zn) [62].

En 1902, l'inventeur américain Thomas Edison a fabriqué la fameuse batterie utilisant des électrodes fer-nickel immergées dans une solution alcaline. Par la suite, plusieurs travaux ont été menés en se basant sur le principe d'Edison sur ce type de batteries. Hongjie Dai et son équipe [88] ont par exemple développé une nouvelle batterie Ni-Fe en incorporant du graphène et des nanotubes de carbone dans les électrodes.

La batterie nickel- hydrure métallique a attiré beaucoup d'attention vu sa longue durée de vie ainsi que son énergie spécifique et sa puissance spécifique élevées [89]. Cet

accumulateur électrique rechargeable utilise l'oxyhydroxyde de nickel comme électrode positive, ses performances sont souvent liées à l'efficacité de cette électrode. Elle est donc gouvernée par la réaction d'oxydation de l'hydroxyde de nickel et la réaction de réduction de l'oxyhydroxyde de nickel :



Les oxydes de nickel sont également utilisés comme anode dans les batteries au lithium qui sont omniprésentes de nos jours dans beaucoup d'appareils électriques et électroniques [90].

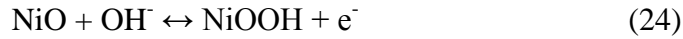
b. Supercondensateurs

Les supercondensateurs électrochimiques sont devenus des composants importants pour le stockage d'énergie. Leur densité de puissance et leur densité d'énergie sont intermédiaires entre les batteries et les condensateurs. L'oxyde de nickel est considéré comme un matériau supercapacitif prometteur notamment dans le cas des films poreux de NiO qui donnent une meilleure capacité grâce à la surface spécifique importante. L'électrodépôt anodique réalisé par Wang et Wu [91] en présence d'un tensio-actif a permis d'obtenir des films de NiO de capacité spécifique allant jusqu'à 1110 F.g⁻¹. Fu et al [92] ont montré que la forme α -Ni(OH)₂ préparée par électrodépôt à partir d'un bain aqueux de Ni(NO₃)₂ possède des performances électrochimiques excellentes ainsi qu'une valeur de capacité spécifique très élevée, ce qui permet de l'utiliser dans les supercondensateurs.

c. Matériaux électrochromes

Les matériaux électrochromes ont la propriété de changer réversiblement de couleur et d'adapter leur réponse optique sous l'effet d'une stimulation électrique. L'oxyde de nickel possède des propriétés électrochromes importantes notamment quand il est poreux.

Des travaux d'électrodépôt des films de NiO [84] utilisant comme « template » des sphères de polystyrène ont montré l'efficacité de coloration élevée de ces films nanostructurés (41 cm². C⁻¹) à 550 nm ainsi qu'une vitesse de commutation rapide entre l'état coloré (3s) et l'état transparent (5s). Aussi, la surface spécifique élevée des films permet d'avoir un contraste de couleur important. L'état coloré correspond à l'oxydation du film et l'état transparent est dû à sa réduction selon les deux réactions d'oxydo-réduction possibles suivantes [67] [71]:



D'autres travaux d'électrodépôt de films de NiO [93] ont été réalisés en milieu organique (DMF) sans agents structurants et ont permis d'obtenir des films composés de grains de NiO nano-cristallins (2-7 nm de taille) de 50 nm d'épaisseur après 60 s de dépôt et ayant des propriétés électrochromes intéressantes avec la même vitesse de commutation que citée ci-dessus, une efficacité de coloration de $52,34 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ à 550 nm et une réversibilité électrochrome de 92,5% même après 6000 cycles de balayage.

d. Cellules photovoltaïques organiques et à pérovskites hybrides

Le NiO est utilisé comme photocathode dans les DSSCs de type p (Voir section I) mais aussi comme anode sous forme de couche intermédiaire dans les cellules photovoltaïques organiques de type BHJ (Bulk heterojunction) [94]. Cette couche intermédiaire, qui a été obtenue à partir d'un électrodépôt cathodique dans un liquide ionique aprotique suivi d'un traitement thermique et d'un traitement UVO, a montré une performance électrique supérieure à celle de cellules utilisant le PEDOT : PSS et a permis d'augmenter la tension de circuit ouvert jusqu'à 630 mV au lieu de 611 mV dans le cas du PEDOT : PSS. Récemment, des couches de NiO ont été utilisées comme couches de transport de trou dans des cellules solaires à pérovskites hybrides avec un rendement supérieur à 16% [95].

V. Oxydes semi-conducteurs de type p à base de cuivre

1. Cu_2O : Premier oxyde semi-conducteur connu

L'oxyde cuivreux de formule Cu_2O est un matériau non toxique, abondant et qui existe sous forme naturelle : la cuprite (Figure 29-a). Sa structure cristalline est cubique avec des atomes oxygène qui s'arrangent selon une structure cubique centré et des atomes de cuivre qui s'arrangent selon une structure cubique face centré (CFC). Le paramètre de maille $a = 4,2696 \text{ \AA}$ (Figure 29-b). La Figure 29-c présente la structure électronique de Cu_2O . La bande de valence résulte de l'hybridation des orbitales 3d de cuivre et 2p de l'oxygène et la bande conduction est formée des orbitales antiliantes 4s de cuivre et 2p de l'oxygène [96].

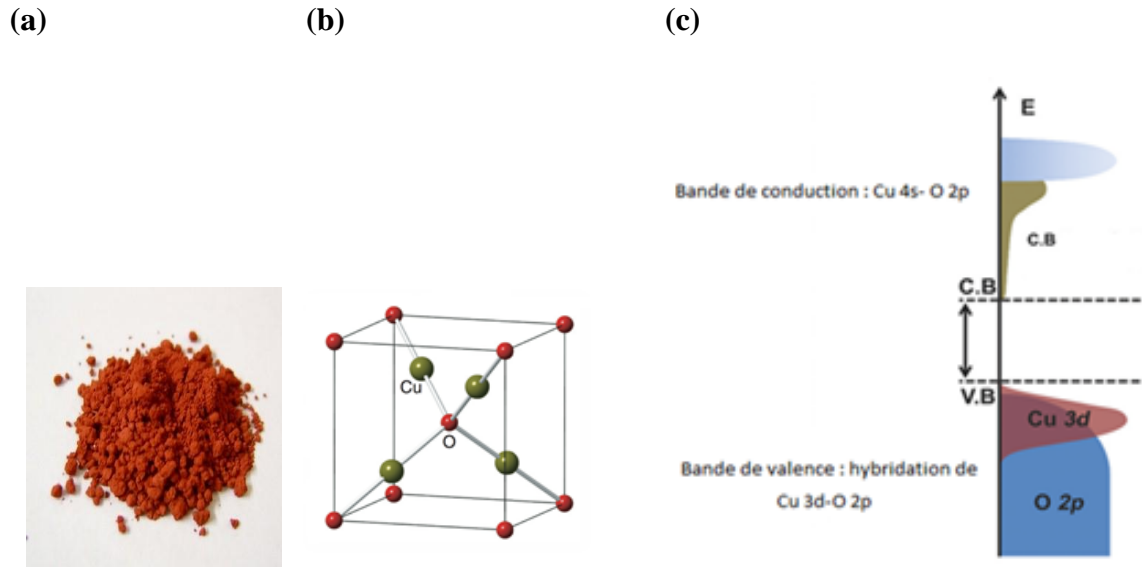


Figure 29 : (a) Cuprite (b) Structure cristalline de Cu_2O (c) Structure électronique de Cu_2O

Le Cu_2O possède une bande interdite directe large d'environ 2 eV [97] et un grand coefficient d'absorption dans une partie des longueurs d'onde du spectre solaire. Il transmet la lumière de longueur d'onde supérieure à 580 nm (domaine du jaune et du rouge) et absorbe partiellement ou totalement la lumière de longueur d'onde inférieure à 580 nm (domaine du vert et du bleu).

Le Cu_2O a été le premier oxyde semi-conducteur connu. Ses propriétés semi-conductrices ont été découvertes en 1917 grâce aux travaux de Kennard [98]. Le Cu_2O n'a pas cessé d'attirer l'attention de beaucoup de chercheurs dans le domaine du photovoltaïque puisqu'il a été utilisé pendant de longues années comme absorbeur de lumière dans les cellules solaires [99] [100]. Son efficacité énergétique de conversion théorique est de 20% [101]. Le Cu_2O peut être également utilisé comme un conducteur de trous dans les DSSCs de type p. Aussi, son coefficient d'absorption important peut s'ajouter à l'absorption du colorant. Ainsi, le Cu_2O joue un double rôle d'absorbeur et de transporteur de charge dans les DSSCs. Il est donc intéressant de continuer les recherches sur l'utilisation de ce matériau dans le domaine des cellules solaires. La croissance exponentielle des publications relatives à l'utilisation de Cu_2O dans les cellules solaires (Figure 30) prouve le grand intérêt accordé à ce semi-conducteur notamment ces dernières années.

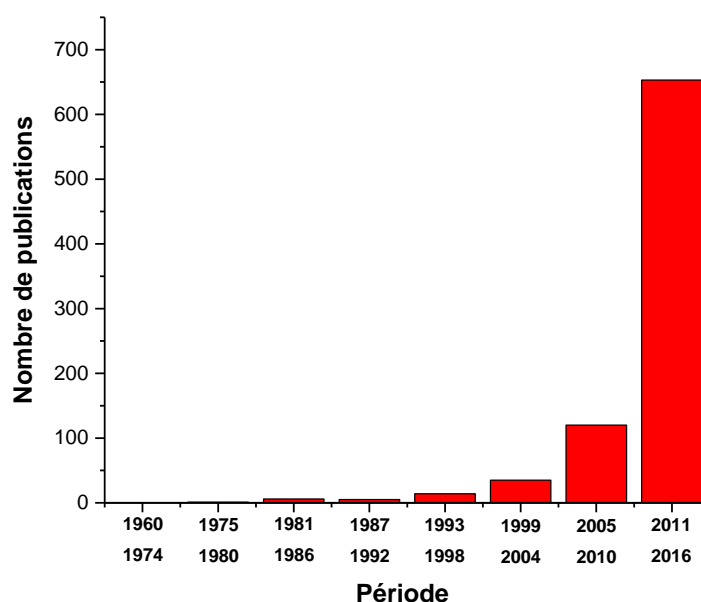


Figure 30 : Nombre de publications trouvées en recherchant "Cu₂O Solar" sur le site Web of Science, en fonction de la période

Plusieurs techniques de synthèse ont été utilisées pour obtenir le Cu₂O : La pulvérisation cathodique [102] [103], l'ablation laser [104] [105], le dépôt chimique en phase vapeur [106] [107], l'oxydation du cuivre métallique [108] [109] et l'électrodépôt. Cette dernière méthode présente l'avantage d'une température de dépôt basse et d'un faible coût. De plus Cu₂O est déposé directement sans besoin d'un traitement thermique post-dépôt.

Il a été montré que le pH du bain de dépôt est un élément déterminant pour contrôler le type de conduction du Cu₂O [110]. En effet, un pH légèrement acide favorise le dépôt du semi-conducteur de type n [111] [112] [113] alors qu'un pH fortement basique favorise le dépôt de Cu₂O de type p [114] [115] [116]. Néanmoins, le Cu₂O de type p est le plus étudié en littérature puisque l'oxyde de cuivre est naturellement un conducteur de trous. Des études théoriques ont été menées pour déterminer l'origine du caractère n de Cu₂O. Tao et al. ont montré que des défauts antisites de cuivre (des atomes de cuivre qui occupent les sites de l'oxygène) apparaissent à un pH acide et jouent le rôle de donneurs d'électrons [117]. Pour obtenir le Cu₂O de type p, il est donc impératif de travailler à un pH basique. La température ainsi que le potentiel de dépôt sont aussi des facteurs importants pour contrôler la

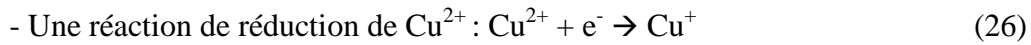
morphologie et la structure du Cu₂O [118] [119]. L'électrodépôt de Cu₂O se fait généralement en milieu aqueux. Quelques travaux sont présentés dans le Tableau 4 ci-dessous :

Source	Année	Température (°C)	Bain de dépôt aqueux	Potentiel de dépôt
Switzer et al. [120]	1996	25-65	Sulfate de cuivre : 0.4M Acide lactique : 2.7 M NaOH - pH = 9-12	-0.35 ; -0.55 V/ECS
Somasundaram et al. [121]	2007	60	Sulfate de cuivre 0.4M Lactate de sodium : 3 M NaOH : 4 M - pH = 9	-0.40V/Ag/AgCl
Teng et al. [115]	2008	25-65	Sulfate de cuivre : 0.4M Acide lactique : 2.7 M NaOH - pH = 11	-0.40V/Ag/AgCl
Zangari et al. [122]	2010	21	Sulfate de cuivre : 0.3M Acide lactique : 3 M NaOH : 5M - pH = 12	-0.50V/ECS
Lin et al. [123]	2010	60	Sulfate de cuivre : 0.4M Acide lactique : 3 M NaOH - pH = 9-11	-0.30V (Cellule à deux électrodes : électrode de travail et contre-électrode)
Whan et al. [124]	2012	75	CuSO ₄ (5H ₂ O)	-1.10 V/ECS
Izaki et al. [125]	2014	40	Acétate de cuivre : 0.4M Acide lactique : 3 M KOH - pH = 12.5	-0.45 V/ECS

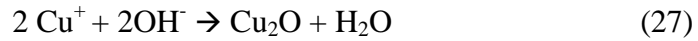
Tableau 4 : Quelques publications sur l'électrodépôt de Cu₂O

D'après le Tableau 4, le sulfate de cuivre est utilisé comme un précurseur de cuivre. Les ions Cu²⁺ sont stabilisés en présence des ions lactates de l'acide lactique pour donner le complexe Cu(CH₃CHOHCOO)₂ [120]. Le pH peut augmenter par la suite en ajoutant

l'hydroxyde de sodium. Deux réactions auront lieu suite à l'application d'un potentiel cathodique [118] :



- Une réaction d'électrodépôt à la surface de l'électrode :



La plupart des couches de Cu_2O obtenues sont très denses constituées de pyramides collées les unes aux autres (Figure 31). Lincot et al. [126] ont réussi à obtenir des couches de Cu_2O légèrement poreuses en présence des ions chlorures dans le bain de dépôt. Pauporté et al. ont préparé des cellules solaires à jonction p-n en combinant ZnO et Cu_2O électrodéposés [125].

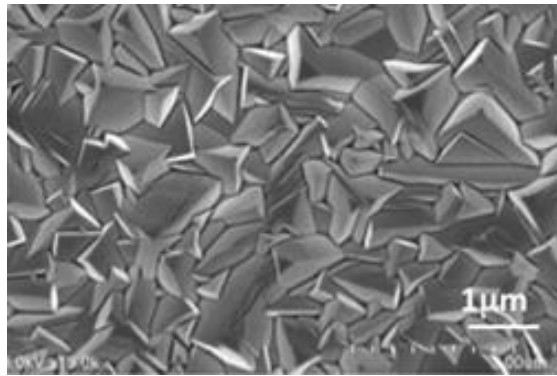


Figure 31 : Image MEB de Cu_2O électrodéposé [125]

2. Delafossites de cuivre

Les delafossites de cuivre CuMO_2 (avec M : Al, Ga, Cr,..etc) cristallisent selon une structure rhombohédrique (3R) [127] ou hexagonale (2H) selon les séquences adoptées ABCABC ou ABABAB [128] [129]. Le cuivre est linéairement lié à deux atomes d'oxygène O-Cu-O tout le long de l'axe c. Le cation M se trouve en position octaédrique. Chaque atome M est lié à six atomes d'oxygène pour former MO_6 et chaque atome d'oxygène est lié à trois cations M et un atome de cuivre (Figure 32).

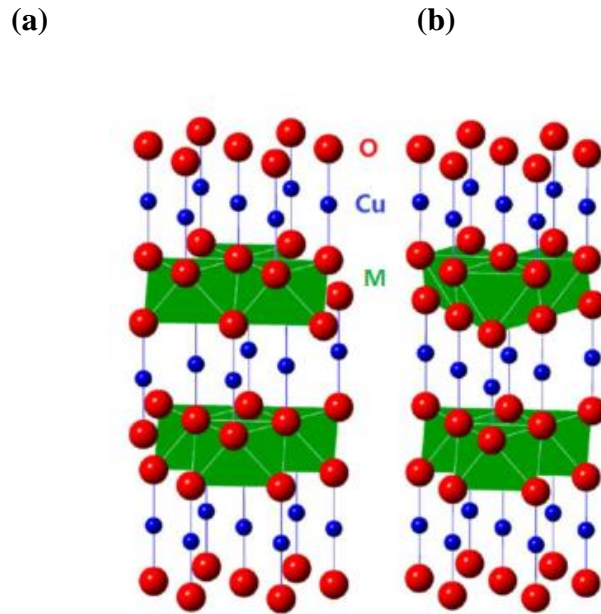


Figure 32 : Structures cristallines de CuMO_2

(a) structure rhomboédrique (b) Structure hexagonale [130]

Les delafossites de cuivre se caractérisent par une transparence meilleure que celle de l'oxyde de nickel qui atteint 80% pour CuGaO_2 et CuFeO_2 . Leurs énergies de bande interdite E_g sont larges avec des valeurs qui dépassent parfois celle de l'oxyde de nickel (Voir Tableau 2 de la section II-3).

La bande de valence des delafossites de cuivre est formée de l'hybridation des orbitales 2p de l'oxygène et 3d de cuivre, ce qui permet un bon transport de trous qui proviennent des vacances de cuivre [130]. Les niveaux de la bande de valence est plus bas que celui de l'oxyde de nickel ainsi le potentiel de circuit ouvert V_{oc} obtenu avec des photocathodes à base de delafossite de cuivre est plus important.

La Figure 33 schématise les niveaux énergétiques des bandes de valence des delafossites de cuivre et les compare à celui de l'oxyde de nickel. Les valeurs de la bande de valence sont mentionnées dans le Tableau 2 de la section II-3

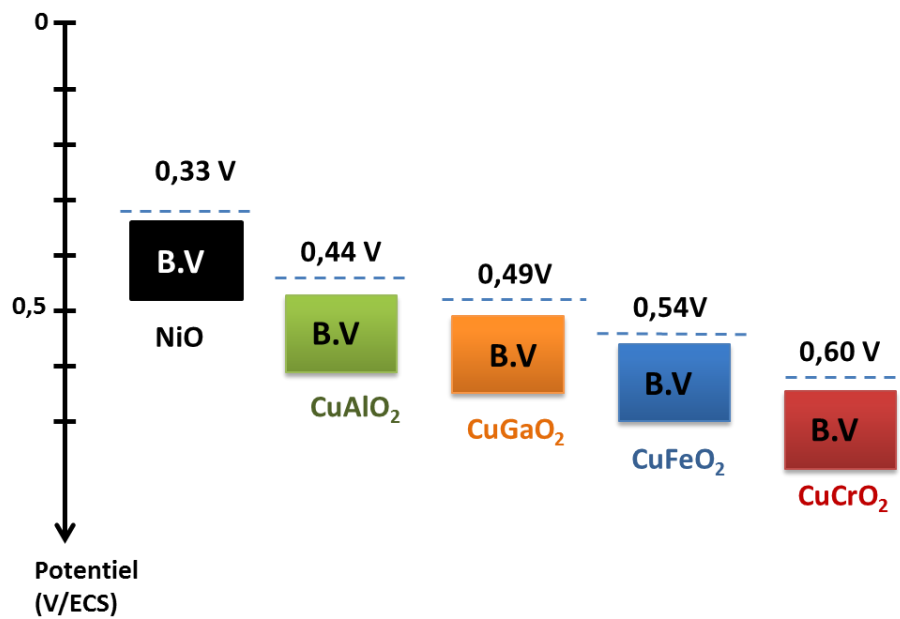


Figure 33 : Comparaison des niveaux de la bande de valence des delafossites de cuivre par rapport à celui de l'oxyde de nickel

Plusieurs travaux de dopage de delafossites de cuivre par des cations divers ont permis d'améliorer ces propriétés et d'obtenir des meilleures efficacités énergétiques en cellules solaires. Odobel et al. ont amélioré la conductivité de CuGaO₂ en introduisant des cations Mg²⁺ (1%) dans la structure de la delafossite [131]. D'autres travaux ont démontré l'augmentation des performances photovoltaïques de CuGaO₂ dopé avec des cations d'aluminium [132] et de fer [133]. Aussi, Cheng et al. ont amélioré l'efficacité énergétique de CuCrO₂ avec un dopage de magnésium [134].

La méthode hydrothermale est la plus utilisée pour la synthèse des delafossites de cuivre. A notre connaissance, seulement deux articles décrivent l'utilisation de la méthode d'électrodépôt pour obtenir des couches de delafossite, en l'occurrence de CuFeO₂ [135] [136].

VI. Conclusion

Ce chapitre bibliographique a présenté le principe de fonctionnement des cellules solaires à colorant de type p ainsi que les propriétés structurales et physico-chimiques des semi-conducteurs les plus utilisés dans ce type de cellules. L'oxyde de nickel a montré son fort potentiel comme photocathode dans les p-DSSCs. Toutefois, il n'est pas le semi-conducteur de type p le plus adapté. Il n'est pas le meilleur transporteur de trous et il induit des réactions de recombinaison dans la cellule qui limitent le photocourant débité. Aussi le niveau de sa bande de valence n'est pas profond, ce qui limite la tension de circuit ouvert V_{oc} .

Avant d'envisager le remplacement de NiO, nous allons dans ce travail explorer la préparation des couches de NiO par des méthodes d'électrodépôt. Celles-ci sont nouvelles pour l'application p-DSSC. De nombreux travaux de la littérature ont décrit des protocoles expérimentaux d'électrodépôt de l'oxyde de nickel et ont été présentées dans ce chapitre. Cependant, aucune publication n'a porté sur la performance photovoltaïque des couches de NiO électrodéposées.

Références bibliographiques

- [1] J. He, H. Lindstro, A. Hagfeldt, and S. Lindquist, "Dye-Sensitized nanostructured p-type nickel oxide film as a photocathode for a solar cell," *J. Phys.Chem.B*, vol. 103, pp. 8940–8943, 1999.
- [2] B. O'Regan and M. Gratzel, "A low cost, high-efficiency solar cell based on Dye-Sensitized colloidal TiO_2 films," *Nature*, vol. 353, 1991.
- [3] M. Grätzel, "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 164, pp. 3–14, 2004.
- [4] A. Nattestad, M. Ferguson, R. Kerr, and Y. Cheng, "Dye-sensitized nickel (II) oxide photocathodes for tandem solar cell applications," *Nanotechnology*, vol. 295304, no. 19, 2008.
- [5] J. He, H. Lindstro, A. Hagfeldt, and S. Lindquist, "Dye-sensitized nanostructured tandem cell-first demonstrated cell with a dye-sensitized photocathode," *Sol. Energy Mater. & Solar Cells*, vol. 62, pp. 265–273, 2000.
- [6] F. Odobel and Y. Pellegrin, "Recent advances in the sensitization of wide-band-gap nanostructured p-type semiconductors. Photovoltaic and photocatalytic applications," *J. Phys. Chem.*, vol. 4, pp. 2551–2564, 2013.

- [7] F. Odobel, Y. Pellegrin, E. A. Gibson, A. Hagfeldt, A. L. Smeigh, and L. Hammarström, "Recent advances and future directions to optimize the performances of p-type dye-sensitized solar cells," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 256, no. 21–22, pp. 2414–2423, 2012.
- [8] F. Odobel, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, and E. Blart, "New photovoltaic devices based on the sensitization of p-type semiconductors : Challenges and opportunities," *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, no. 8, pp. 1063–1071, 2010.
- [9] B. Chavillon, "Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant," *Thèse de l'Université de Nantes*, 2012.
- [10] S. Powar, T. Daeneke, M. T. Ma, D. Fu, N. W. Duffy, G. Gotz, M. Weidelener, A. Mishra, P. Bäuerle, and L. Spiccia, "Highly efficient p-type Dye-Sensitized Solar Cells based on tris (1, 2-diaminoethane) cobalt (II)/(III) electrolytes," *Angew. Chem.Int. ED.* pp. 602–605, 2013.
- [11] I. R. Perera, T. Daeneke, S. Makuta, Z. Yu, Y. Tachibana, A. Mishra, P. Bäuerle, C. A. Ohlin, U. Bach, and L. Spiccia, "Application of the tris (acetylacetonato) iron (III)/(II) redox couple in p-type Dye-Sensitized Solar Cells," *Angew.Chem*, vol. 127, pp. 3829–3833, 2015.
- [12] K. N. Clausen, F. B. M. F. Hansen, L. T. Kuhn, K. Lefmann, P. Lindga, S. M, and M. Telling, "Structure and dynamics of magnetic nanoparticles," *Phys. B*, vol. 278, pp. 830–832, 2000.
- [13] G. J. C. Carpenter and Z. S. Wronski, "Nanocrystalline NiO and NiO-Ni(OH)₂ composite powders prepared by thermal and mechanical dehydroxylation of nickel hydroxyde," *Nanocrystalline Compos. powders*, vol. 11, no. 1, pp. 67–80, 1999.
- [14] P. Kofstad, "Defects and transport properties of metal oxides," *Oxid. Met.*, vol. 44, pp. 3–27, 1995.
- [15] B. Chavillon, L. Cario, N. Szuwarski, Y. Pellegrin, E. Blart, E. Gautron, and F. Odobel, "Origin of the black color of NiO used as photocathode in p-type Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys.Chem.C*, vol. 117, pp. 22478–22483, 2013.
- [16] Z. Huang, G. Natu, Z. Ji, M. He, M. Yu, and Y. Wu, "Probing the low fill Factor of NiO p-type Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 26239–26246, 2012.
- [17] S. Noda, H. Shima, and H. Akinaga, "Cu₂O/ZnO heterojunction solar cells fabricated by magnetron-sputter deposition method films using sintered ceramics targets," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 433, p. 12027, 2013.
- [18] C. C. Hsu, C. H. Wu, and S. Y. Wang, "Low power deposition of the polycrystalline Cu_xO film with a high mobility and a low hole concentration by radio-frequency magnetron sputtering of a Cu₂O target," *J. Alloys Compd.*, vol. 663, pp. 262–269, 2016.
- [19] J. W. Schultze and M. M. Lohrengel, "Stability , reactivity and breakdown of passive films . Problems of recent and future research," *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 2499–2513, 2000.
- [20] J. Morasch, H. F. Wardenga, W. Jaegermann, and A. Klein, "Influence of grain boundaries and interfaces on the electronic structure of polycrystalline CuO thin films," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 213, no. 6, pp. 1615–1624, 2016.

- [21] K. Hardee and A. Bard, "Photoelectrochemical behaviour of several polycrystalline metal oxide electrodes in aqueous solutions," *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol.*, pp. 215–224, 1977.
- [22] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 ," *Nature*, vol. 389, pp. 939–942, 1997.
- [23] B. Das, A. Renaud, A. M. Volosin, L. Yu, N. Newman, and D.-K. Seo, "Nanoporous delafossite CuAlO_2 from inorganic/polymer double gels: A desirable high-surface-area p-type transparent electrode material," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 3, pp. 1100–1108, 2015.
- [24] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, and M. Hirano, "Epitaxial growth of transparent p-type conducting CuGaO_2 thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 3, pp. 1790–1793, 2001.
- [25] A. Renaud, B. Chavillon, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, M. Boujtita, T. Pauporté, L. Cario, S. Jobic, and F. Odobel, " CuGaO_2 : a promising alternative for NiO in p-type dye solar cells," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 29, p. 14353, 2012.
- [26] D. Xiong, Z. Xu, X. Zeng, W. Zhang, W. Chen, X. Xu, M. Wang, and Y.-B. Cheng, "Hydrothermal synthesis of ultrasmall CuCrO_2 nanocrystal alternatives to NiO nanoparticles in efficient p-type dye-sensitized solar cells," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 24760–24768, 2012.
- [27] X. Xu, J. Cui, J. Han, J. Zhang, Y. Zhang, L. Luan, G. Alemu, Z. Wang, Y. Shen, D. Xiong, W. Chen, Z. Wei, S. Yang, B. Hu, Y. Cheng, and M. Wang, "Near field enhanced photocurrent generation in p-type dye-sensitized solar cells," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 3961, 2014.
- [28] M. Asemi and M. Ghanaatshoar, "Conductivity improvement of CuCrO_2 nanoparticles by Zn doping and their application in solid-state dye-sensitized solar cells," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 6, pp. 6664–6672, 2015.
- [29] F. A. Benko and F. P. Koffyberg, "Opto-electronic properties of p- and n-type delafossite, CuFeO_2 ," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 48, no. 5, pp. 431–434, 1987.
- [30] S. Omeiri, B. Bellal, a. Bouguelia, Y. Bessekhoud, and M. Trari, "Electrochemical and photoelectrochemical characterization of CuFeO_2 single crystal," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 13, no. 9, pp. 1395–1401, 2009.
- [31] D. U. Sisi, C. Pengfei, S. U. N. Peng, W. Biao, C. A. I. Yaxin, L. I. U. Fengmin, Z. Jie, and L. U. Geyu, "Highly efficiency p-type Dye Sensitized Solar Cells based on polygonal star-morphology Cu_2O material of photocathodes," *Chem. Res. Chin. Univ*, vol. 30, no. 4, pp. 661–665, 2014.
- [32] O. Langmar, C. R. Ganivet, A. Lennert, R. D. Costa, G. De Torre, T. Torres, and D. M. Guldi, "Combining electron-accepting phthalocyanines and nanorod-like CuO electrodes for p-type Dye-Sensitized Solar Cells," *Angew.Chem*, vol. 127, pp. 1–6, 2015.
- [33] T. Zhu, Z. Deng, X. Fang, Z. Huo, S. Wang, W. Dong, J. Shao, R. Tao, C. Song, and L. Wang, "High photovoltages of CuFeO_2 based p-type dye-sensitized solar cells," *J. Alloys Compd.*, vol. 685, pp. 836–840, 2016.

- [34] Z. Xu, D. Xiong, H. Wang, W. Zhang, X. Zeng, L. Ming, W. Chen, X. Xu, J. Cui, M. Wang, S. Powar, U. Bach, and Y.-B. Cheng, "Remarkable photocurrent of p-type dye-sensitized solar cell achieved by size controlled CuGaO₂ nanoplates," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 2968–2976, 2014.
- [35] T. Suriwong, T. Thongtem, and S. Thongtem, "CuAlO₂ powder dispersed in composite gel electrolyte for application in quasi-solid state dye-sensitized solar cells," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 39, pp. 348–354, 2015.
- [36] S. Powar, D. Xiong, T. Daeneke, M. T. Ma, A. Gupta, G. Lee, S. Makuta, Y. Tachibana, W. Chen, L. Spiccia, and Y. Cheng, "Improved photovoltages for p-Type Dye-Sensitized Solar Cells using CuCrO₂ nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 16375–16379, 2014.
- [37] R. Newman and R. M. Chrenko, "Optical properties of nickel oxide," *Phys. Rev.*, vol. 114, no. 6, 1959.
- [38] A. Bouzoubaa, "Modélisation atomistique des interactions entre les ions chlorures et la surface du nickel passivé," *Thèse de l'Université de Pierre et Marie Curie*, 2008.
- [39] H. A. E. Hagelin-weaver, J. F. Weaver, G. B. Hoflund, and G. N. Salaita, "Electron energy loss spectroscopic investigation of Ni metal and NiO before and after surface reduction by Ar⁺ bombardment," *J. Electron Spectrosc.*, vol. 134, pp. 139–171, 2004.
- [40] T. M. Schuler and D. L. Ederer, "Character of the insulating state in NiO : A mixture of charge-transfer and Mott-Hubbard character," *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 115113, 2005.
- [41] G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, "Electrochromics for smart windows : thin films of tungsten oxide and nickel oxide , and devices based on these," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, pp. 127–156, 2007.
- [42] R. S. Jayashreea, P. V. Kamatha, and G. N. Subbannab, "The effect of crystallinity on the reversible discharge capacity of nickel hydroxide," *J. Electrochem. Soc.*, 147, p. 2029, 2000.
- [43] R. Oesten, M. Wohlfahrt-Mehrens, S. Strobele, M. Kasper, and R. A. Huggins, "Structural aspects of undoped and doped nickel hydroxides," *Ionics (Kiel)*, vol. 2, pp. 293–301, 1996.
- [44] A. Van der Ven, D. Morgan, Y. S. Meng, and G. Ceder, "Phase stability of nickel hydroxides and oxyhydroxides," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 2, pp. A210–A215, 2006.
- [45] C. Faure and C. Delmas, "Characterization of a turbostratic alpha-nickel hydroxide quantitatively obtained from an NiSO₄ solution," *J. Power Sources*, vol. 35, pp. 279–290, 1991.
- [46] C. Delmas, C. Tessier, and D. Brivazac, "Stacking faults in the structure of nickel hydroxide : a rationale of its high electrochemical activity," *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 8, pp. 1439–1443, 1997.
- [47] S. S. M.C. Bernard, R. Cortes, M. Keddami, H. Takenouti, P. Bernard, "Structural defects and electrochemical reactivity of bêta-Ni(OH)₂," *J. Power Sources*, vol. 63, pp. 247–254, 1996.
- [48] A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, A. Audemer, and M. Figlarz, "Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode," *Solid State Ionics*, vol. 84, pp. 239–248,

- 1996.
- [49] M. Wohlfahrt-Mehrens, R. Oesten, P. Wilde, and R. A. Huggins, "The mechanism of electrodeposition layers and operation of Ni (OH)₂ layers," *Solid State Ionics*, vol. 86–88, pp. 841–847, 1996.
 - [50] H. Bode, K. Dehmelt, and Z. Witte, "Über die oxydationsprodukte von nickel(II)-hydroxiden," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 366, pp. 1–21, 1969.
 - [51] B. Beverskog, "Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25–300 ° C," *Corros. Sci.*, vol. 39, no. 5, pp. 969–980, 1997.
 - [52] C. J. Flynn, E. E. Oh, S. M. Mccullough, R. W. Call, C. L. Donley, R. Lopez, and J. F. Cahoon, "Hierarchically-structured NiO nanoplatelets as mesoscale p-type photocathodes for Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 14177–14184, 2014.
 - [53] B. Chavillon, Y. Pellegrin, E. Blart, and L. Cario, "Simple and reproducible procedure to prepare self-nanostructured NiO films for the fabrication of p-type Dye-Sensitized Solar Cells," *Inorg. Chem.*, vol. 48, pp. 8245–8250, 2009.
 - [54] Q. Wu, Y. Shen, L. Li, M. Cao, F. Gu, and L. Wang, "Morphology and properties of NiO electrodes for p-DSSCs based on hydrothermal method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 411–416, 2013.
 - [55] D. Kuang, B. Lei, Y. Pan, X. Yu, and C. Su, "Fabrication of novel hierarchical Ni(OH)₂ and NiO microspheres via an easy hydrothermal process," *J. Phys.Chem.C*, vol. 113, pp. 5508–5513, 2009.
 - [56] Y. Y. Xia, D. Lia, A. B. Djurišića, M. H. X. Z, K. Y. K. Manb, and W. K. Chanb, "Hydrothermal synthesis vs electrodeposition for high specific capacitance nanostructured NiO films," *Electrochemical and Solid State Letters*. p. 11,6, D56-D59, 2008.
 - [57] G. Boschloo and A. Hagfeldt, "Spectroelectrochemistry of nanostructured NiO," *J. Phys.Chem.B*, vol. 105, pp. 3039–3044, 2001.
 - [58] J. Park, K. Ahn, Y. Nah, and H. Shim, "Electrochemical and electrochromic properties of Ni oxide thin films prepared by a Sol–Gel method," *J. Sol-Gel Sci. Thechnology*, vol. 31, pp. 323–328, 2004.
 - [59] G. Naponiello, I. Venditti, V. Zardetto, D. Saccone, A. Di, I. Fratoddi, C. Barolo, and D. Dini, "Photoelectrochemical characterization of squaraine-sensitized nickel oxide cathodes deposited via screen-printing for p-type dye-sensitized solar cells," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 356, pp. 911–920, 2015.
 - [60] H. Zhu, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, "Photoelectrochemistry of mesoporous NiO electrodes in iodide /triiodide electrolytes," *J. Phys. Chem. C Lett.*, vol. 111, pp. 17455–17458, 2007.
 - [61] S. Sumikura, S. Mori, S. Shimizu, H. Usami, and E. Suzuki, "Syntheses of NiO nanoporous films using nonionic triblock co-polymer templates and their application to photo-cathodes of p-type dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 199, pp. 1–7, 2008.

- [62] Y. Wang, D. Zhao, Y. Zhao, C. Xu, and H. Li, "Effect of electrodeposition temperature on the electrochemical performance of a Ni(OH)₂ electrode," *RSC Adv.*, vol. 2, pp. 1074–1082, 2012.
- [63] R. S. Jayashree and P. V. Kamath, "Nickel hydroxide electrodeposition from nickel nitrate solutions : mechanistic studies," *J. Power Sources*, vol. 93, pp. 273–278, 2001.
- [64] G. Yang, Y. Wu, and B. Wang, "Effects of deposition temperature and annealing temperature on the morphology and electrochemical capacitance of Ni(OH)₂ thin films," *J. solid State Electrochem.*, vol. 16, pp. 3761–3767, 2012.
- [65] X. Yan, X. Tong, J. Wang, C. Gong, M. Zhang, and L. Liang, "Construction of three-dimensional porous nano-Ni/NiO nanoflake composite film for electrochemical energy storage," *Mater. Lett.*, vol. 106, pp. 250–253, 2013.
- [66] H. B. Kim, H. Kim, H. S. Sohn, I. Son, and H. Seong, "Effect of pH on the morphological evolution of NiO thin film synthesized on ZnO nanorod arrays by electrodeposition and post-annealing," *Mater. Lett.*, vol. 101, pp. 65–68, 2013.
- [67] G. Cai, J. Tu, C. Gu, J. Zhang, J. Chen, D. Zhou, S. Shi, and X. Wang, "One-step fabrication of nanostructured deep eutectic solvent with enhanced electrochromic performance," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 4286–4292, 2013.
- [68] F. Lantelme, A. Seghioer, and A. Derja, "Model of nickel electrodeposition from acidic medium," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, pp. 907–913, 1998.
- [69] C. C. Streinz, A. P. Hartman, S. Motupally, and J. W. Weidner, "The effect of current and nickel nitrate concentration on the deposition of nickel hydroxide films," *J. Electrochem.*, vol. 142, no. 4, pp. 1084–1089, 1995.
- [70] K. Nam and K. Kim, "A study of the preparation of NiO_x electrode via electrochemical route for supercapacitor applications and their charge storage mechanism," *J. Electrochem.*, vol. 149, no. 3, pp. 346–354, 2002.
- [71] M. Wu and C. Yang, "Electrochromic properties of intercrossing nickel oxide nanoflakes synthesized by electrochemically anodic deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, pp. 33109–1, 2007.
- [72] M. Wu, Y. Huang, J. Jow, W. Yang, C. Hsieh, and H. Tsai, "Anodically potentiostatic deposition of flaky nickel oxide nanostructures and their electrochemical performances," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 2921–2926, 2008.
- [73] M. Wu, Y. Huang, C. Yang, and J. Jow, "Electrodeposition of nanoporous nickel oxide film for electrochemical capacitors," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4153–4159, 2007.
- [74] D. Tench and L. Warren, "Electrodeposition of conducting transition metal oxide/hydroxide films from aqueous solution," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, pp. 869–872, 1983.
- [75] Z. Crnjak Orel, M. . Hutchins, and G. McMeeking, "The electrochromic properties of hydrated nickel oxide films formed by colloidal and anodic deposition," *Sol. Energy Mater. & Solar Cells*, vol. 30, pp. 327–337, 1993.

- [76] A. D. Jagadale, V. S. Kumbhar, D. S. Dhawale, and C. D. Lokhande, "Potentiodynamically deposited nickel oxide (NiO) nanoflakes for pseudocapacitors," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 704, no. 3, pp. 90–95, 2013.
- [77] S. U. Ge, S. Meiqin, S. U. N. Wuzhu, C. A. O. Lixin, L. I. U. Wei, M. A. Dewen, C. Na, Z. Lili, W. Jing, and L. I. U. Xiaoyun, "Electrodeposition in organic system and properties of NiO electrochromic films," *Sci China Tech Sci*, vol. 55, no. 6, pp. 1545–1550, 2012.
- [78] E. Azaceta, N. Thi, D. F. Pickup, C. Rogero, J. E. Ortega, O. Miguel, H. Grande, and R. Tena-zaera, "One-step wet chemical deposition of NiO from the electrochemical reduction of nitrates in ionic liquid based electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 96, pp. 261–267, 2013.
- [79] E. Azaceta, S. Chavhan, P. Rossi, M. Paderi, S. Fantini, M. Ungureanu, O. Miguel, H. Grande, and R. Tena-zaera, "NiO cathodic electrochemical deposition from an aprotic ionic liquid: Building metal oxide n – p heterojunctions," *Electrochim. Acta*, vol. 71, pp. 39–43, 2012.
- [80] Y. Tan, S. Srinivasan, K. Choi, and W. Lafayette, "Electrochemical deposition of mesoporous nickel hydroxide films from dilute surfactant solutions," *J. AM. Chem. Soc*, no. 127, pp. 3596–3604, 2005.
- [81] D. Zhao, M. W. Xu, W. Zhou, J. Zhang, and H. L. Li, "Preparation of ordered mesoporous nickel oxide film electrodes via lyotropic liquid crystal templated electrodeposition route," *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 2699–2705, 2008.
- [82] D. Zhao, S. Bao, W. Zhou, and H. Li, "Preparation of hexagonal nanoporous nickel hydroxide film and its application for electrochemical capacitor," *Electrochem. commun.*, vol. 9, pp. 869–874, 2007.
- [83] M. Wu, M. Wang, and J. Jow, "Fabrication of porous nickel oxide film with open macropores by electrophoresis and electrodeposition for electrochemical capacitors," *J. Power*, vol. 195, pp. 3950–3955, 2010.
- [84] Y. F. Yuan, X. H. Xia, J. B. Wu, Y. B. Chen, J. L. Yang, and S. Y. Guo, "Enhanced electrochromic properties of ordered porous nickel oxide thin film prepared by self-assembled colloidal crystal template-assisted electrodeposition," *Electrochim. Acta*, vol. 56, pp. 1208–1212, 2011.
- [85] H. Zhang, X. Yu, and P. V Braun, "Three-dimensional bicontinuous ultrafast-charge and -discharge bulk battery electrodes," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, pp. 277–281, 2011.
- [86] X. Peng, X. Liu, and P. Hua, "Electrochemical codeposition of nickel oxide and polyaniline," *J. Solid State Electrochem*, vol. 14, pp. 1–7, 2010.
- [87] A. C. Sonavane, A. I. Inamdar, P. S. Shinde, H. P. Deshmukh, R. S. Patil, and P. S. Patil, "Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition," *J. Alloys Compd.*, vol. 489, pp. 667–673, 2010.
- [88] H. Wang, Y. Liang, M. Gong, Y. Li, W. Chang, T. Mefford, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, and H. Dai, "An ultrafast nickel-iron battery from strongly coupled inorganic nanoparticle/nanocarbon hybrid materials," *Nat. Commun.*, vol. 3, pp. 917–918, 2012.

- [89] W. Zhang, W. Jiang, L. Yu, Z. Fu, W. Xia, and M. Yang, "Effect of nickel hydroxide composition on the electrochemical performance of spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ positive materials for Ni – MH batteries," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 1, pp. 473–480, 2009.
- [90] Y. F. Yuan, X. H. Xia, J. B. Wu, J. L. Yang, Y. B. Chen, and S. Y. Guo, "Hierarchically ordered porous nickel oxide array film with enhanced electrochemical properties for lithium ion batteries," *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 7, pp. 890–893, 2010.
- [91] M. Wu and M. Wang, "Nickel oxide film with open macropores fabricated by surfactant-assisted anodic deposition for high capacitance supercapacitors," *Chem. Commun*, vol. 46, pp. 6968–6970, 2010.
- [92] G. Fu, Z. Hu, L. Xie, X. Jin, Y. Xie, Y. Wang, and Z. Zhang, "Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 4, pp. 1052–1062, 2009.
- [93] S. U. Ge, S. Meiqin, S. U. N. Wuzhu, C. A. O. Lixin, L. I. U. Wei, M. A. Dewen, C. Na, Z. Lili, W. Jing, and L. I. U. Xiaoyun, "Electrodeposition in organic system and properties of NiO electrochromic films," *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 55, no. 6, pp. 1545–1550, 2012.
- [94] T. Ripolles-sanchis, A. Guerrero, E. Azaceta, R. Tena-zaera, and G. Garcia-belmonte, "Electrodeposited NiO anode interlayers: Enhancement of the charge carrier selectivity in organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 117, pp. 564–568, 2013.
- [95] J. You, L. Meng, T.-B. Song, T.-F. Guo, Y. (Michael) Yang, W.-H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N. De Marco, and Y. Yang, "Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 11, pp. 1–8, 2016.
- [96] R. Martins, O. M. N. D. Teodoro, R. Martins, and E. Fortunato, "Efficient field emission from vertically aligned $\text{Cu}_2\text{O}_{1-\delta}$ (111) nanostructure influenced by oxygen vacancy," *Adv. Functional Mater.*, 2014.
- [97] Y. Hsu, C. Yu, Y. Chen, and Y. Lin, "Synthesis of novel Cu_2O micro/nanostructural photocathode for solar water splitting," *Electrochim. Acta*, vol. 105, pp. 62–68, 2013.
- [98] E. H. Kennard and E. O. Dieterich, "An effect of light upon the contact potential of selenium and cuprous oxide," *Phys. Rev.*, vol. 9, pp. 58–63, 1917.
- [99] B. . RAI, " Cu_2O Solar Cells: A Review," *Sol. Cells*, vol. 25, pp. 265–272, 1988.
- [100] J. Cui and U. J. Gibson, "A simple two-step electrodeposition of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ nanopillar solar cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 6408–6412, 2010.
- [101] H. Tanaka, T. Shimakawa, and T. Miyata, "Effect of AZO film deposition conditions on the photovoltaic properties of AZO – Cu_2O heterojunctions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 244, pp. 568–572, 2005.
- [102] E. Fortunato, V. Figueiredo, P. Barquinha, E. Elamurugu, R. Barros, S. K. Park, C. Hwang, R. Martins, E. Fortunato, V. Figueiredo, P. Barquinha, and E. Elamurugu, "Thin-film transistors based on p-type Cu_2O thin films produced at room temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96-192102, pp. 2–5, 2010.

- [103] Y. Wang, P. Miska, D. Pilloud, D. Horwat, and J. F. Pierson, "Transmittance enhancement and optical band gap widening of Cu₂O thin films after air annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 73505, pp. 2–7, 2014.
- [104] X. Zou, G. Fang, J. Wan, X. He, H. Wang, N. Liu, H. Long, X. Zhao, T. Bottom-gate, and O. Cu, "Improved subthreshold swing and gate-bias stressing stability of p-type Cu₂O thin-film transistors using a HfO₂ high-k gate dielectric grown on a SiO₂/Si substrate by pulsed laser ablation," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 58, no. 7, pp. 2003–2007, 2011.
- [105] H.- Hfon, G. Dielectric, X. Zou, G. Fang, L. Yuan, M. Li, W. Guan, and X. Zhao, "Top-gate low-threshold voltage p-Cu₂O thin-film transistor grown on SiO₂/Si substrate using a high-k HfON gate dielectric," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 31, no. 8, pp. 827–829, 2010.
- [106] P. Goel and G. Duragasi, "Copper (I) oxide micro-cubical structures formation by metal organic chemical vapor deposition from copper (II) acetylacetonate," *J.Mater.Sci*, vol. 48, pp. 4876–4882, 2013.
- [107] S. Jeong and E. S. A. Æ, "Heteroepitaxial growth of Cu₂O thin film on ZnO by metal organic chemical vapor deposition," *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 17, pp. 4188–4192, 2009.
- [108] K. V Rajani, S. Daniels, E. McGlynn, R. P. Gandhiraman, R. Groarke, and P. J. McNally, "Low temperature growth technique for nanocrystalline cuprous oxide thin films using microwave plasma oxidation of copper," *Mater. Lett.*, vol. 71, pp. 160–163, 2012.
- [109] K. Santra and C. K. Sarkar, "Copper oxide thin films grown by plasma evaporation method," *Thin Solid Films*, vol. 213, pp. 226–229, 1992.
- [110] D. O. Scanlon and G. W. Watson, "Undoped n-type Cu₂O: fact or fiction?," *J. Phys. Chem. Lett.*, pp. 2582–2585, 2010.
- [111] R. P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, and W. Siripala, "Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and Cu thin films," *Thin Solid Films*, vol. 500, pp. 241–246, 2006.
- [112] C. M. Mcshane and K. Choi, "Photocurrent enhancement of n-type Cu₂O electrodes achieved by controlling dendritic branching growth," *J. AM. Chem. Soc*, vol. 131, pp. 2561–2569, 2009.
- [113] P. Grez, F. Herrera, G. Riveros, E. Dalchiale, and R. Schrebler, "Morphological, structural and photoelectrochemical characterization of n-type Cu₂O thin films obtained by electrodeposition," *Phy.Status Solid A*, vol. 209, no. 12, pp. 2470–2475, 2012.
- [114] X. Mathew, N. R. Mathews, and P. J. Sebastian, "Temperature dependence of the optical transitions in electrodeposited Cu₂O thin films," *Sol. Energy Mater. & Solar Cells*, vol. 70, pp. 277–286, 2001.
- [115] C. Hu, J. Nian, and H. T. Æ, "Electrodeposited p-type Cu₂O as photocatalyst for H₂ evolution from water reduction in the presence of WO₃," *Sol. Energy Mater. & Solar Cells*, vol. 92, pp. 1071–1076, 2008.
- [116] J. Nian, C. Hu, and H. T. Æ, "Electrodeposited p-type Cu₂O for H₂ evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 2897–2903, 2008.

- [117] W. Wang, D. Wu, Q. Zhang, L. Wang, M. Tao, W. Wang, D. Wu, Q. Zhang, L. Wang, and M. Tao, "pH-dependence of conduction type in cuprous oxide synthesized from solution," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, 123717, pp. 0–4, 2010.
- [118] T. Mahalingam, J. Chitra, S. Rajendran, and P. Sebastian, "Potentiostatic deposition and characterization of Cu₂O thin films," *Semicond. Sci. Technol.*, pp. 565–569, 2002.
- [119] M. Huang, T. Wang, W. Chang, J. Lin, C. Wu, I. Chen, K. Peng, and S. Lee, "Temperature dependence on p-Cu₂O thin film electrochemically deposited onto copper substrate," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 301, pp. 369–377, 2014.
- [120] T. D. Golden, M. G. Shumsky, Y. Zhou, R. A. Vanderwerf, R. A. Van Leeuwen, and J. A. Switzer, "Electrochemical deposition of copper (I) oxide films," *Chem. Mater.*, vol. 4756, no. 1, pp. 2499–2504, 1996.
- [121] S. Somasundaram, C. R. N. Chenthamarakshan, N. R. De Tacconi, and K. Rajeshwar, "Photocatalytic production of hydrogen from electrodeposited p-Cu₂O film and sacrificial electron donors," *J. Hydrog. Energy*, vol. 32, pp. 4661–4669, 2007.
- [122] L. Wu, L. Tsui, N. Swami, and G. Zangari, "Photoelectrochemical stability of electrodeposited Cu₂O films," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 11551–11556, 2010.
- [123] R. Liang, Y. Chang, P. Wu, and P. Lin, "Effect of annealing on the electrodeposited Cu₂O films for photoelectrochemical hydrogen generation," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 24, pp. 7191–7195, 2010.
- [124] Y. Soo, D. Hyon, S. Yeon, K. Yoo, and T. Whan, "Structural , optical , and electrical properties of Cu₂O nanocubes grown on indium-tin-oxide-coated glass substrates by using seed-layer-free electrochemical deposition method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 19, pp. 7581–7583, 2012.
- [125] M. Izaki, T. Ohta, M. Kondo, T. Takahashi, F. B. Mohamad, M. Zamzuri, J. Sasano, T. Shinagawa, and T. Pauporté, "Electrodeposited ZnO-nanowire/Cu₂O photovoltaic device with highly resistive ZnO intermediate layer," *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, pp. 13461–13469, 2014.
- [126] S. Haller, J. Jung, J. Rousset, and D. Lincot, "Effect of electrodeposition parameters and addition of chloride ions on the structural and optoelectronic properties of Cu₂O," *Electrochim. Acta*, vol. 82, pp. 402–407, 2012.
- [127] N. P. Salke, K. Kamali, T. R. Ravindran, G. Balakrishnan, and R. Rao, "Raman spectroscopic studies of CuFeO₂ at high pressures," *Vib. Spectrosc.*, vol. 81, pp. 112–118, 2015.
- [128] M. Yu, T. I. Draskovic, and Y. Wu, "Cu(I)-based delafossite compounds as photocathodes in p-type dye-sensitized solar cells," *R. Soc. Chem.*, vol. 16, pp. 5026–5033, 2014.
- [129] N. . Salke, A. . Garg, R. Rao, S. . Achary, M. . Gupta, R. Mittal, and A. . Tyagi, "Phase transitions in delafossite CuLaO₂ at high pressures," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, p. 133507/1-7, 2014.
- [130] M. Yu, T. I. Draskovic, and Y. Wu, "Understanding the crystallization mechanism of delafossite CuGaO₂ for controlled hydrothermal synthesis of nanoparticles and nanoplates," *Inorg. Chem.*, vol. 53, pp. 5845–5851, 2014.

- [131] I. Herraiz-Cardona, F. Fabregat-Santiago, A. Renaud, B. Julián-López, F. Odobel, L. Cario, S. Jovic, and S. Giménez, “Hole conductivity and acceptor density of p-type CuGaO_2 nanoparticles determined by impedance spectroscopy: The effect of Mg doping,” *Electrochim. Acta*, vol. 113, pp. 570–574, 2013.
- [132] D. Ursu, N. Vaszilescu, R. Bănică, and M. Miclău, “Effect of Al doping on performance of CuGaO_2 p-type Dye-Sensitized Solar Cells,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 25, pp. 59–63, 2016.
- [133] D. Ursu, M. Miclău, R. Banica, and N. Vaszilescu, “Impact of Fe doping on performances of CuGaO_2 p-type dye-sensitized solar cells,” *Mater. Lett.*, vol. 143, no. 1, pp. 91–93, 2015.
- [134] D. Xiong, W. Zhang, X. Zeng, Z. Xu, W. Chen, J. Cui, M. Wang, L. Sun, and Y. B. Cheng, “Enhanced performance of p-type dye-sensitized solar cells based on ultrasmall Mg-doped CuCrO_2 nanocrystals,” *ChemSusChem*, vol. 6, pp. 1432–1437, 2013.
- [135] C. G. Read, Y. Park, and K. Choi, “Electrochemical synthesis of p-type CuFeO_2 electrodes for use in a photoelectrochemical cell,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, pp. 1872–1876, 2012.
- [136] G. Riveros, C. Garin, D. Ramirez, E. A. Dalchiele, R. E. Marotti, C. J. Pereyra, E. Spera, H. Gomez, P. Grez, F. Martin, and J. R. Ramos-Barrado, “Delafossite CuFeO_2 thin films electrochemically grown from a DMSO based solution,” *Electrochim. Acta*, vol. 164, pp. 297–306, 2015.

Chapitre II

NiO électrodéposé en milieu aqueux pour les p-DSSCs

I. Introduction

A ce jour, l'oxyde de nickel est le semi-conducteur le plus performant dans les DSSCs de type p. Plusieurs méthodes ont été utilisées dans la littérature pour synthétiser des couches de photocathode à base d'oxyde de nickel (sérigraphie, synthèse hydrothermale, sol-gel, etc...). Néanmoins, seule la sérigraphie a permis d'obtenir les meilleures performances photovoltaïques [1] [2] et d'assurer la reproductibilité des résultats. Nous nous sommes donc intéressés dans cette thèse à préparer des couches poreuses d'oxyde de nickel par la voie électrochimique dans l'objectif de concurrencer la méthode de sérigraphie et d'obtenir des couches d'oxydes avec une grande surface spécifique et une stœchiométrie contrôlée.

En effet, la méthode d'électrodépôt offre un contrôle fin de l'épaisseur des films, une bonne uniformité et une vitesse de dépôt élevée. Elle est aussi intéressante pour le faible coût du montage expérimental utilisé et pour la possibilité de jouer sur plusieurs paramètres qui peuvent influencer la structure et les caractéristiques physico-chimiques de dépôt. Les paramètres variables sont la température et le pH du bain, le potentiel ou le courant de dépôt ainsi que le temps de dépôt. De plus, il est possible d'introduire des agents structurants dans le bain pour améliorer la porosité des couches déposées. Ces avantages variés nous ont incité à essayer la méthode de l'électrodépôt dans la synthèse des photocathodes à base d'oxyde de nickel pour les DSSCs de type p.

Nos premiers travaux ont porté sur l'électrodépôt de l'oxyde de nickel en milieu aqueux. Ce type d'électrodépôt a été très étudié dans la littérature et un grand nombre d'articles décrit les conditions expérimentales nécessaires pour déposer les hydroxydes, les oxydes et les oxyhydroxydes de nickel par voie électrochimique dans un bain aqueux pour les utiliser dans des batteries [3] dans des supercondensateurs [4], ou encore dans des matériaux électrochromes.[5] Cependant, leur utilisation dans les cellules solaires de type p n'a pas été rapportée. Nous avons donc réalisé la synthèse de couches de NiO par imposition de potentiel cathodique et anodique en bain aqueux en s'inspirant des travaux de la littérature et étudier leurs caractéristiques physico-chimiques.

Dans ce chapitre, nous commençons par rappeler brièvement les étapes des réactions et le principe des méthodes électrochimiques utilisées. Ensuite, nous présentons les travaux d'électrodépôt d'oxyde de nickel effectués en milieu aqueux accompagnées des différentes caractérisations (Spectroscopie Raman, Diffraction des rayons X, Microscopie électronique à

balayage, caractérisation électrochimique, etc...). Des cellules solaires de type p ont été réalisées à partir de ces couches afin d'évaluer leurs performances photovoltaïques. Les résultats de ces cellules seront reportés en fin de chapitre.

II. Méthodes et réactions électrochimiques

1. Etapes d'une réaction électrochimique

Une réaction électrochimique est constituée de plusieurs étapes schématisées dans la Figure 1:

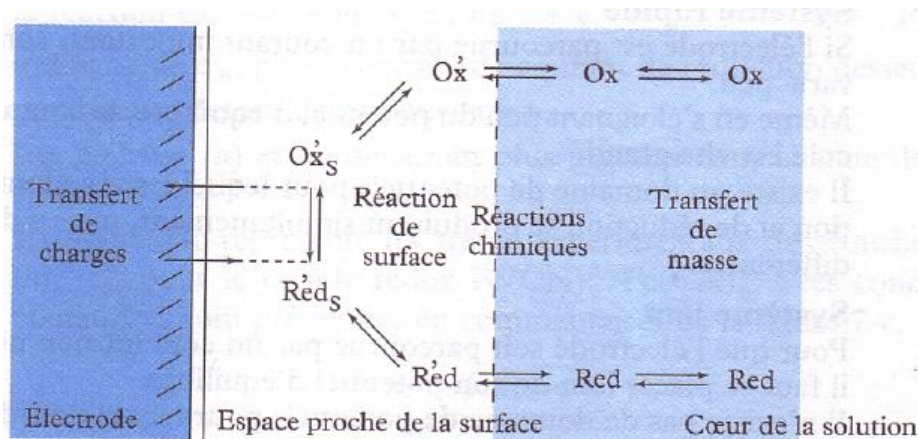


Figure 1 : Schéma des différentes étapes d'une réaction électrochimique [6]

- ✓ **Réactions chimiques** : Des réactions acido-basiques ainsi que des réactions de complexation et de déshydratation peuvent se dérouler dans la solution
- ✓ **Réactions de surface** : Des réactions d'adsorption ou de croissance de germes cristallins peuvent avoir lieu à la surface de l'électrode.
- ✓ **Transfert de charge** : Ce sont les réactions d'oxydo-réduction qui se déroulent à la surface de l'électrode et qui impliquent un transfert d'électrons.
- ✓ **Le transfert de matière** : L'électrodépôt est réalisé suite à un transfert de matière de la solution vers l'électrode de travail. Le courant mesuré à une électrode est lié au flux des substances électroactives, ce flux est apporté vers l'électrode par trois modes :
 - **La convection** : Loin de l'électrode, la convection permet le déplacement des espèces de la solution vers l'électrode sous l'action de l'agitation mécanique.
 - **La diffusion** : Près de l'électrode, un appauvrissement se produit pour des espèces qui s'oxydent ou se réduisent au contact de l'électrode. Ceci crée un gradient de

concentration et les espèces diffusent des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées selon la loi de Fick :

$$J_i(x,t) = -D_i \left(\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \right)_x \quad (1)$$

Avec : D_i : Coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$) de l'espèce i

$\left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)$: Gradient de concentration de l'espèce i

- **La migration** : Les ions migrent sous l'effet du champ électrique (les cations vers le pôle positif et les anions vers le pôle négatif).

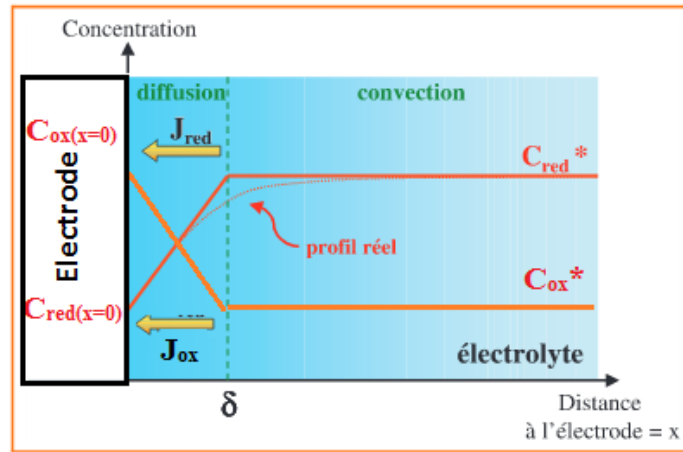


Figure 2 : Couche limite de diffusion stationnaire - Couche de Nernst

La Figure 2 présente la couche de Nernst ou encore la couche limite de diffusion stationnaire δ en régime de diffusion convective stationnaire. Les gradients de concentration et les flux de diffusion restent confinés dans cette couche d'épaisseur maintenue constante. Le modèle de couche de Nernst est un modèle qui néglige la contribution migratoire et qui maintient une convection stationnaire dans la solution afin de simplifier les équations décrivant le transfert de masse. Pour se faire, il est indispensable d'ajouter un électrolyte support qui ne participera pas à la réaction (électrolyte indifférent) mais qui assure le transport du courant au sein de la solution. Ainsi le courant migratoire devient négligeable. Il faut également utiliser une agitation mécanique qui permet de maintenir une convection stationnaire dans la solution. Le transport de matière n'est alors régi que par la loi de Fick.

2. Méthodes électrochimiques

a. Voltampérométrie cyclique

Avant de commencer les dépôts, chaque nouveau bain doit être étudié par voltampérométrie cyclique afin de définir les conditions optimales de dépôt. La voltampérométrie cyclique est une méthode d'analyse qui permet de caractériser les réactions d'oxydation et de réduction en solution. Elle permet d'imposer un balayage linéaire de potentiel en fonction du temps. Ce potentiel doit varier à vitesse constante suivant un cycle fermé, en partant d'un potentiel initial E_0 , il augmente jusqu'au potentiel E_{\max} , puis il diminue jusqu'à E_{\min} avant de retourner à E_0 . Une série de cycles peut être enregistrée à la suite, et la courbe de potentiel en fonction du temps décrit alors une suite de triangles (Figure 3). Dans notre cas, le balayage de potentiel a été effectué automatiquement grâce au logiciel Nova d'Autolab.

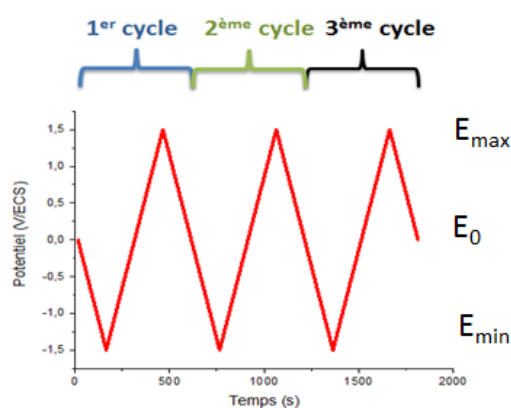


Figure 3 : Courbe potentiel en fonction du temps

b. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est la méthode d'électrodépôt que nous avons utilisé dans ce travail. Il s'agit d'imposer un potentiel de dépôt et de suivre l'évolution du courant en fonction du temps. Le paramètre mesurable qui détermine la vitesse d'électrodépôt est la densité de courant cathodique.

3. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est une cellule à trois électrodes :

- Une électrode de travail constituée d'un verre conducteur ITO ou FTO,
- Une contre-électrode inerte en platine,
- Une électrode de référence à base de calomel saturé (ECS) dont le potentiel est fixe.

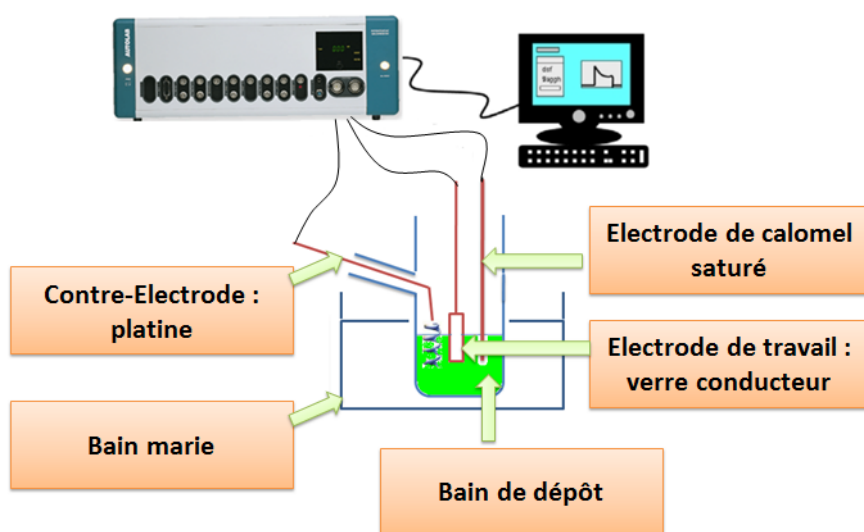


Figure 4 : Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes

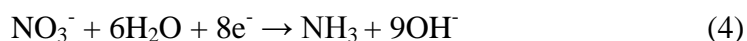
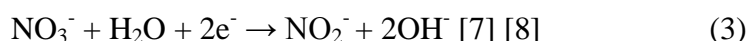
Dans une cellule électrochimique à trois électrodes (Figure 4), le courant circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire et le potentiel est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La cellule est maintenue dans un bain marie afin de contrôler la température et est liée à un potentiostat/galvanostat (Autolab PGSTAT 30) contrôlé par le logiciel « NOVA ». Les programmes de dépôt sont présentés en Annexe 2. Le potentiostat permet de maintenir automatiquement le potentiel de l'électrode de travail, même sous courant.

L'électrode de travail utilisé est à base du verre conducteur FTO (Fluor-doped Tin Oxide). Ce verre est constitué d'une couche mince de SnO_2 dopé au fluor. Il présente une bonne résistance aux hautes températures. Avant l'électrodépôt, ce substrat subit un lavage au détergent suivi d'une sonication pendant 5 minutes dans l'acétone puis 5 minutes dans l'éthanol.

III. Electrodepôt cathodique d'oxyde de nickel en milieu aqueux

1. Mécanisme réactionnel

Dans cette partie, le bain de dépôt était une solution aqueuse de nitrate de nickel hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Alfa Aesar, 98%). La réduction du solvant, l'eau (2) et/ou des nitrates (3) et (4) génère les ions hydroxydes, et par conséquent elle induit une augmentation du pH interfacial.



Les ions métalliques de la solution et les ions OH^- forment des dépôts d'hydroxydes sur le substrat. Les hydroxydes de nickel seront convertis en oxydes de nickel par traitement thermique. L'électrodepôt en milieu aqueux est souvent accompagné par la réduction des protons, selon la réaction (5) : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{gaz})$ (5)

Ce phénomène implique qu'une partie du courant est consommée par cette réaction. Ce dégagement de dihydrogène conduit à la formation de piqûres dans la couche et diminue le rendement cathodique. Il est donc préférable de se placer à des surtensions suffisamment faibles afin de limiter l'influence de cette réaction.

2. Etude de système par voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique du système $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{eau}$ a été réalisée en modifiant plusieurs paramètres : la température, la concentration du précurseur de nickel, la borne négative du balayage, ainsi que le nombre de cycles.

a. Courbes de réduction en absence et en présence et d'ions nickel à différentes températures

Afin d'observer l'influence du nickel sur la courbe de réduction des nitrates, nous avons étudié par voltampérométrie cyclique une solution de nitrate de potassium KNO_3 (0,2 M) (Sans nickel) et une solution de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,1M). La concentration en nitrates est la même dans les deux solutions. La voltampérométrie cyclique a été réalisée sur un substrat de FTO de surface $1 \times 1 \text{ cm}^2$ dans une gamme de potentiel allant de -1,5 à 0,6

V/ECS avec une vitesse de balayage (v_b) de 10 mV/s et à différentes températures : 20, 40, 60 et 80°C (Figure 5).

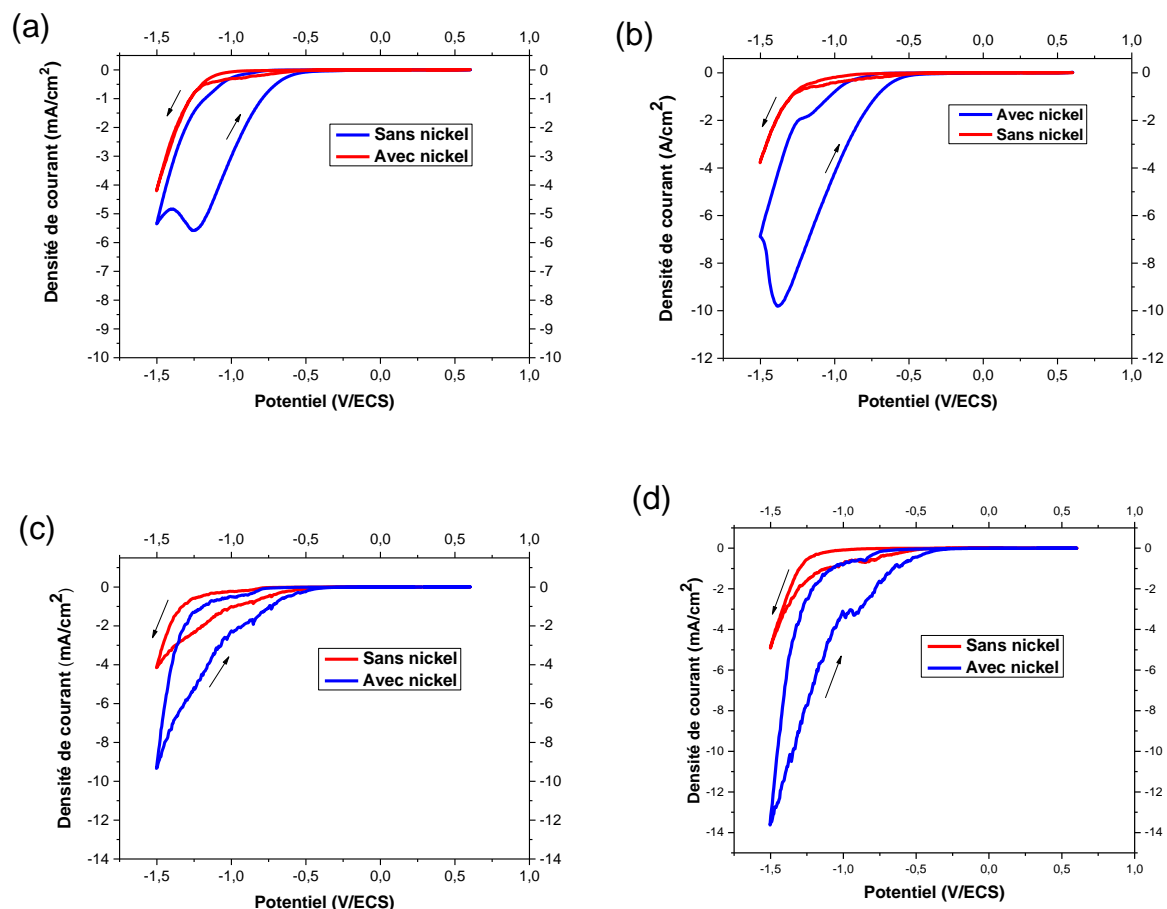


Figure 5 : Effet de la température du bain sur la voltampérométrie cyclique du système 0,2 M KNO_3 /eau (sans nickel) et du système 0,1 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ /eau (avec nickel) à différentes températures

(a) 20°C, (b) 40°C, (c) 60°C et (d) 80°C ($v_b=10 \text{ mV.s}^{-1}$)

Les différentes courbes de la Figure 5 montrent la présence d'une vague de réduction. La première peut être attribuée à la réduction des nitrates et la deuxième correspondrait à la réduction de Ni (II) en nickel métallique (Ni^0) et/ou à la réduction de l'eau. Nous observons aussi que le courant débité durant les réactions de réduction devient plus important en augmentant la température dans le cas du bain aqueux de nitrate de nickel. Nous constatons également que le courant débité au cours de la réaction de réduction des nitrates (voltampérométrie cyclique de KNO_3) est pratiquement le même à 20°C, 40°C et 60°C et il est nettement plus important à 80°C. Lors du balayage aller, la courbe de réduction des nitrates en présence de nickel commence à un potentiel de -0,90V/ECS, -0,85V/ECS, -

0,80V/ECS et à -0,75 V/ECS pour les températures respectivement de 20°C, 40°C, 60°C et 80°C. En augmentant la température du bain, le potentiel de réduction des nitrates se décale vers les potentiels les plus élevés. A des températures de 60°C et de 80°C, nous observons l'apparition de traces noires sur le substrat FTO à partir de -1,1 V/ECS (au niveau de la deuxième vague de réduction), ce qui peut être expliqué par la réduction du nickel (II) en nickel métallique dont la couleur est noire.

Nous pouvons donc conclure que 80°C semble être la température optimale pour déposer l'hydroxyde de nickel vu le courant de réduction débité en présence de nickel à cette température. De plus, une température élevée doit permettre une meilleure cristallinité du dépôt obtenu. Il est aussi indispensable de choisir un potentiel de dépôt plus élevé que -1,1V/ECS pour éviter le dépôt de nickel métallique.

b. Effet de la concentration en nitrates à 80°C

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration en nitrate sur l'électrodépôt. Nous avons comparé la voltampérométrie cyclique à deux concentrations différentes de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,05M et 0,1M) et pour deux concentrations de KNO_3 (0,1M et 0,2M) dans la Figure 6.

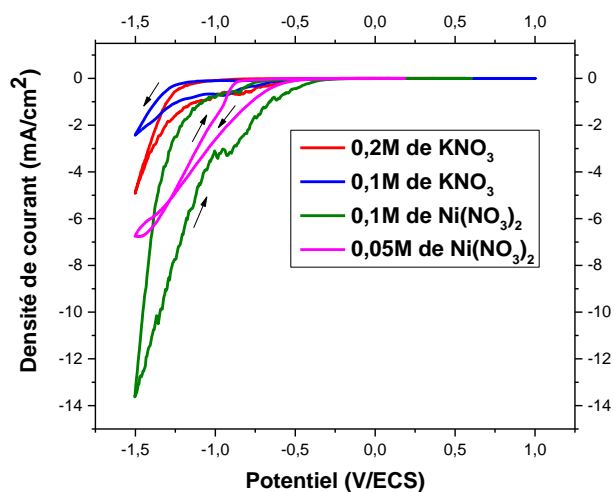


Figure 6 : Voltampérométrie cyclique à 80°C du système KNO_3 /eau (0,1M et 0,2M) et du système $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ /eau (0,05M et 0,1M) ($v_b=10 \text{ mV.s}^{-1}$)

Les courbes obtenues mettent en évidence l'augmentation du courant de dépôt avec l'augmentation de la concentration du précurseur des nitrates. La moitié de la concentration de nitrate de nickel réduit le courant débité de moitié et donc dépose théoriquement environ la moitié de la quantité d'hydroxyde de nickel (voir plus bas pour l'identification du dépôt).

Aussi, le potentiel de réduction des nitrates vire vers un potentiel plus cathodique (-0,85V/ECS pour 0,05M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ contre -0,75 V/ECS pour 0,1M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$). La concentration choisie de nitrate de nickel est 0.1M.

c. Effet du nombre de cycles

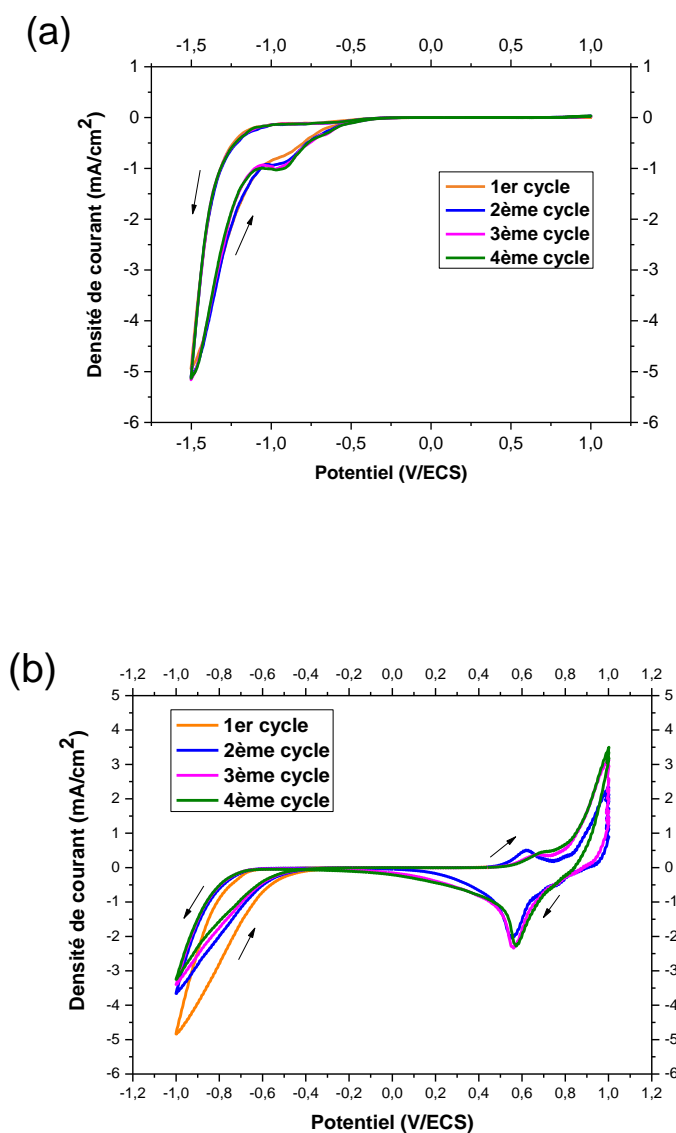


Figure 7 : Voltampérométrie cyclique à 80°C du système (a) KNO_3/eau et (b) du système $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{eau}$ durant 4 cycles. ($v_b=10 \text{ mV.s}^{-1}$)

En absence de nickel, la vague de réduction des nitrates est la même après quatre cycles dans la gamme de potentiel [-1,5 ; 1V/ECS] (Figure 7-a). En présence de nickel, la borne négative de balayage a été limitée à -1V/ECS pour éviter le dépôt de nickel métallique.

Le courant débité dans la gamme de potentiel $[-1 ; 1\text{V/ECS}]$ lors de la réaction de réduction diminue dès le deuxième cycle (Figure 7b). En effet, avec les balayages, l'électrode devient moins active pour la réduction des nitrates. Ceci peut être expliqué par la diminution de l'électroactivité de l'électrode de travail suite au dépôt de matière lors des cycles successifs.

Au deuxième cycle, il y a apparition d'un système quasi-réversible vers $0,6\text{V/SCE}$ qui n'est pas observé dans le 2^{ème} cycle du système KNO_3/eau . Ce système correspond donc au couple redox Ni(II)/Ni(III) (Figure 6-b). La quasi-réversibilité disparaît au 3^{ème} et au 4^{ème} cycle : La vague d'oxydation de Ni(II) en Ni(III) devient plus importante et vire légèrement vers un potentiel d'oxydation plus élevé. Cependant, le pic de réduction de Ni(III) en Ni(II) a gardé pratiquement la même amplitude et la même position. Dans la partie positive, la charge augmente faiblement avec le nombre de cycles. La vague observée après ce pic est attribuée à la réaction d'évolution de l'oxygène (OER). Il résulte de ces courbes qu'il y a bien dépôt d'une couche de Ni(II) même si la borne de balayage n'est que de -1V . On obtient dans ce cas des pics redox Ni(II)/Ni(III) qui sont bien définis. Le dépôt sera donc réalisé à -1V/ECS .

3. Electrodeposition en régime pulsé

Des tests de dépôt ont été réalisés en appliquant un potentiel négatif constant dans la région de réduction des nitrates (dépôt du film). Ceux-ci n'ont pas été concluants en termes d'adhérence et de robustesse du film déposé. Nous sommes donc passés au dépôt pulsé pour essayer de limiter les contraintes mécaniques, la période de non dépôt permettant dans ce cas une relaxation de la couche.

Le bain de dépôt était une solution aqueuse de nitrate de nickel $\text{Ni(NO}_3)_2$ (0.1M) maintenu à une température de 80°C . L'électrodépôt est réalisé à -1 V/ ECS pendant 1 ou 2 secondes suivi d'un repos à 0V/ECS pendant 4 secondes. La boucle se répète n fois selon le nombre d'itérations appliqué. La surface est limitée à $1\text{x}1\text{cm}^2$. Les couches obtenues ont été recuites à 300°C pendant une heure ou à 450°C pendant 30 minutes. Les épaisseurs mesurées avec le profilomètre Dektak 6M sont présentées dans le Tableau 1.

Dépôt à -1V/ECS (s)	Repos à 0V/ECS (s)	Température (°C)	Nombre d'itérations	Epaisseur (μm)
1	4	80	250	0,72
			500	3,70
2	4		250	3,80
			500	5,00

Tableau 1 : Epaisseur des couches de NiO pour différentes conditions de dépôts pulsés cathodiques et après traitement thermique à 300°C

Les couches obtenues sont de couleur vert pâle peu homogène (Figure 8) qui devient grise après recuit. Le tableau 1 montre que l'épaisseur de la couche d'oxyde de nickel obtenue après recuit à 300°C pendant une heure augmente remarquablement en passant d'une seconde de dépôt à 2 secondes de dépôt. Cependant ces couches épaisses sont moins adhérentes et se détachent facilement après le traitement thermique. Nous avons donc choisi de déposer des couches en appliquant le potentiel -1V/ECS pendant une seconde suivie de 4 secondes de repos.

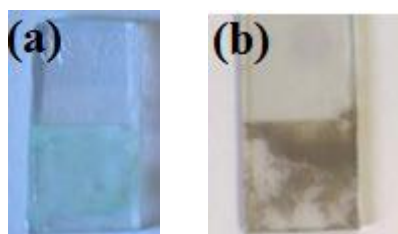


Figure 8 : Image d'une couche de NiO déposée par réduction cathodique pulsée en milieu nitrate de nickel aqueux (a) avant et (b) après traitement thermique

4. Caractérisation des couches de NiO électrodéposées par réduction cathodique pulsée en milieu aqueux

a. Mesures optiques

Les courbes de transmittance montrent que les dépôts étaient relativement transparents avant recuit et que cette propriété diminue significativement après recuit (Figure 9-a). En effet, la couche est verte avant recuit et elle devient brune après recuit ce qui explique la

diminution de la transparence qui fluctue légèrement dans la gamme de longueurs d'onde du visible.

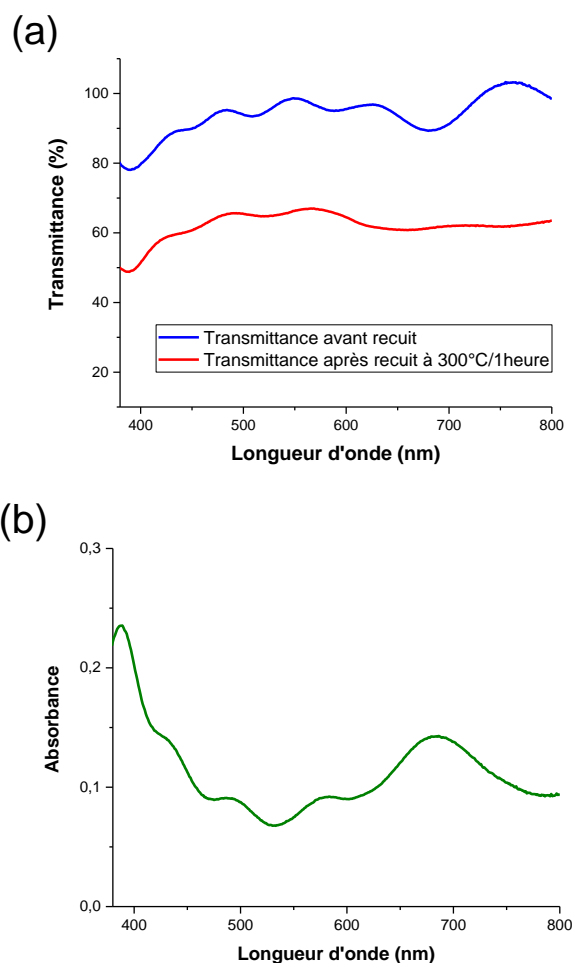


Figure 9 : (a) Courbe de transmittance de la couche NiO déposée cathodiquement en milieu aqueux avant et après recuit (b) Courbe de l'absorbance après recuit à 300°C pendant une heure

L'absorbance est calculée à partir de la formule suivante (6) :

$$a = \log_{10} \left(\frac{100}{R(\%) + T(\%)} \right) \quad (6)$$

avec R(%) la réflectance totale et T(%) la transmittance totale de la couche.

La courbe d'absorbance présente un pic d'absorption intense dans la zone de l'ultra-violet et une bande d'absorption vers 680nm (champ du rouge) (Figure 9-b). Il y a également des franges d'interférence dans le domaine du visible. La couche absorbe donc dans tout le spectre ce qui justifie sa couleur brune.

Pour déterminer le gap du composé déposé, nous avons tracé la courbe $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$. En effet nous avons (7) :

$$ah\nu = \text{const} (h\nu - E_g)^n \quad \text{et} \quad h\nu = \frac{1240}{\tau} \quad (7)$$

Avec :

const est une constante

$n=2$ pour une transition directe et $n=0,5$ pour une transition indirecte. La transition dans NiO est directe.

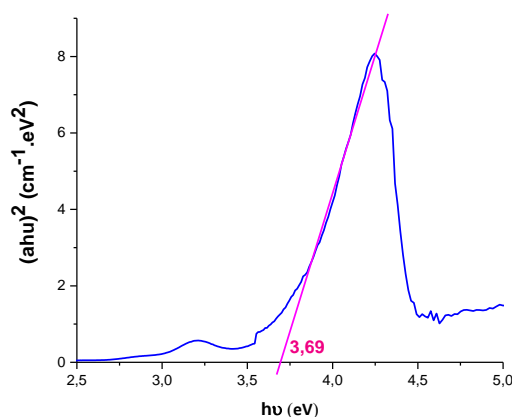


Figure 10 : Détermination de l'énergie de bande interdite de la couche NiO déposée cathodiquement en milieu aqueux

D'après la Figure 10, l'énergie de bande interdite du dépôt se situe à environ 3,69 eV. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs de NiO présentées dans la littérature [8] [9] [10].

b. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les couches de NiO électrodéposées cathodiquement en milieu aqueux présentent une morphologie très poreuse constituée de nanopaillettes interconnectées. Après une calcination à 450°C pendant 30 minutes, la couche devient plus compacte en comparaison avec une couche de NiO calcinée à 300°C pendant une heure (Figure 11).

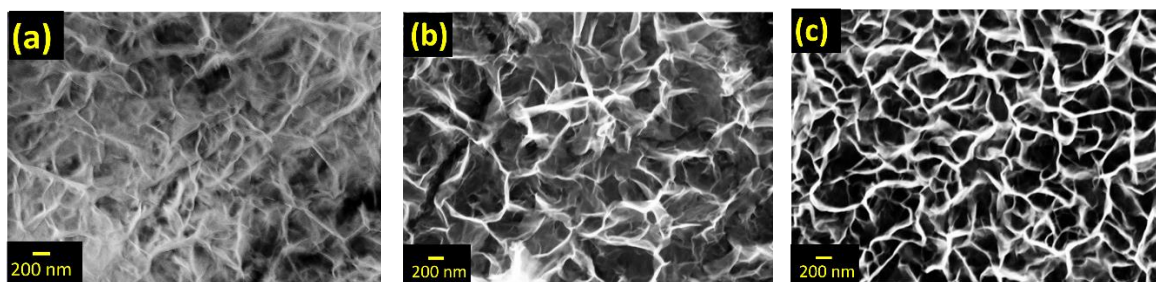


Figure 11 : Images MEB (a) avant recuit (b) après recuit à 300°C pendant une heure (c) après recuit à 450°C pendant 30 min

Une vue générale au MEB de la couche recuite à 450°C (Figure 12) montre la présence de craquelures dans la couche de NiO électrodéposée cathodiquement en milieu aqueux après recuit thermique, la couche n'est donc pas homogène et pose des problèmes de contact avec son substrat. Outre ce problème, la présence de craquelures va entraîner un contact direct entre l'électrolyte et le FTO dans les cellules et donc des pertes importantes de performances par recombinaison de charges.

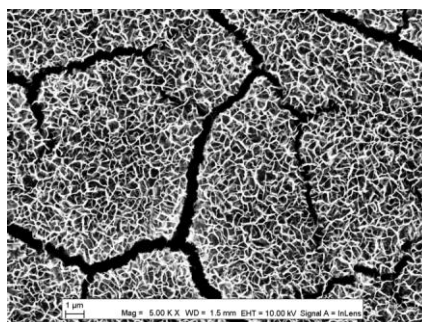


Figure 12 : Vue générale d'une couche recuite à 450°C pendant 30 minutes

c. Microscopie électronique à Transmission (MET)

Des analyses par microscopie électronique à transmission ont été effectuées au LSPM (Université Paris 13) sur la couche électrodéposée cathodiquement à -1V/ECS pendant une seconde suivi de 4 secondes de repos en milieu aqueux et recuite à 450°C pendant 30 minutes. Les observations sont représentées dans la Figure 13.

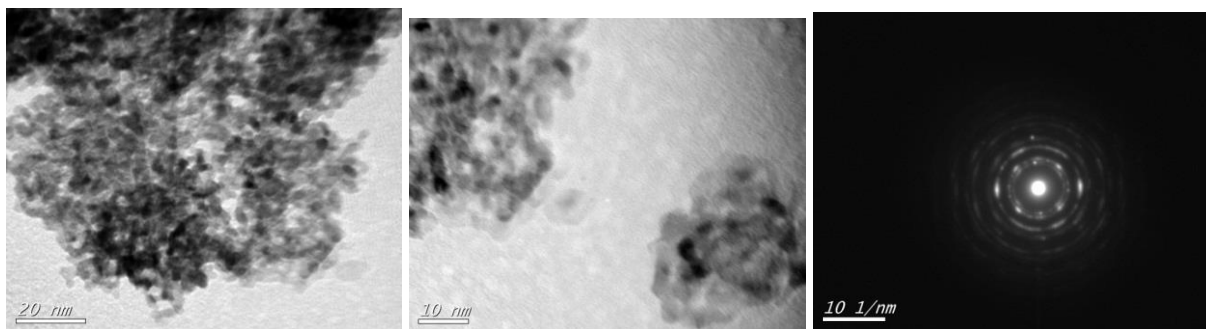


Figure 13 : Clichés MET et cliché de diffraction d'électrons obtenus sur une couche de NiO préparée par électrodépôt cathodique en milieu aqueux et recuite à 450°C durant 30 minutes

Ces analyses ont permis d'observer la présence de grains d'environ 3 nm de diamètre avec des zones moins foncées que d'autres. Le cliché de diffraction montre la présence de quelques cristaux de NiO sous forme de points brillants. Par conséquent, l'oxyde de nickel déposé cathodiquement en milieu aqueux et recuit à 450°C pendant 30 minutes est faiblement cristallin. Il est à noter que ce cliché de diffraction ne présente pas de tâches de nickel métallique ou autres. Les zones noires des clichés du MET sont probablement dues à l'agglomération des grains de NiO non stoechiométrique.

d. Spectroscopie Raman

Dans l'objectif d'identifier le composé déposé, des essais d'analyses en diffraction des rayons X ont été effectués sur les couches de NiO déposées par application d'un potentiel cathodique en bain aqueux se sont révélés inexploitable vu la coïncidence des pics de NiO avec les pics de la couche FTO et la faible cristallisation des couches. Nous avons eu donc recours à la spectroscopie Raman pour déterminer la composition du matériau déposé. Cette analyse est très sensible à la structure du cristal. Elle détecte les vibrations des phonons optiques et peut nous renseigner sur la présence des défauts cristallins. Une analyse Raman de référence a été faite sur une poudre NiO non stœchiométrique noire et une poudre stœchiométrique verte commerciales (Les analyses DRX de ces poudres sont présentées en Annexe 3-A). La spectroscopie Raman a été réalisée en utilisant un appareil Renishaw INVIA équipé d'un laser vert à 532 nm et en réglant la puissance à 10 mW. Le temps d'acquisition était de 10 secondes et trois accumulations ont été effectuées.

Les données bibliographiques récapitulent les différents pics de NiO en spectroscopie Raman comme suit [11] [12]:

- Les pics en dessous de 600 cm^{-1} sont attribués aux vibrations des phonons optiques transverses ou longitudinaux de premier ordre. Leur faible intensité nous renseigne sur la faible cristallinité du matériau NiO.
- Les pics au-dessus de 600 cm^{-1} correspondent aux vibrations des phonons optiques transverses ou longitudinaux de second ordre.
- Les pics apparaissant vers $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux bandes magnon de second ordre (2M). Ces bandes nous renseignent sur les propriétés magnétiques de NiO. L'oxyde de nickel est un composé antiferromagnétique (Figure 14) avec les ions O^{2-} qui sont situés dans un même plan (111) possèdent des spins orientés parallèlement les uns aux autres [13].

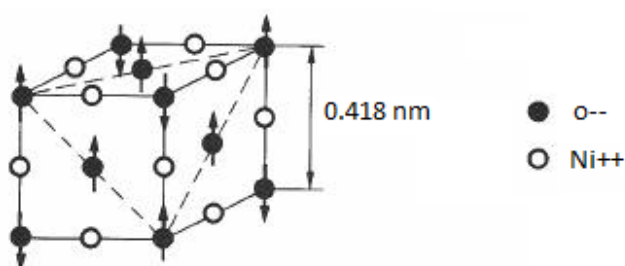


Figure 14 : Structure magnétique de l'oxyde de nickel

Les orientations dans deux plans adjacents sont antiparallèles. La disparition de la bande magnon peut indiquer la transition du NiO de l'antiferromagnétisme vers le paramagnétisme [11].

La Figure 15-a montre que la poudre de NiO non stœchiométrique présente deux bandes intenses à 509 cm^{-1} et à 1057 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux vibrations des phonons optiques longitudinaux de premier (1LO) et de second ordre (2LO). Une autre bande moins intense apparaît à 684 cm^{-1} qui peut correspondre aux vibrations des phonons optiques transverses de second ordre (2TO).

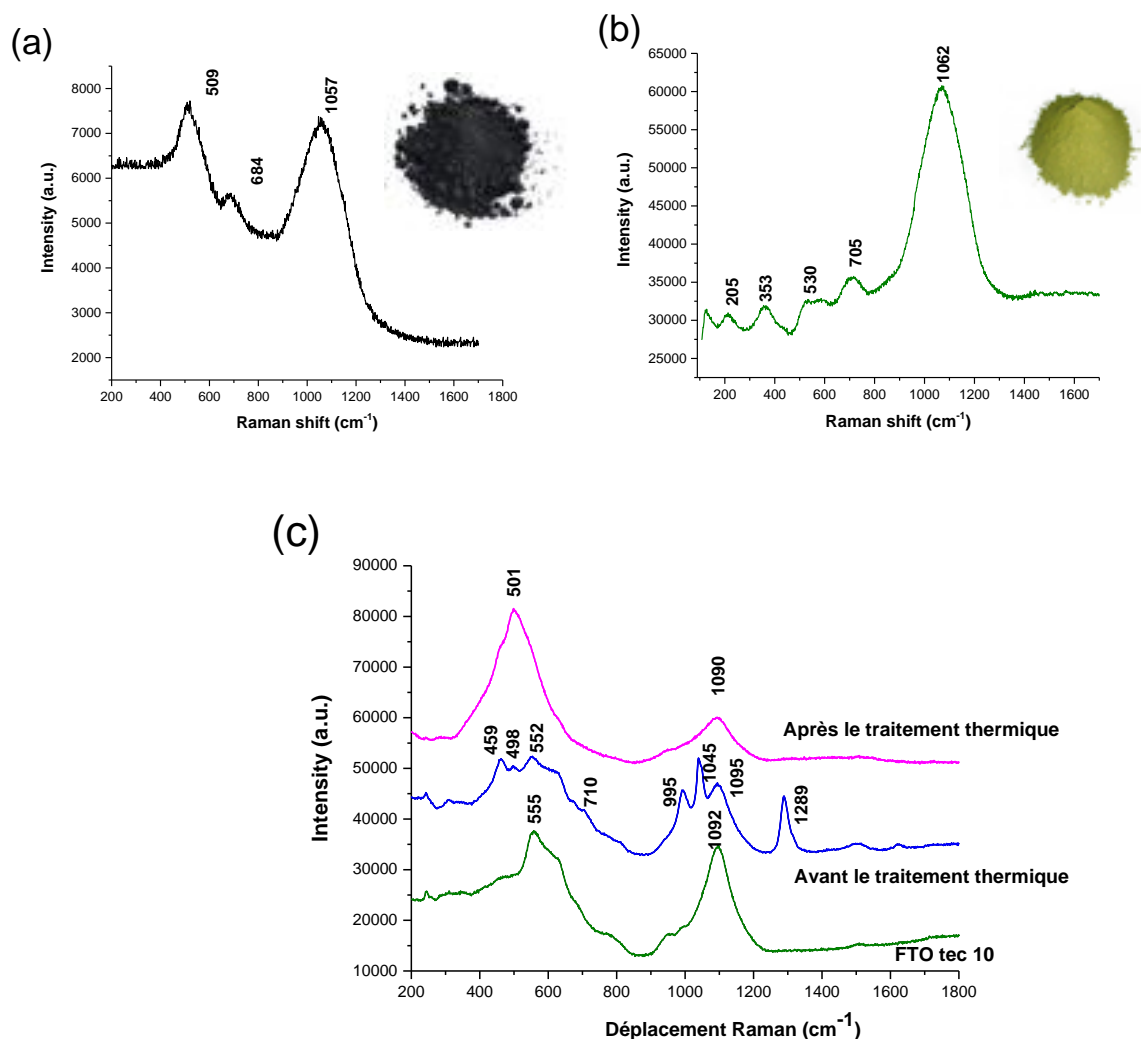


Figure 15 : Spectroscopie Raman (a) d'une poudre NiO non stœchiométrique (b) d'une poudre NiO stœchiométrique (c) d'une couche déposée cathodiquement en milieu aqueux avant et après recuit à 300°C pendant une heure.

Le spectre Raman de la poudre de NiO stœchiométrique (Figure 15-b) montre également la présence d'une bande intense 2LO à 1062 cm⁻¹. Des bandes de faible intensité sont observées à 205 cm⁻¹, 353 cm⁻¹, 530 cm⁻¹ et 705 cm⁻¹. Les bandes à 353 cm⁻¹, 530 cm⁻¹ et 705 cm⁻¹ peuvent être attribuées respectivement à 1TO, 1LO et 2TO caractéristiques des vibrations du NiO. La bande à 205 cm⁻¹ peut être due à la vibration du verre sur lequel nous avons étalé la poudre de NiO stœchiométrique pendant l'analyse Raman.

La Figure 15-c montre l'apparition de plusieurs pics Raman avant le traitement thermique. La plupart de ces pics sont caractéristiques du α -Ni(OH)₂ (459 cm⁻¹, 710 cm⁻¹, 995 cm⁻¹, 1045 cm⁻¹). Après un traitement thermique à 300°C, deux larges bandes caractéristiques

des vibrations dans NiO sont présentes vers 501 cm^{-1} (1LO) et vers 1090 cm^{-1} (La bande apparaissant à 1090 cm^{-1} peut être due à la vibration du FTO ou 2LO). Un élargissement à gauche de la première bande provient de la vibration du phonon optique transverse de premier ordre (1TO). La largeur des pics peut être attribuée aux vacances d'oxygène et/ou aux défauts de nickel qui peuvent exister dans la couche [13] [14].

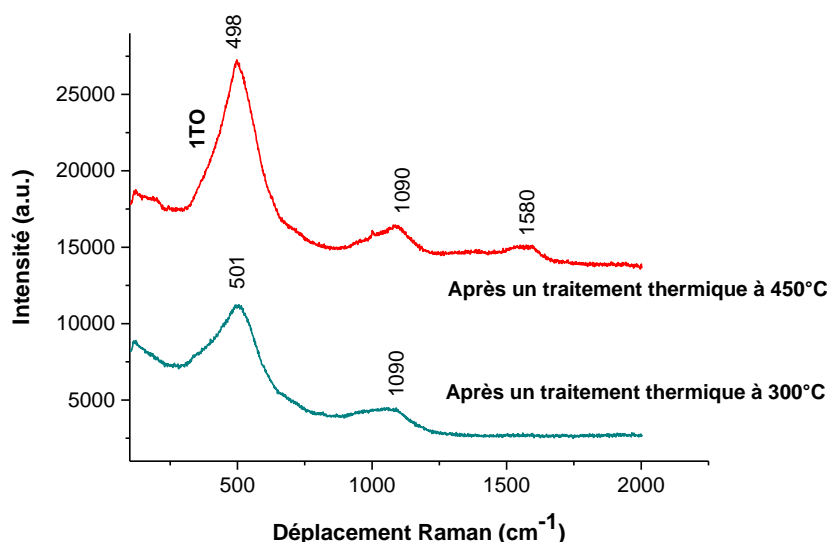


Figure 16 : Spectroscopie Raman du NiO après un recuit thermique à deux températures différentes : 300°C pendant une heure et 450°C pendant 30 minutes

Après un traitement thermique à 450°C pendant 30 minutes, les bandes deviennent plus étroites et la bande magnon apparaît vers 1580 cm^{-1} , ce qui prouve que l'augmentation de la température de recuit a contribué à l'amélioration de la cristallinité du matériau (Figure 16).

e. Caractérisation électrochimique

La caractérisation électrochimique sert à évaluer la stabilité de la couche dans une solution de NaOH (0,5M) en appliquant des balayages dans la gamme de potentiel $[-0,4 ; 0,6\text{V/ECS}]$ avec une vitesse de balayage de 10 mV/s . La couche a été cyclée 50 fois dans cette solution afin de voir son comportement vis-à-vis des ions de la solution de soude en fonction des cycles.

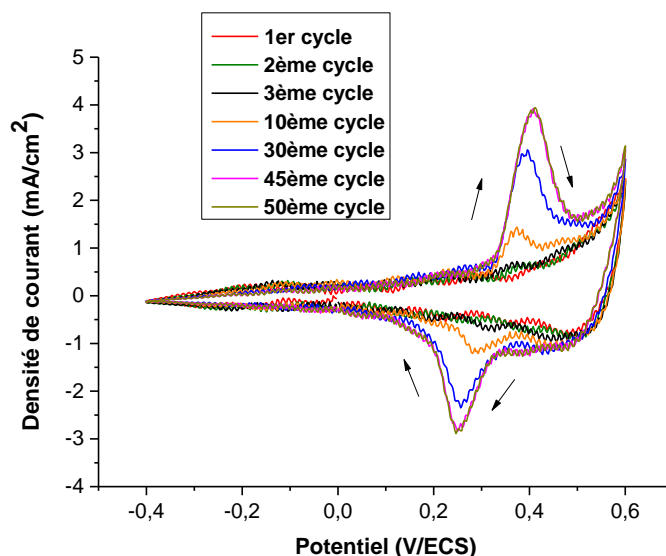
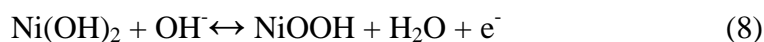


Figure 17 : Cyclage de la couche de NiO recuite à 450°C pendant 30 minutes dans une solution de NaOH (0,5M) ($v_b=10 \text{ mV.s}^{-1}$)

La densité de courant augmente avec le nombre de cycles (Figure 17). En balayant dans le sens positif, la couche de couleur grise devient de plus en plus noire et quand nous inversons le sens de balayage, la couleur noire s'éclaircit. Bouessay et al. ont proposé un mécanisme en deux étapes pour expliquer ce qui se passe lors du cyclage d'une couche d'oxyde de nickel dans une solution basique [15]. Comme illustré dans la Figure 18, la première étape est une conversion chimique de l'oxyde de nickel qui est instable en milieu aqueux basique. Il s'hydrate pour donner l'hydroxyde de nickel. La deuxième étape est une conversion électrochimique qui consiste en l'oxydation de l'hydroxyde de nickel [5]. En effet, lors du cyclage, les ions OH^- s'insèrent dans cette couche d'hydroxyde pour donner l'oxyhydroxyde de nickel selon la réaction (8) :



Ainsi l'hydroxyde de nickel réagit facilement avec les ions OH^- de la solution quand nous balayons dans le sens positif pour donner l'oxyhydroxyde de nickel de couleur noire et quand nous balayons dans le sens négatif, le NiOOH est réduit en $\text{Ni}(\text{OH})_2$ transparent en désinsérant un OH^- . A partir du 45^{ème} cycle, la courbe est stable et présente un pic anodique à 0,4V/ECS et un pic cathodique vers 0,25 V/ECS. La couche cyclée 50 fois devient non adhérente et elle s'est rapidement détachée.

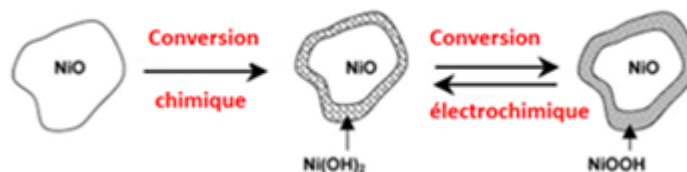


Figure 18 : Schéma du mécanisme de conversion chimique et de conversion électrochimique du NiO en milieu très basique d'après [15]

Bouessay et al. ont défini un cycle de vie de la couche d'oxyde de nickel au cours du balayage. Ce cycle de vie est composé de trois périodes : une période d'activation durant laquelle la capacité coulométrique cathodique augmente et la nature de la couche est progressivement modifiée. Cette période est courte pour les couches denses. Par la suite une période stationnaire s'impose suivie de l'étape de la dégradation (Figure 19). Dans le cas de la couche de NiO obtenue par réduction cathodique en milieu aqueux, la couche est activée jusqu'au 45^{ème} cycle puis elle entre dans un état stationnaire jusqu'au 50^{ème} cycle et elle finit par se dégrader après le 50^{ème} cycle.

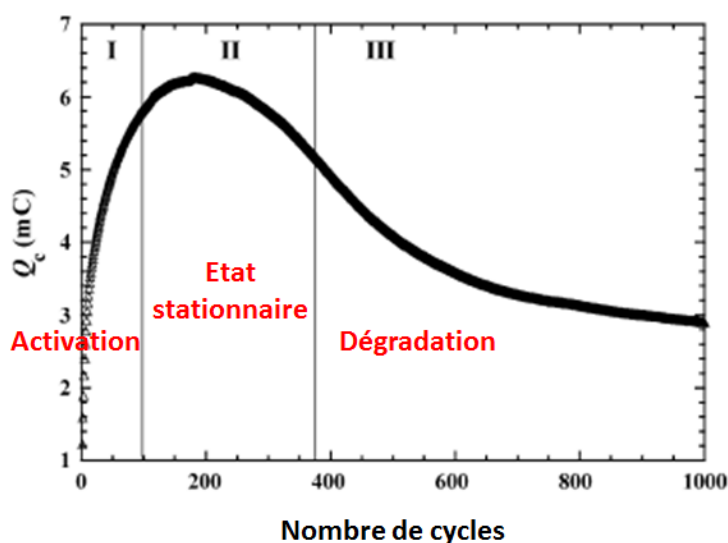
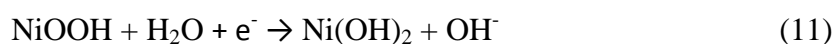


Figure 19 : Cycle de vie d'une couche d'oxyde de nickel cyclée dans une solution d'hydroxyde [15]

I. Electrodépôt anodique d'oxyde de nickel en milieu aqueux

L'électrodépôt cathodique de l'oxyde de nickel en milieu aqueux a été largement étudié en littérature. Cependant très peu de travaux ont porté sur l'électrodépôt anodique en

milieu aqueux. Tench et Warren [16] ont été les premiers à développer un protocole expérimental d'électrodépôt anodique de l'oxyde de nickel puis Wu et al. [17] [18] [19] se sont basés sur les travaux de ces derniers pour déposer des couches poreuses de NiO et étudier les caractéristiques de ces couches en fonction des potentiels anodiques appliqués. Le mécanisme réactionnel décrit dans la littérature suppose que les ions Ni^{2+} de la solution s'oxydent lors de l'électrodépôt en Ni^{3+} (9), ce qui permet de déposer l'oxyhydroxyde de nickel de couleur noire (10) à la surface de l'électrode de travail selon les réactions :



Braun et al. ont proposé dans un article paru dans « Nature Technology » en 2011 [20] une nouvelle méthode d'électrodépôt anodique pour déposer l'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) sur une électrode de nickel macroporeuse afin de l'utiliser comme cathode dans les batteries nickel –hydrure (NiMH). Nous avons repris cette méthode pour obtenir des couches d'oxyde de nickel par électrodépôt anodique en milieu aqueux. Après dépôt de NiOOH, les couches ont été recuites pour les réduire en NiO.

La composition du bain de dépôt est la suivante : 0,5 M de sulfate de nickel (NiSO_4), 0,5M de sulfate de sodium (Na_2SO_4), 0,5 M d'acétate de sodium (CH_3COONa) [20]. L'acétate de sodium joue le rôle de solution tampon pour garder le pH entre 6.5 et 7.5 durant l'électrodépôt [18]. Ce bain est maintenu à 60°C et le dépôt est réalisé en mode pulsé en appliquant un potentiel de 1,4 V/ECS pendant une seconde suivi de 4 secondes de repos à 0V/ECS. La boucle se répète n fois selon le nombre d'itérations appliqué.

1. Etude de système par voltampérométrie cyclique

Avant de commencer les dépôts, une étude de voltampérométrie cyclique du bain aqueux a été réalisée en faisant varier plusieurs paramètres afin de choisir les conditions optimales de synthèse. Cette étude a été effectuée dans la gamme de potentiel [-0,5 ; 1,4 V/ECS] avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

a. Effet de la température du bain

La température du bain est l'un des paramètres clés qui peut influencer les caractéristiques physico-chimiques du dépôt. Différentes températures du bain ont été donc examinées (40°C, 60°C et 80°C). Aucun changement dans l'allure des voltampérogrammes n'a été décelé (Figure 20). Cependant, la couleur noire de dépôt d'accroît en passant de 40°C à 80°C. A une température de 80°C, le dépôt se détache facilement. A 60°C, le dépôt est homogène et adhérent.

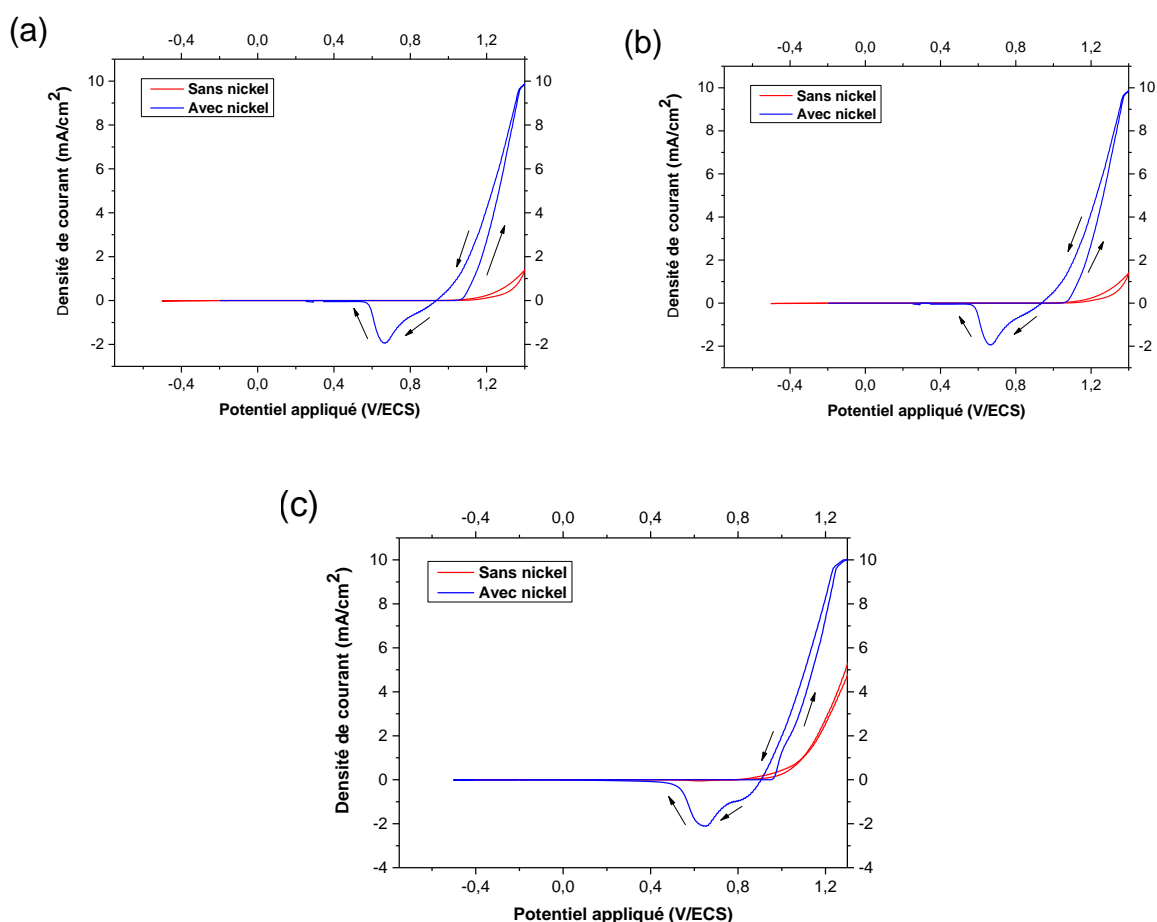


Figure 20 : Voltampérométrie cyclique du bain anodique en absence et en présence de nickel à (a) 40°C, (b) 60°C et (c) 80°C ($v_b=10 \text{ mV.s}^{-1}$)

b. Effet de la présence du nickel sur la courbe d'oxydation

Afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel de l'électrodépôt anodique, nous avons effectué un voltampérogramme en absence et en présence de nickel dans la gamme de potentiel [-0,5 ; 1,4 V/ECS] avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. (Figure 21).

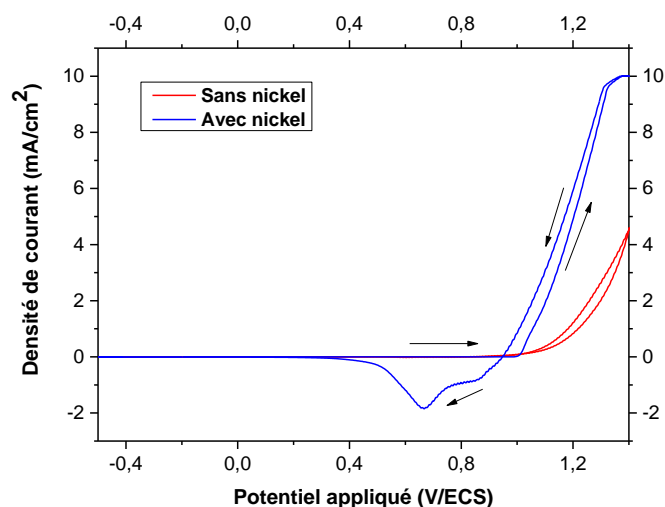


Figure 21 : Voltampérométrie cyclique du bain anodique en absence et en présence du nickel dans la gamme de potentiel [-0,5 ; 1,4V/ECS] ($v_b=10 \text{ mV.s}^{-1}$)

En balayant dans le sens anodique, une vague d'oxydation apparaît à partir de 1V/ECS avec la formation d'un film présentant une coloration noire vers 1,2V/ECS et qui devient de plus en plus accentuée vers 1,4V/ECS. Cette coloration disparaît pendant la réduction cathodique. Cette couleur noire a pour origine l'oxydation des ions Ni^{2+} de la solution en Ni^{3+} et la formation de l'oxyhydroxyde de nickel à la surface de l'électrode [21] [22] [23] .

c. Effet de la concentration du précurseur de nickel

La concentration en précurseur de nickel est un élément déterminant dans l'électrodépôt. Deux concentrations de sulfates de nickel (0,25M et 0,5M) ont été étudiées en voltampérométrie cyclique dans un bain de 0,5M de sulfate de sodium et 0,5 M d'acétate de sodium. La gamme de potentiel étudiée est comprise entre -0,5 V/ECS et 1,4 V/ECS avec une vitesse de balayage de 10 mV/s (Figure 22).

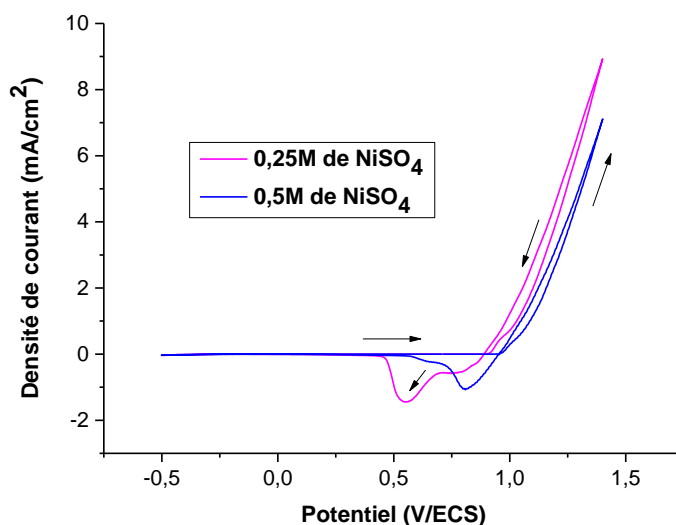


Figure 22 : Voltampérométrie cyclique du bain anodique avec 0,25M et 0,5M de NiSO_4 dans la gamme de potentiel $[-0,5 ; 1,4\text{V/ECS}]$ ($v_b=10 \text{ mV.s}^{-1}$)

La Figure 22 montre qu'en introduisant la moitié de la quantité de sulfate de nickel (0,25M) dans le bain de dépôt aqueux, la densité de courant de dépôt est plus importante, le potentiel d'oxydation de Ni^{2+} en Ni^{3+} est plus bas (0,92V/ECS contre 1V/ECS pour NiSO_4 (0,5M)) et le potentiel de réduction des ions Ni^{3+} en Ni^{2+} vire vers des potentiels plus faibles. Par conséquent, une concentration de 0,25M de NiSO_4 nous procure une large gamme de potentiel de dépôt et nous permet d'obtenir une quantité de dépôt plus importante. Une mesure d'épaisseur par profilométrie a été effectuée sur des dépôts de NiO réalisés avec une concentration de 0,25M de NiSO_4 et une concentration de 0,5M de NiSO_4 pour confirmer les résultats de voltampérométrie cyclique (Tableau 2).

	Concentration de NiSO_4 (M)	Potentiel de dépôt (V)	Nombre d'itérations	Epaisseur moyenne (μm)
Couche 1	0,25	1,4V pendant 1s 0V pendant 4s	1000	7,9
Couche 2	0,5	1,4V pendant 1s 0V pendant 4s	1000	4,1

Tableau 2 : Mesure d'épaisseurs de couches de NiO réalisées à différentes concentrations de NiSO_4

D'après le tableau 2, l'épaisseur d'une couche d'oxyde de nickel électrodéposée dans un bain anodique aqueux contenant 0,25M de sulfate de nickel est quasiment le double d'une

couche déposée dans les mêmes conditions expérimentales en présence d'une concentration de 0,5 M de sulfate de nickel. Les épaisseurs obtenues ont permis d'appuyer les résultats de voltampérométrie cyclique et de mettre en évidence la liaison étroite entre l'épaisseur de dépôt et la concentration du précurseur du nickel. Cependant, nous nous attendions à obtenir une épaisseur de dépôt plus importante avec la concentration de précurseur de nickel la plus élevée donc avec une concentration de 0,5M de NiSO_4 mais les résultats de voltampérométrie cyclique et les mesures d'épaisseur montrent que l'efficacité de dépôt est plus importante à faible concentration en précurseur de nickel (0,25M). Une étude plus poussée sera nécessaire pour expliquer ce résultat.

2. Conditions expérimentales

L'étude du bain de dépôt anodique par voltampérométrie cyclique nous a permis de choisir les paramètres de dépôt. Nous avons donc travaillé en utilisant une solution aqueuse de sulfate de nickel NiSO_4 (0,25M), d'acétate de sodium (0,5M) et de sulfate de sodium (0,5M) maintenue dans un bain marie à 60°C. Le pH mesuré de la solution est de 6.5. L'électrodépôt est réalisé à 1,4 V/ ECS pendant 1 seconde suivi d'un repos à 0V/ECS pendant 4 secondes. La boucle se répète n fois selon le nombre d'itérations appliqué [20]. Les dépôts ont été recuits à 300°C pendant une heure. Une rampe douce de 15°C/min a été utilisée pour limiter au maximum les problèmes de craquelures. La Figure 23 présente des photos d'une couche avant et après recuit.

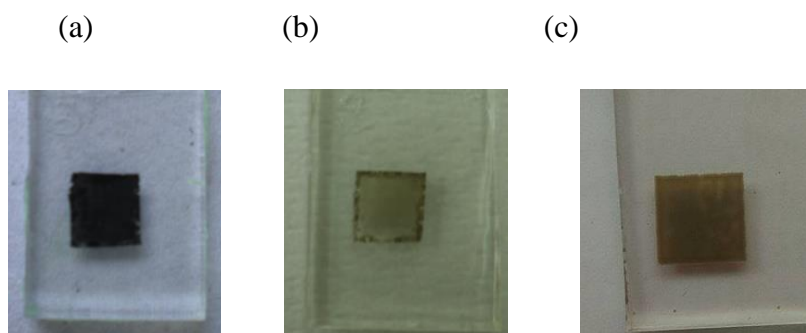


Figure 23 : Couche de NiOxHy déposée par oxydation en milieu aqueux (a) avant et (b) après traitement thermique (c) Couche de NiO nanoparticulaire sérigraphiée du laboratoire CEISAM

La couche obtenue après électrodépôt anodique est noire homogène et adhérente. Après un traitement thermique d'une heure à 300°C, elle devient de couleur gris-vert et s'approche de la couleur d'une couche NiO sérigraphiée (Figure 23).

Des mesures optiques ont été effectuées sur la couche de NiOxHy déposée par oxydation. La transmittance de la couche devient plus importante après recuit. Elle passe de 46% à 60% à 550 nm (Figure 24-a). Cette valeur est plus faible que celle obtenue avec une couche de NiO déposée par réduction en milieu aqueux (66% à 550nm). Cette légère différence de transmittance après un recuit à 300°C pendant une heure peut être attribuée à l'existence de Ni^{3+} de couleur noire dans la couche de NiOxHy anodique. Les valeurs de transmittance obtenues pour les électrodépôts en milieu aqueux sont meilleures que celles obtenues avec le NiO déposé par pulvérisation [24] ou par dépôt chimique [25] mais restent plus faibles que celles obtenues avec le NiO déposé par la méthode de sol-gel (93,6%) [26]. Les mesures optiques nous ont permis de déterminer l'énergie de bande interdite de la couche de NiO déposée en milieu aqueux par imposition d'un potentiel anodique en mode pulsé (Figure 24-b).

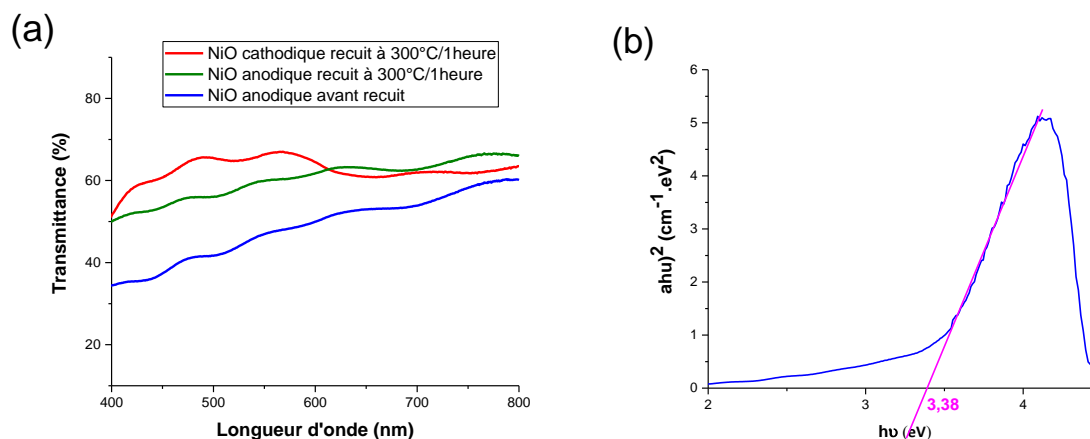


Figure 24 : (a) Mesures de transmittance et (b) détermination de l'énergie de bande interdite (transition directe) de la couche NiOxHy déposée par oxydation en milieu aqueux

La courbe de $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ nous donne une énergie de bande interdite de 3,38 eV (Figure 24-b). Cette valeur semble faible mais est compatible avec certaines valeurs présentées dans quelques articles de la littérature [14] [27].

La caractérisation électrochimique de la couche de NiO recuite à 300°C pendant une heure a été réalisée dans une solution de NaOH (0,5M) en appliquant 50 balayages dans la gamme de potentiel [-0,4 ; 0,6V/ECS] avec une vitesse de balayage de 10 mV/s dans

l'objectif d'examiner son comportement vis-à-vis des ions hydroxydes de la solution en fonction des cycles.

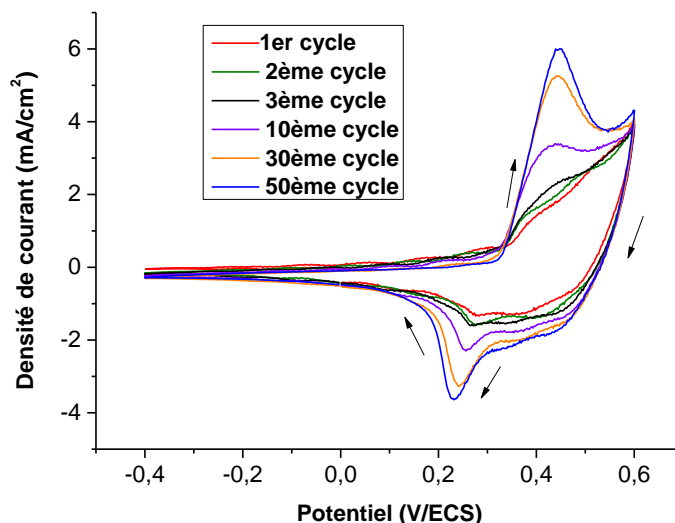


Figure 25 : Caractérisation électrochimique de la couche de NiOxHy recuite à 300°C pendant une heure dans une solution de NaOH (0,5M) ($v_b=10 \text{ mV.s}^{-1}$)

D'après la Figure 25, les pics cathodiques et anodiques deviennent de plus en plus intenses avec le nombre des cycles et la couche oxydée devient de plus en plus noire. La couleur grise de la couche vire au noir en oxydation à partir de 0,4V/ECS et devient plus claire en réduction. Le mécanisme est similaire à celui décrit dans la section II.4.e. Il implique la formation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ au contact de la solution basique et la réaction d'oxydation de ce composé pour donner l'oxyhydroxyde de nickel en balayant dans le sens d'oxydation. Ensuite, le NiOOH est réduit en $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en balayant dans le sens de la réduction. La densité de courant continue à augmenter même après 50 cycles et la couche est toujours adhérente contrairement au dépôt cathodique. Nous pouvons donc conclure que la couche de NiO déposée par oxydation en milieu aqueux reste en période d'activation même après 50 cycles contrairement à la couche de NiO déposée par réduction cathodique en milieu aqueux. Il est aussi à noter que la densité de courant du pic anodique et cathodique est plus importante dans le cas de l'oxyde de nickel obtenu par oxydation. Par conséquent, nous pouvons conclure que le NiO obtenu par oxydation présente une surface spécifique plus importante que le NiO obtenu par réduction.

Le cliché MEB présenté dans la Figure 26 montre une structure de couche poreuse composée de nanopaillettes interconnectées qui présentent quelques pores. On note aussi la présence de craquelures dans la couche.

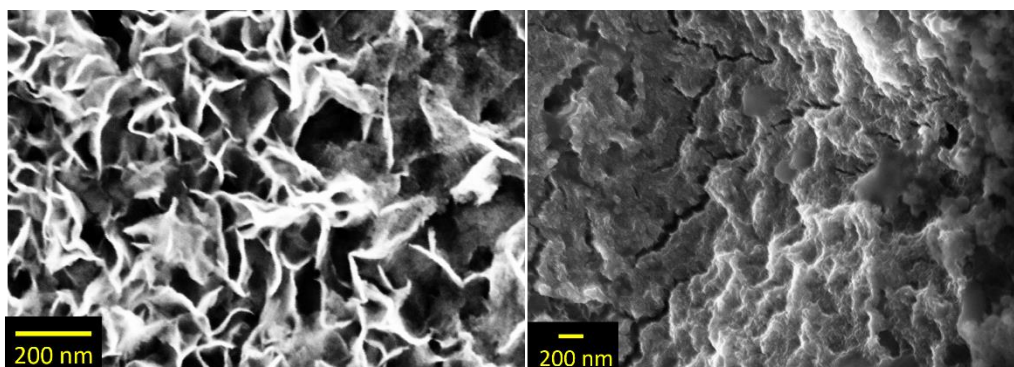
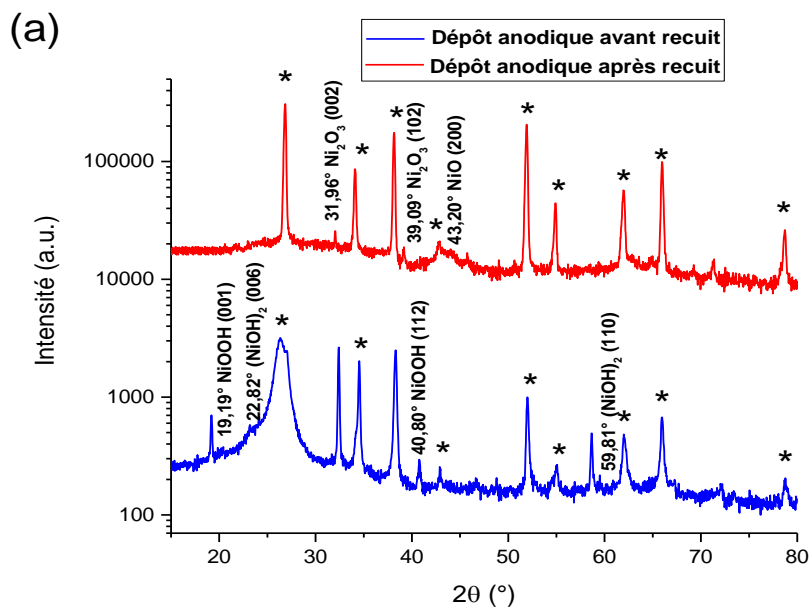


Figure 26 : Observations MEB de la couche de NiOxHy déposée par oxydation en milieu aqueux et recuite à 300°C pendant une heure

Afin d'identifier la composition des couches, une analyse de diffraction des rayons X (DRX) couplée à une analyse de spectroscopie Raman a été réalisée avant et après recuit thermique à 300°C pendant une heure. La Figure 27 présente les deux caractérisations.



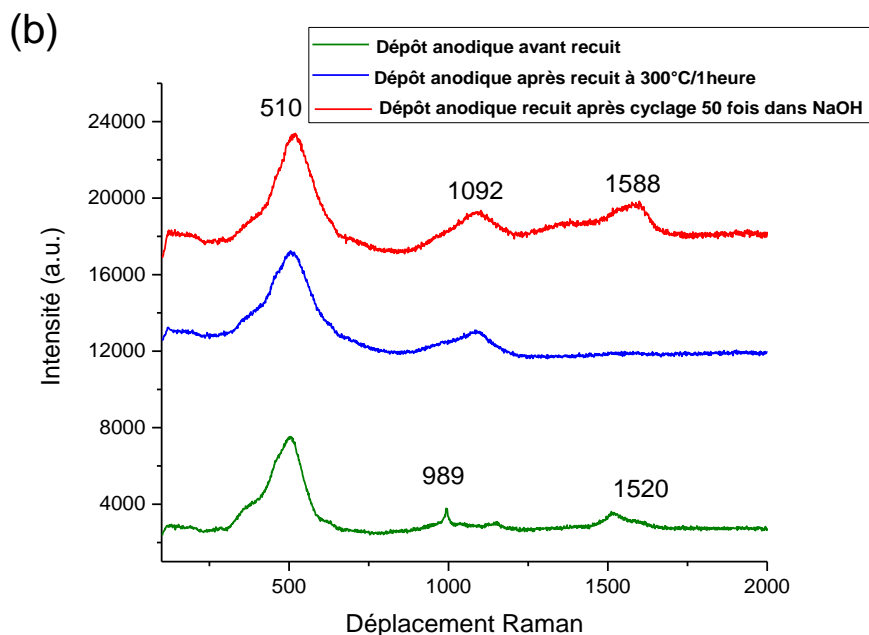


Figure 27 : Analyse (a) DRX et (b) spectroscopie Raman des couches de NiOxHy déposées par oxydation en milieu aqueux

D'après la Figure 27-a, la couche déposée par oxydation en milieu aqueux avant recuit présente des pics de diffraction de α -Ni(OH)₂ vers 22,82° et 59,81° correspondant respectivement aux faces (006) et (110) selon la fiche JCPDS 038-0715. Ces pics sont de faible intensité. Des pics de diffraction de l'oxyhydroxyde de nickel apparaissent également vers 19,19° et 40,80°, attribués respectivement aux faces (001) et (112) d'après la fiche JCPDS 059-0464. Après recuit, un pic caractéristique de NiO (200) apparaît à 43,20°. D'autres pics correspondant à Ni₂O₃ sont aussi présents [28].

D'après l'analyse effectuée en spectroscopie Raman (Figure 27-b), la couche avant recuit présente un pic à 989 cm⁻¹ qui témoigne de la présence des hydroxydes de nickel [29]. Après recuit à 300°C pendant une heure, on ne voit que les bandes caractéristiques de l'oxyde de nickel vers 510 cm⁻¹ et 1092 cm⁻¹. Une analyse Raman a été réalisée après un cyclage de 50 fois de la couche recuite dans la solution NaOH (0.5M). Cette analyse a signalé l'apparition d'une bande vers 1588 cm⁻¹ en plus des bandes vers 510 cm⁻¹ et vers 1092 cm⁻¹.

II. Résultats de cellules solaires

Les différentes analyses physicochimiques réalisées ont permis d'affiner la composition et la morphologie des couches d'oxyde de nickel déposées en milieu aqueux. Ces couches ont été insérées dans des DSSCs de type p afin d'évaluer leurs performances photovoltaïques. Les colorants ont été fournis par le laboratoire CEISAM (Université de Nantes). Les films ont été activés thermiquement avant de les sensibiliser. En effet, ils étaient calcinés à 200°C pendant une demi-heure puis après retour à 80°C, ils étaient plongés pendant une nuit dans une solution de colorant à température ambiante. Le lendemain, les films étaient rincés abondamment avec de l'acétonitrile (Solvant dans lequel le colorant P1 a été dissout) puis séchés avec un courant d'air. La contre-électrode était du platine déposé sur FTO. La photocathode et la contre-électrode étaient scellées à l'aide d'un polymère Surlyn de 25 µm d'épaisseur. Le mode opératoire détaillé de la fabrication des cellules solaires à colorant est décrit en Annexe 1.

1. NiO obtenu par réduction en milieu aqueux

Les couches d'oxyde de nickel obtenues en réduction cathodique en milieu aqueux ont été sensibilisées par le colorant P1 (Figure 28-a).

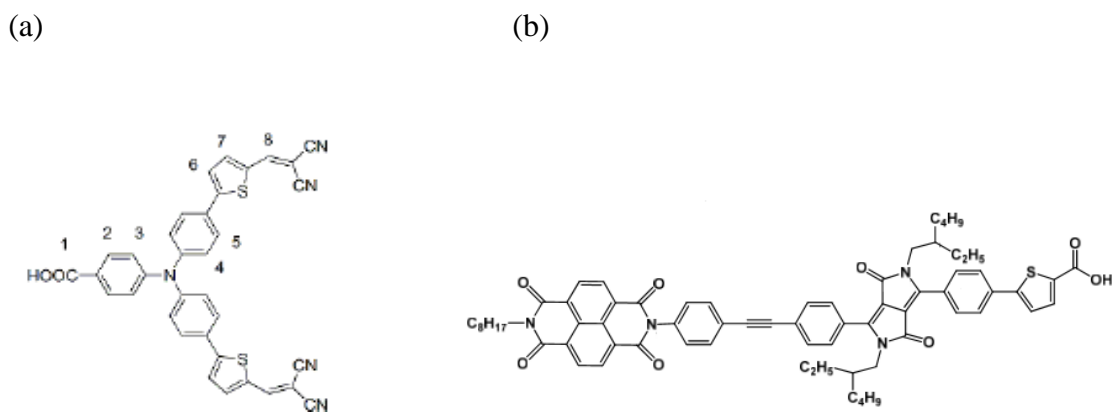


Figure 28 : Structure moléculaire des colorants utilisés dans les cellules (a) P1 (b) DPP-NDI

L'électrolyte était composé de : 0,1M de thiocyanate de guanidium, 0,03M de I₂, 0,6 de DMPH (liquide ionique) et 0,5 M de terbutylpyridine dans 1 mL de carbonate de propylène. Le tableau ci-dessous (Tableau 3) rassemble les résultats obtenus :

Electrodépôt cathodique	Colorant	Epaisseur (μm)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	Rendement (%)
Cellule 1	P1	2,00	0,390	110	24,91	0,010
Cellule 2	P1	2,50	0,540	70	26,87	0,010
Cellule 3	P1	4,58	0,366	97	21,00	0,007
Cellule 4	P1	4,00	0,340	120	23,37	0,009
Cellule 5	P1	1,60	0,265	100	23,70	0,006
Cellule 6	P1	2,00	0,300	100	25,19	0,007

Tableau 3 : Résultats des cellules solaires à base de couches de NiO déposées par réduction en milieu aqueux

Les rendements de cellules étaient bas, ne dépassant pas 0,01%. Cependant, ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus avec des couches nanoparticulaires de NiO (inframat, taille des particules : 20 nm) préparées par la méthode de « Doctor Blade » (J_{sc} = 0,150 mA/cm², V_{oc} = 70 mV, ff = 29% et η = 0,003%). Nous avons utilisé les mêmes conditions expérimentales pour le montage des cellules à base de NiO nanoparticulaire.

2. NiO obtenu par oxydation en milieu aqueux

Les couches d'oxyde de nickel déposées par oxydation en milieu aqueux ont été sensibilisées par P1 et par DPP-NDI. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4. Nous avons réalisé et caractérisé la cellule 1 au laboratoire MPOE et les autres cellules ont été élaborées et caractérisées au laboratoire CEISAM à partir de nos couches.

Electrodépôt anodique	Colorant	Epaisseur (μm)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	Rendement (%)
Cellule 1	DPP-NDI	1,47	0,073	178	49,30	0,0070
Cellule 2	P1	1,83	0,013	128	33,00	0,0006
Cellule 3	P1	1,37	0,012	115	32,00	0,0005
Cellule 4	P1	1,34	0,010	120	35,00	0,0004

Tableau 4 : Résultats des cellules solaires à base de couches de NiO déposées par oxydation en milieu aqueux

Les performances photovoltaïques des couches de NiO déposées par oxydation sont plus faibles que celles obtenus avec les couches de NiO déposées par réduction cathodique. Le colorant DPP-NDI a donné un meilleur résultat en termes d'efficacité et de tension de circuit ouvert, ce qui implique moins de recombinaisons interfaciales avec ce colorant. La faible valeur de J_{sc} montre un problème de surface spécifique.

III. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'électrodépôt de couches d'oxyde de nickel en milieu aqueux par la méthode de chronoampérométrie. L'électrodépôt a été effectué en réduction et en oxydation en adoptant le mode pulsé afin d'assurer l'adhérence de la couche. Les études de voltampérométrie cyclique ont été nécessaires pour choisir les conditions optimales de dépôt et les différentes caractérisations réalisées nous ont permis d'identifier le matériau déposé et de déterminer sa morphologie et sa structure. Les couches obtenues étaient très hydratées et le traitement thermique a été indispensable pour enlever les hydroxydes mais il a engendré des craquelures sur les couches qui ont été bien visibles sur les clichés de microscopie électronique à balayage. Ces craquelures sont à l'origine des faibles rendements photovoltaïques obtenus puisqu'elles créent un terrain favorable aux recombinaisons en favorisant le contact direct entre le médiateur rédox et le FTO. Ceci explique les faibles V_{oc} et FF des cellules. De plus la surface spécifique des couches semble trop faible pour permettre une bonne sensibilisation par le colorant et donc la génération d'un fort J_{sc} .

Le milieu aqueux n'est donc pas le meilleur milieu qui peut nous fournir des couches d'oxyde de nickel performantes en DSSCs de type p. Par la suite nous avons étudié l'utilisation d'autres milieux, notamment aprotiques afin d'éviter la formation d'hydroxydes et d'obtenir directement l'oxyde de nickel.

Références bibliographiques

- [1] S. Powar, T. Daeneke, M. T. Ma, D. Fu, N. W. Duffy, G. Gotz, M. Weidelener, A. Mishra, P. Bäuerle, and L. Spiccia, "Highly Efficient p-Type Dye-Sensitized Solar Cells based on Tris (1, 2-diaminoethane) Cobalt (II)/(III) Electrolytes," *Angew. Chem.Int. ED.* pp. 602–605, 2013.
- [2] I. R. Perera, T. Daeneke, S. Makuta, Z. Yu, Y. Tachibana, A. Mishra, P. Bäuerle, C. A. Ohlin, U. Bach, and L. Spiccia, "Application of the Tris (acetylacetonato) iron (III)/(II) Redox Couple in p-Type Dye-Sensitized Solar Cells," *Angew. Chem.*, vol. 127, pp. 3829–3833, 2015.
- [3] X. H. Huang, J. P. Tu, X. H. Xia, X. L. Wang, J. Y. Xiang, L. Zhang, and Y. Zhou, "Morphology effect on the electrochemical performance of NiO films as anodes for lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 188, pp. 588–591, 2009.
- [4] A. D. Jagadale, V. S. Kumbhar, D. S. Dhawale, and C. D. Lokhande, "Potentiodynamically deposited nickel oxide (NiO) nanoflakes for pseudocapacitors," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 704, no. 3, pp. 90–95, 2013.
- [5] L. Chia-ching, "Lithium-driven electrochromic properties of electrodeposited nickel hydroxide electrodes," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, pp. 1–5, 2011.

- [6] C. Rochaix, "Electrochimie Thermodynamique, cinétique - C." 1996.
- [7] G. Yang, Y. Wu, and B. Wang, "Effects of deposition temperature and annealing temperature on the morphology and electrochemical capacitance of Ni(OH)₂ thin films," *J. solid State Electrochem.*, vol. 16, pp. 3761–3767, 2012.
- [8] H. B. Kim, H. Kim, H. S. Sohn, I. Son, and H. Seong, "Effect of pH on the morphological evolution of NiO thin film synthesized on ZnO nanorod arrays by electrodeposition and post-annealing," *Mater. Lett.*, vol. 101, pp. 65–68, 2013.
- [9] Q. Wu, Y. Shen, L. Li, M. Cao, F. Gu, and L. Wang, "Morphology and properties of NiO electrodes for p-DSSCs based on hydrothermal method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 411–416, 2013.
- [10] H. Zhu, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, "Photoelectrochemistry of Mesoporous NiO Electrodes in Iodide / Triiodide Electrolytes," *J. Phys. Chem. C Lett.*, vol. 111, pp. 17455–17458, 2007.
- [11] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, and M. Pars, "Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO," *Funct. Mater. ans Nanotechnologies, J. Physcis*, vol. Conference, 2007.
- [12] G. George and S. Anandhan, "Synthesis and characterisation of nickel oxide nano fibre webs with alcohol sensing characteristics," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 62009–62020, 2014.
- [13] X. L. Wang, P. S. Ku, Q. Shao, W. F. Cheng, C. W. Leung, and A. Ruotolo, "Magnetism as a probe of the origin of memristive switching in p-type antiferromagnetic NiO," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, 22350, no. 2013, pp. 1–4, 2015.
- [14] A. Loukil, A. Boukhachem, M. Ben Amor, M. Ghamnia, and K. Raouadi, "Effects of potassium incorporation on the structural, optical, vibrational and electrical properties of NiO sprayed thin films for p-type optical windows," *Ceram. Int.*, vol. 42, pp. 8274–8289, 2016.
- [15] I. Bouessay, A. Rougier, P. Poizot, J. Moscovici, A. Michalowicz, and J. Tarascon, "Electrochromic degradation in nickel oxide thin film: A self-discharge and dissolution phenomenon," *Electrochim. Acta*, vol. 50, pp. 3737–3745, 2005.
- [16] D. Tench and L. . Warren, "Electrodeposition of conducting transition metal oxide/hydroxide films from aqueous solution," *J. Electrochem. Soc.* pp. 869–872, 1983.
- [17] M. Wu, Y. Huang, J. Jow, W. Yang, C. Hsieh, and H. Tsai, "Anodically potentiostatic deposition of flaky nickel oxide nanostructures and their electrochemical performances," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 2921–2926, 2008.
- [18] M. Wu and C. Yang, "Electrochromic properties of intercrossing nickel oxide nanoflakes synthesized by electrochemically anodic deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, pp. 33109–1, 2007.
- [19] M. Wu, Y. Huang, C. Yang, and J. Jow, "Electrodeposition of nanoporous nickel oxide film for electrochemical capacitors," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4153–4159, 2007.
- [20] H. Zhang, X. Yu, and P. V Braun, "Three-dimensional bicontinuous ultrafast-charge and discharge bulk battery electrodes," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, pp. 277–281, 2011.
- [21] A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, A. Audemer, and M. Figlarz, "Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode," *Solid State Ionics*, vol. 84, pp. 239–248, 1996.
- [22] G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, "Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, pp. 127–156, 2007.
- [23] D. Dini, Y. Halpin, J. G. Vos, and E. A. Gibson, "The influence of the preparation method of NiO_x photocathodes on the efficiency of p-type dye-sensitized solar cells," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 304–305, pp. 179–201, 2015.
- [24] F. . Ferreira, M. . Tabacniks, M. C. . Fantini, I. . Faria, and A. Gorenstein, "Electrochromic

- nickel oxide thin films deposited under different sputtering conditions,” *Solid State Ionics*, vol. 86–88, pp. 971–976, 1996.
- [25] M. M. Gomaa, M. Boshta, B. S. Farag, and M. B. S. Osman, “Structural and optical properties of nickel oxide thin films prepared by chemical bath deposition and by spray pyrolysis techniques,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 1, pp. 711–717, 2016.
- [26] K. K. Purushothaman and G. Muralidharan, “Electrochromic properties of nickel oxide and mixed Co/Ni oxide films prepared via sol–gel route,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, pp. 354–359, 2012.
- [27] K. Nakaoka, J. Ueyama, and K. Ogura, “Semiconductor and electrochromic properties of electrochemically deposited nickel oxide films,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 571, pp. 93–99, 2004.
- [28] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, B. R. Macdougall, and D. J. Lockwood, “Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties,” *Proc.R.Soc. A471 20140792*, 2015.
- [29] B. Li, M. Ai, and Z. Xu, “Mesoporous β -Ni(OH)₂: synthesis and enhanced electrochemical performance,” *ChemComm*, vol. 46, pp. 6267–6269, 2010.

Chapitre III

Préparation électrochimique d'oxyde de nickel en milieu anhydre

I. Introduction

Les dépôts d'oxyde de nickel réalisés en bain aqueux étudiés dans le chapitre II n'ont pas donné des bonnes performances photovoltaïques malgré tous les atouts que présente un bain aqueux comme la solubilité élevée des sels et la faible viscosité permettant un transport de matière rapide. Le choix d'un nouveau bain de dépôt s'est imposé. Nous allons dans ce chapitre présenter l'étude de l'électrodépôt de NiO en milieux organiques anhydres. Ces milieux semblent prometteurs vu leurs avantages indéniables par rapport au milieu aqueux. En effet, les milieux organiques anhydres possèdent une stabilité thermique importante et une large fenêtre électrochimique. Ils doivent permettre également d'accéder directement à l'oxyde sans passer par des hydroxydes et éviter le problème de craquelures détectées dans les couches électrodéposées en milieu aqueux puisqu'ils ne contiennent pas d'ions hydronium qui rendent la couche fragile.

Peu de publications ont porté sur l'élaboration d'oxyde de nickel par voie électrochimique en milieu anhydre. La plupart de ces publications se sont focalisées sur l'utilisation de liquides ioniques comme milieu anhydre [1] [2] [3] [4]. Il n'existe qu'une seule publication, à ce jour, qui reporte un électrodépôt en milieu organique aprotique DMF (Diméthylformamide), celle de Su et al. [5]. Ce dépôt a été réalisé à température ambiante vu la faible viscosité de DMF (0,802 cP à 25°C [6] contre 1 cP pour l'eau) ce qui facilite le transport des espèces électroactives sans avoir besoin d'une activation thermique. Cependant, le DMF est un solvant très toxique suspecté d'être liés à des maladies graves tel que le cancer chez les êtres humains [6]. Il est donc essentiel de le remplacer par un autre solvant moins toxique et possédant les mêmes caractéristiques physico-chimiques.

Le DMSO (Diméthylsulfoxyde) est l'un des solvants aprotiques polaires qui possède les propriétés physico-chimiques requises pour ce type d'application. Il a un point d'ébullition élevé (189°C) [7], une faible volatilité et une faible toxicité qui permettent la réalisation de réactions électrochimiques à des hautes températures de dépôt.

Nous nous sommes intéressés dans la première partie de ce chapitre à l'électrodépôt de l'oxyde de nickel en milieu DMSO. Plusieurs paramètres de dépôt ont été variés afin de trouver le mode opératoire optimal et différentes analyses physico-chimiques ont été effectuées sur les couches obtenues. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'électrodépôt d'oxyde de nickel dans un milieu éthanol par chronopotentiométrie.

II. Utilisation du milieu DMSO en chronoampérométrie

L'un des avantages majeurs de l'utilisation du DMSO comme solvant est la possibilité de réaliser un dépôt à haute température. Nous avons donc étudié le milieu réactionnel par voltampérométrie cyclique à des températures élevées (80°C, 90°C et 100°C). D'autres paramètres qui influent éventuellement sur la composition chimique et la morphologie du dépôt ont aussi été étudiés notamment le potentiel de dépôt, l'atmosphère de dissolution du précurseur de nickel et l'atmosphère du dépôt (inerte ou sous air). Après avoir identifié les conditions requises, nous avons réalisé l'électrodépôt par chronoampérométrie en mode continu. Une agitation mécanique à l'aide d'un barreau aimanté était assurée tout le long de la synthèse afin d'homogénéiser la solution. Les couches obtenues ont été caractérisées par la suite par différentes méthodes physico-chimiques puis testées dans des cellules solaires de type p.

1. Etude de l'utilisation de DMSO comme solvant

Avant de réaliser l'étude, des substrats du verre/FTO (TEC10) ont été coupés selon la dimension 1 x 2,5 cm², lavés au détergent puis ont subi une ultrasonication de 5 minutes en milieu acétone suivie de 5 minutes dans l'éthanol. Le précurseur de nickel était le nitrate de nickel hexahydrate (Ni(NO₃)₂.6H₂O) (Alfa Aesar, 98%). Le milieu réactionnel était composé d'une solution de nitrate de nickel (0,2M) dans le DMSO. Une solution de référence a été également préparée à partir de nitrate de potassium KNO₃ (0,4M) dans le DMSO. La dissolution de nitrate de nickel dans le DMSO a été réalisée sous air et sous argon. La dissolution sous argon est plus rapide que celle effectuée sous air et les courbes enregistrées montrent que les conditions de dissolution de nitrate de nickel constituent un paramètre déterminant dans l'électrodépôt. La dissolution du nitrate de potassium dans le DMSO a été réalisée uniquement sous argon. La voltampérométrie cyclique a été opérée dans la cellule électrochimique à trois électrodes décrite dans le chapitre II – Section II.3 sous une agitation de 250 rpm à différentes températures et avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

La Figure 1 présente les voltampérogrammes du système Ni(NO₃)₂/DMSO à différentes températures (80°C, 90°C et 100°C) avec une dissolution du précurseur nitrate de nickel sous air dans la Figure 1-a et une dissolution sous argon dans la Figure 1-b.

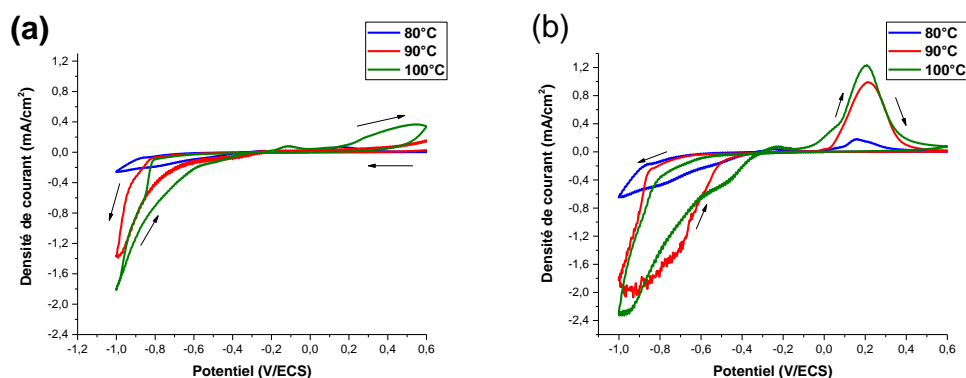


Figure 1 : Voltampérogrammes du système Ni(NO₃)₂/DMSO à différentes températures et dans la gamme de potentiel [-1 ; 0,6 V/ECS] avec une dissolution du précurseur de nickel (a) sous air (b) sous argon ($v_b=10 \text{ mV.s}^{-1}$)

Les courbes de la Figure 1 montrent clairement que la densité de courant de la vague de réduction est d'autant plus importante que la température du bain est plus élevée. Aussi, le potentiel de réduction tend vers des potentiels moins négatifs quand la température augmente.

Dans le cas où la dissolution de nitrate de nickel se fait sous argon (Figure 1-b), les pics anodiques sont mieux définis et les densités de courant des vagues de réduction correspondant aux différentes températures sont nettement plus importantes qu'en cas de dissolution sous air (Figure 1-a). En effet, en balayant dans le sens de réduction dans le cas d'une dissolution sous argon, nous constatons l'apparition d'une couleur grise sur les bords de l'électrode de travail à 80°C qui évolue vers le gris foncé tout en occupant la totalité de la surface de l'électrode à 90°C puis vers le noir à 100°C. Cependant dans le cas d'une dissolution sous air, cette couleur est beaucoup moins intense. Les températures 90°C et 100°C semblent des températures adéquates pour obtenir un dépôt. Mais étant donné le grand nombre de paramètres à maîtriser, nous avons choisi arbitrairement la température 90°C comme température du bain de dépôt pour la suite.

La Figure 2 présente des voltampérogrammes enregistrés, à une température de bain de 90°C, du blanc (nitrate de potassium dans le DMSO 0,4M), du nitrate de nickel dissous dans le DMSO sous air et du nitrate de nickel dissous dans le DMSO sous argon. La gamme de potentiel était [-1 ; 0,8V/ECS] et la vitesse de balayage 10 mV/s.

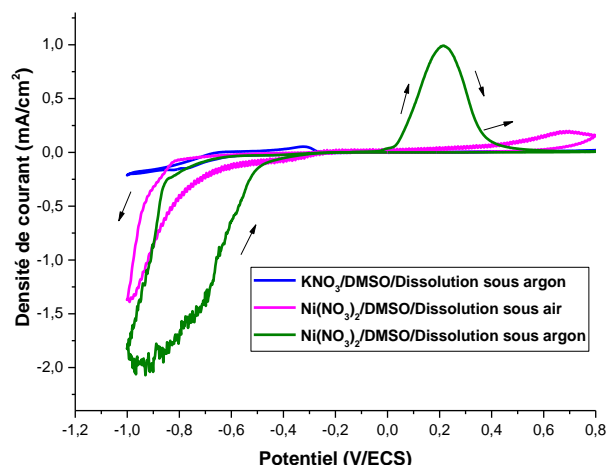


Figure 2 : Voltampérogrammes à 90°C de KNO_3/DMSO (0,4M) et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{DMSO}$ (0,2M) dissous sous air et sous argon ($v_b=10 \text{ mV.s}^{-1}$)

En comparant les deux solutions de nitrate de potassium et de nitrate de nickel qui ont été dissoutes sous argon, nous avons conclu que la vague de réduction ne dépend pas de la concentration en nitrates mais plutôt de la concentration en nickel. En effet, en présence de nickel, il y a eu une première vague de réduction des nitrates suivie d'une vague de réduction de nickel. L'augmentation du courant cathodique et anodique suite à une dissolution sous argon peut être expliquée par une bonne solubilité du précurseur de nickel sous une atmosphère inerte. L'effet de la borne négative du potentiel de balayage sur l'allure des voltampérogrammes a été dévoilé dans la Figure 3. Trois bornes négatives ont été étudiées : -0,8V ; -0,9V et -1V/ECS avec la même vitesse de balayage de 10 mV/s.

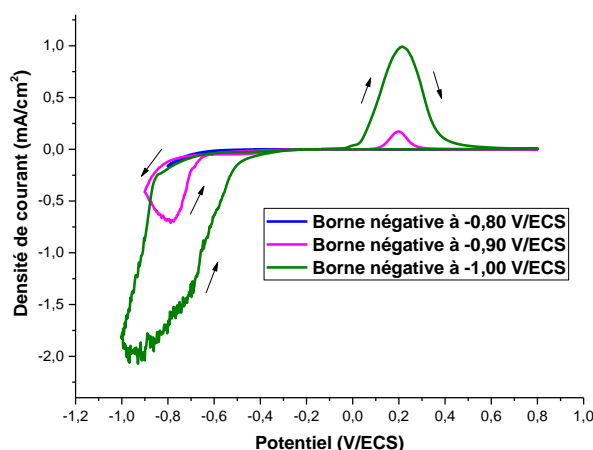


Figure 3 : Voltampérogrammes à 90°C et à différentes bornes négatives de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{DMSO}$ (0,2M) dissous sous argon ($v_b=10 \text{ mV.s}^{-1}$)

Les courbes obtenues montrent l'apparition d'un courant cathodique vers -0,65V/ECS qui devient de plus en plus important en allant vers des potentiels plus négatifs. Le courant du balayage retour est plus élevé que celui du balayage aller avec l'apparition d'une couche de couleur gris foncé. Un pic anodique apparaît vers 0,2V/ECS suite à un balayage cathodique à -0,9V/ECS et à -1 V/ECS. Ce pic témoigne de l'oxydation de la couche déposée et il est absent quand la borne négative est limitée à -0,8V/ECS.

L'effet du barbotage de gaz au cours du dépôt a été testé et les résultats sont reportés dans la Figure 4. Nous avons commencé par un barbotage d'oxygène dans le bain réactionnel tout en gardant les mêmes conditions opératoires énoncés précédemment (Température de 90°C, dissolution du nitrate de nickel sous argon) et en balayant dans la gamme de potentiels [-1 ; 0,8 V/ECS] avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Le voltampérogramme correspondant présente un courant cathodique moins intense qu'en absence du barbotage de gaz. On peut aussi noter l'absence d'un pic d'oxydation et de coloration de l'électrode FTO. Sur le plan expérimental, aucun dépôt n'a été obtenu sous un barbotage d'oxygène. Cependant, le courant cathodique enregistré reste plus important que celui du nitrate de potassium en milieu DMSO, ce qui implique la présence d'une réaction parasite de réduction d'oxygène moléculaire. En présence d'un barbotage d'argon, on note une vague de réduction légèrement plus importante que celle enregistrée en absence de barbotage, accompagnée de l'apparition d'une couche noire. Lors du balayage retour, trois pics d'oxydation sont présents qui peuvent signaler le dépôt de plusieurs espèces oxydées ou le dépôt de la même espèce avec des environnements différents. Le comportement de la couche déposée est plus complexe suite au barbotage d'argon dans la solution. Nous avons donc réalisé dans la suite l'électrodépôt sans barbotage de gaz.

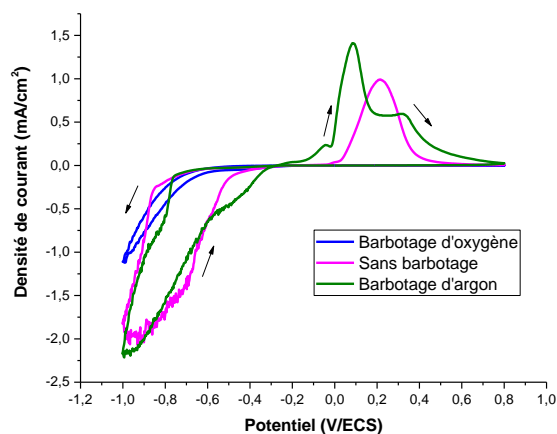


Figure 4 : Effet du barbotage du gaz sur le voltampérogramme du bain de dépôt à 90°C

2. Préparation électrochimique et caractérisation des couches de NiO en milieu DMSO

a. Préparation électrochimique

La voltampérométrie cyclique nous a permis de définir les conditions opératoires de l'électrodépôt d'oxyde de nickel en milieu DMSO. Le protocole expérimental est le suivant : une masse de 2,9 g de nitrate de nickel a été dissoute dans 50 mL de DMSO dans une fiole jaugée que nous avons mis sous argon pendant quelques secondes puis maintenu fermée sous agitation pendant 2 minutes en bain marie à 90°C jusqu'à la dissolution complète du précurseur de nickel. La solution est par la suite versée dans la cellule électrochimique à trois électrodes. Son pH a été évalué à 6.8. Le bain de dépôt est maintenu à une température de 90°C grâce à un bain marie et la réaction s'opère sous agitation de 250 rpm. Le substrat est un verre FTO de dimension 1,5 x 1,5 cm² et la contre-électrode est un fil de platine. Comme nous l'avons discuté dans le paragraphe II.1., le dépôt a lieu à un potentiel inférieur à -0,8V/ECS. Nous avons donc appliqué trois potentiels différents : -0,80V/ECS ; -0,85V/ECS et -0,90V/ECS pendant 500 s. Les courbes de dépôt ainsi que les charges déposées sont illustrées dans la Figure 5.

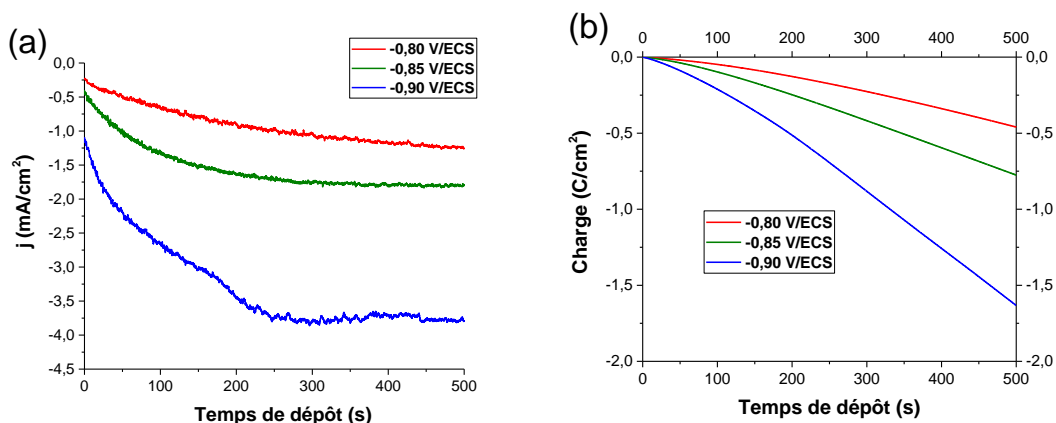


Figure 5 : (a) Courbes de dépôt et (b) charge échangée à différents potentiels : -0,80V/ECS ; -0,85V/ECS et -0,90V/ECS

Le courant est lié à la charge par la relation suivante (1): $i(t) = \frac{dq(t)}{dt}$ (1)

La Figure 5 montre que le courant de dépôt et la charge déposée augmentent quand le potentiel de dépôt tend vers des valeurs plus négatives. Les courbes de dépôt présentent une allure de décroissance exponentielle lente à -0,80 V/ECS et rapide à -0,90V/ECS suivie d'une pseudo-stabilité qui se traduit par une faible variation de courant. Les charges enregistrées

après 500s de dépôt sont les suivantes : $-0,45 \text{ C/cm}^2$; $-0,78 \text{ C/cm}^2$ et $-1,63 \text{ C/cm}^2$ pour respectivement un potentiel de : $-0,80\text{V/ECS}$; $-0,85\text{V/ECS}$ et $-0,90\text{V/ECS}$. Les couches déposées à $-0,80 \text{ V/ECS}$ sont de couleur gris foncé et les couches déposées à $-0,85\text{V/ECS}$ et à $-0,90\text{V/ECS}$ sont de couleur noire. Dans tous les cas, les couches obtenues sont opaques, bien adhérentes et bien couvrantes comme le montre la Figure 6.

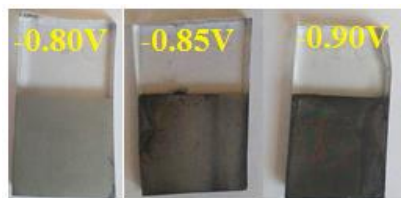


Figure 6 : Photos des couches déposées à : $-0,80\text{V/ECS}$; $-0,85\text{V/ECS}$ et $-0,90\text{V/ECS}$

Nous avons réalisé des dépôts avec différents temps de dépôt sur une surface de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ afin de tracer la courbe de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt pour chaque potentiel imposé. Les courbes sont présentées dans la Figure 7. Elles montrent que l'épaisseur de la couche suit linéairement le temps de dépôt et que la courbe ne passe pas par l'origine. Un laps de temps variant entre 100 secondes et 280 secondes est nécessaire avant que le dépôt commence. Cette durée est d'autant plus faible que le potentiel de dépôt est plus négatif. Elle est essentielle pour produire les précurseurs d'oxygène (O_2^- et/ou OH^- , voir Section 3 du chapitre) qui entrent en contact avec les ions Ni^{2+} du bain pour déposer l'oxyde de nickel. Ces précurseurs s'accumulent à la surface de l'électrode jusqu'à atteindre une concentration suffisante pour déposer l'oxyde de nickel.

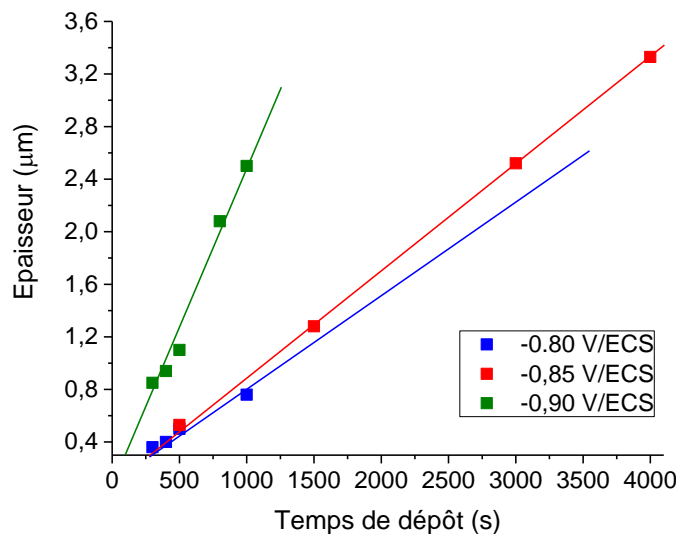


Figure 7 : Courbe de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt

Les couches déposées à différents potentiels ont été séchées à l'étuve pendant 10 minutes à 200°C afin d'éliminer les traces de DMSO. Deux températures de recuit ont été testées 300°C et 450°C pendant deux heures selon les rampes décrites dans la Figure 8. Les dépôts ont été caractérisés par mesures optiques, par DRX, par spectroscopie Raman, par microscope électronique à balayage (MEB) et par caractérisation électrochimique dans une solution de NaOH. Ces analyses ont été effectuées avant et après recuit.

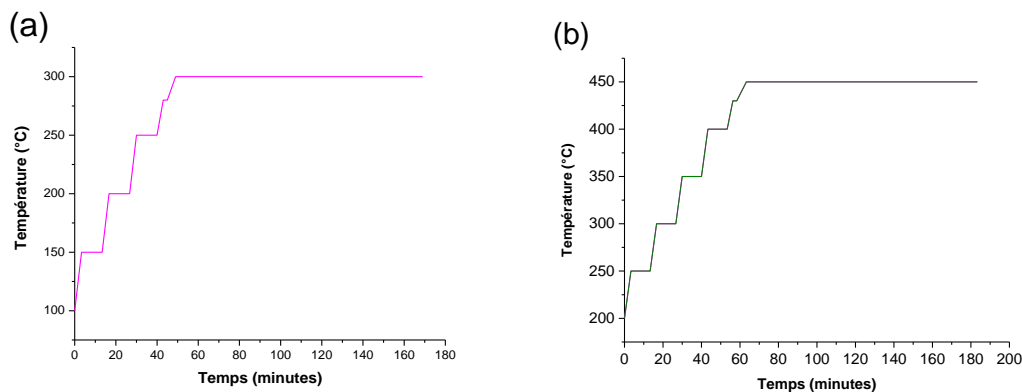


Figure 8 : Rampe de la température de recuit des couches déposées en milieu DMSO (a) à 300°C et (b) à 450°C

D'autres couches ont été recuites à 450°C pendant 16 h selon la même rampe décrite dans la Figure 8 afin de voir l'effet du temps de traitement thermique sur la cristallinité des dépôts.

b. Analyses des propriétés des couches

Des mesures optiques ont été effectuées sur les couches déposées à différents potentiels. La Figure 9 présente les courbes de transmittance et de réflectance enregistrées après un traitement thermique à 450°C pendant 2 heures des couches ainsi que l'analyse $(ah\nu)^2$, avec a l'absorbance des couches et $h\nu$ l'énergie des photons, en fonction de $h\nu$ qui permettent d'identifier l'énergie de la bande interdite d'un dépôt.

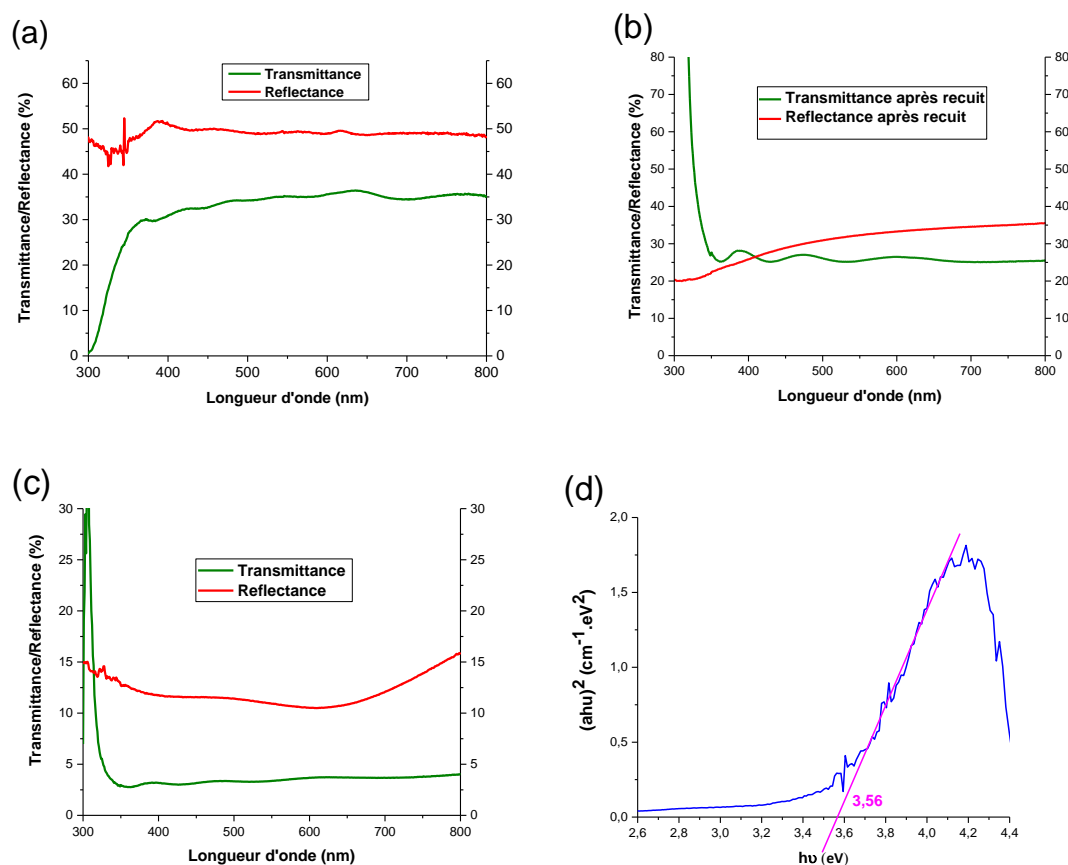
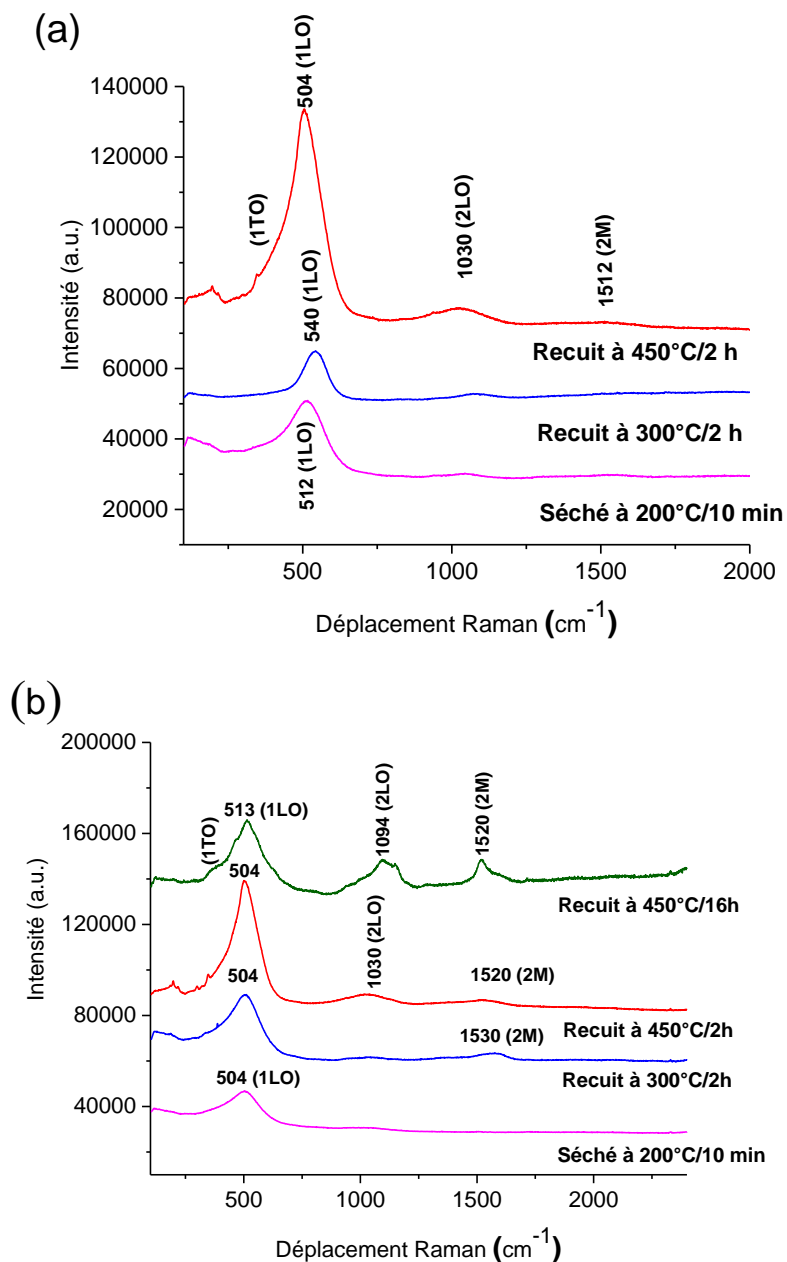


Figure 9 : Courbes de transmittance et de réflectance après recuit à 450°C/2h des couches déposées à -0,80V/ECS (a), à -0,85 V/ECS (b) et à -0,90 V/ECS (c) et la courbe de détermination de l'énergie de bande interdite pour une couche déposée à -0,80V/ECS (d)

D'après la Figure 9, la transmittance des couches déposées en milieu DMSO à 550 nm est de 35,1%, 25,4% et 3,4% aux potentiels de dépôt respectifs : -0,80V/ECS, -0,85 V/ECS et -0,90 V/ECS. La transmittance diminue donc avec le potentiel appliqué. Ce résultat est en accord avec les observations expérimentales qui montrent que la couche est de plus en plus opaque quand le potentiel de dépôt est plus négatif. La courbe de détermination de l'énergie de bande interdite a été tracé uniquement pour le potentiel de dépôt -0,80V/ECS. En effet, les courbes de transmittance/réflectance des potentiels -0,85 V/ECS et -0,90V/ECS ne

présentent pas un seuil dans la zone de l'ultraviolet, ce qui rend l'évaluation de l'énergie de bande interdite impossible. La valeur mesurée pour le potentiel -0,80V/ECS est de 3,56 eV. Elle est en accord avec les valeurs reportées dans la littérature (3,4 eV à 4 eV) [8] [9] [10] [11] [12] [13].

Les différentes couches déposées ont été caractérisées par spectroscopie Raman avant et après recuit thermique à 300°C et à 450°C afin d'identifier leurs compositions chimiques.



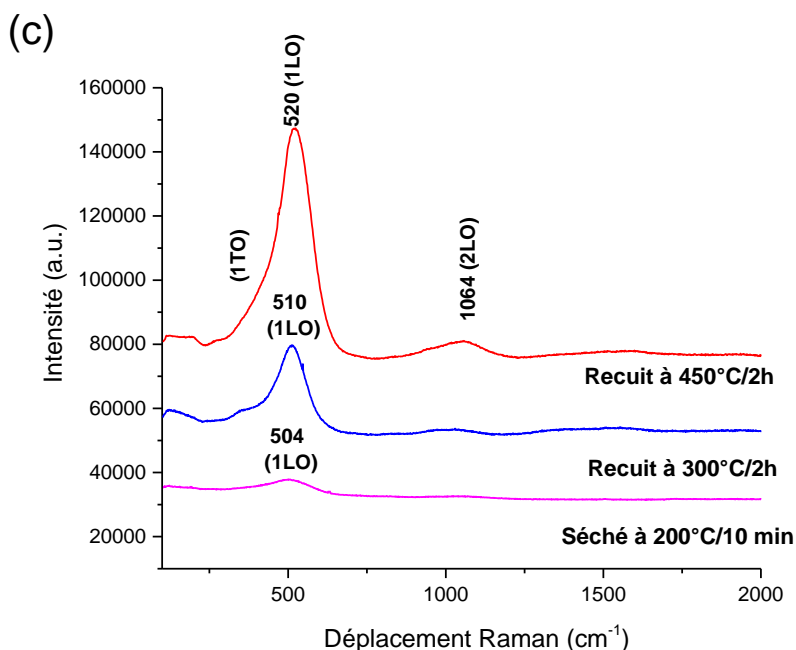


Figure 10 : Spectres Raman des couches déposées en milieu DMSO à (a) -0,80V/ECS, (b) -0,85V/ECS et (c) -0,90 V/ECS

Après un séchage de dix minutes à 200°C, les spectres Raman des trois couches présentent des bandes larges à 512 cm⁻¹ pour le potentiel -0,80V/ECS et à 504 cm⁻¹ pour les potentiels -0,85 V/ECS et -0,90 V/ECS (Figure 10). Ces bandes sont attribuées aux vibrations des phonons optiques longitudinaux de premier degré qui donnent le mode 1LO d'oxyde de nickel [14] [15] [16]. Les autres bandes caractéristiques de NiO sont très faibles. D'une manière générale, les spectres à 200°C correspondent à celui de l'oxyde de nickel et aucun pic caractéristique de l'hydroxyde de nickel n'est décelé. Après un recuit de deux heures à 300°C, les spectres conservaient la même allure avec l'apparition d'une bande vers 1030 cm⁻¹ correspondant à la vibration 2LO et d'une bande magnon (2M) de faible intensité à 1530 cm⁻¹ dans le spectre de la couche déposée à -0,85 V/ECS qui montre que la couche commence à cristalliser. Après un recuit à 450°C pendant 2 heures, l'intensité des bandes devenaient plus intenses et une vibration du phonon optique transverse de premier degré devenait visible sous forme d'un épaulement de la bande 1LO vers 420 cm⁻¹. Après 16 heures de recuit à 450°C, les bandes 2LO et 2M étaient plus intenses pour la couche déposée à -0,85 V/ECS et la bande 1LO décroissait en intensité, ce qui prouve qu'un long recuit à 450°C permet de diminuer les défauts cristallins.

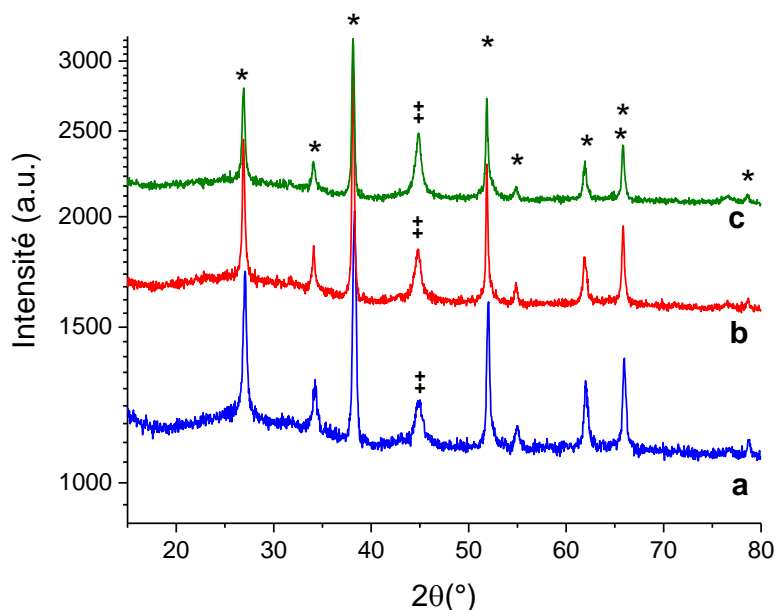


Figure 11 : DRX des couches séchées à 200°C/10 minutes déposée à (a) -0,80V/ECS, (b) -0,85 V/ECS et (c) -0,90 V/ECS

*Pics du substrat ; ‡ Pic du nickel métallique

La Figure 11 présente l'analyse DRX des différentes couches après un séchage à 200°C. Nous pouvons noter la forte présence des pics correspondants au substrat (SnO_2). Un seul pic est fortement présent vers 44,7° qui peut être attribué à la face (111) du nickel métallique. Ce pic est d'autant plus important que le potentiel est plus négatif.

La Figure 12 montre que l'allure du diagramme DRX ne change pas suite à un recuit thermique à 300°C pendant deux heures (Courbe (a)). Cependant, après un recuit à 450°C pendant 16 heures, Nous observons l'apparition des différents pics caractéristiques de l'oxyde de nickel : un pré-pic vers 37,3°, un pic à 43,6° et un pic à 63,1° attribués respectivement aux faces (111), (200), (220) (JCPDS 004-0835). Pour les trois potentiels négatifs, nous observons l'apparition des pics à 44,6° et à 53,3° qui peuvent signaler la présence du nickel métallique avec ses faces respectives (111) et (200) (JCPDS 04-0850) ou encore la présence de Ni_2O_3 de structure hexagonale avec ses faces respectives (200) et (112) (JCPDS 014-0481). En revanche, le pic apparaissant à 31,5° prouve la présence de Ni_2O_3 avec sa face (002). On note aussi que l'intensité des pics de nickel métallique et/ou du Ni_2O_3 sont moins intenses en appliquant un potentiel de -0,85V/ECS.

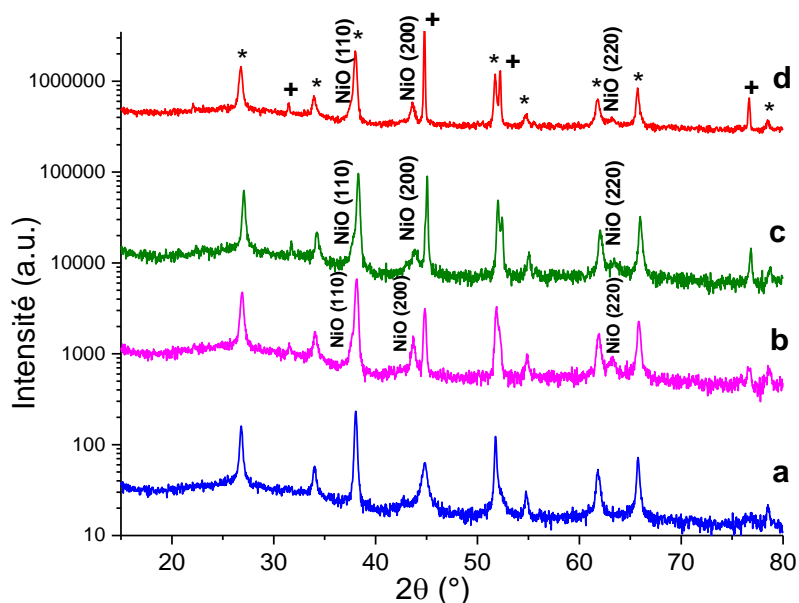


Figure 12 : DRX des couches : (a) déposée à -0,85V/ECS et recuite à 300°C/2h, (b) déposée à -0,85V/ECS et recuite à 450°C/16h, (c) déposée à -0,80 V/ECS et recuite à 450°C/16h (d) déposée à -0,90 V/ECS et recuite à 450°C/16h

*Pics du substrat ; + Pic du nickel métallique ou Ni_2O_3

Ces résultats nous permettent de conclure que l'oxyde de nickel est obtenu suite à l'oxydation du nickel métallique qui a été déposé par imposition de potentiel cathodique en milieu DMSO. Cependant, les spectres Raman ont montré la présence de l'oxyde de nickel amorphe ou mal-cristallisé dans le dépôt initial. Il est très probable que cette composante cristallise lors du recuit. Nous obtenons de l'oxyde de nickel bien cristallisé après un long recuit de 16 heures à 450°C.

Un cliché de microscopie électronique à transmission (MET) a été effectué au LSPM (Université Paris 13) sur une couche déposée à -0,90V/ECS et séchée à 200°C (Figure 13). Il montre la présence de grains d'environ 3-5 nm de taille et la diffraction d'électrons réalisée sur cette couche prouve la présence d'autres phases que celles du nickel métallique qui sont entourées en jaune (Figure 13).

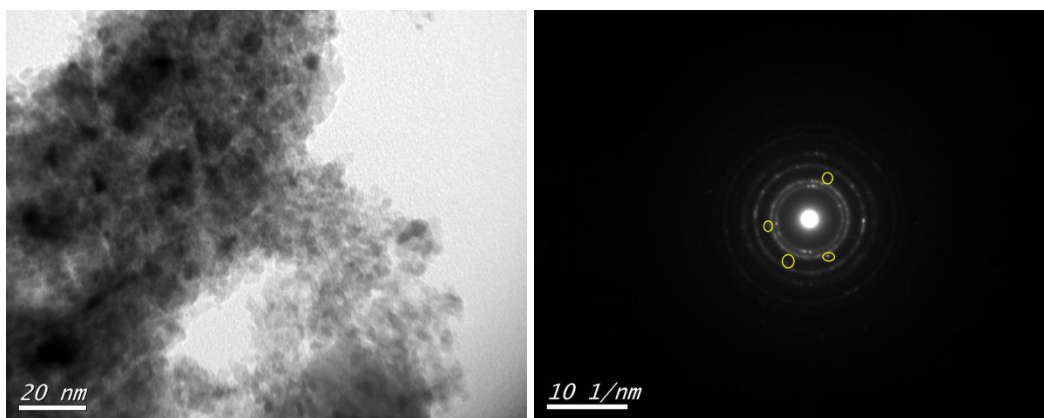


Figure 13 : Cliché MET et cliché de diffraction d'électrons d'une couche déposée en milieu DMSO à -0,90V/ECS et séchée à 200°C/10 minutes

Les morphologies des différentes couches déposées en milieu DMSO avant et après traitement thermique ont été déterminées par microscopie électronique à balayage. D'après la Figure 14, les couches déposées à -0,80 V/ECS ne sont pas homogènes. Avant recuit la couche est composée de grains d'environ 350-700 nm de taille qui ne couvrent pas toute la surface. Une couche fine apparaît dans les zones non couvertes par les grains. Nous n'avons pas pu obtenir une bonne résolution avec cette couche, ce qui peut nous renseigner sur sa faible conductivité. Après recuit à 450°C pendant 16 heures, les grains deviennent poreux et la couche fine devient plus épaisse avec l'apparition de craquelures.

Avant recuit, les couches déposées à -0,85V/ECS et à -0,90V/ECS sont bien couvrantes et sont composées de grains de 400 à 800 nm de taille liés les uns aux autres (Figure 14 c, f). Après un recuit à 450°C pendant 16 heures, les grains montrent clairement une structure mésoporeuse avec une taille de pores d'une dizaine de nanomètres. Cette porosité peut résulter de l'évaporation complète du DMSO intercalé dans les couches. Les résultats du MEB montrent que les couches déposées à -0,85V/ECS et à -0,90V/ECS présentent une structure homogène mésoporeuse qui peut être testée pour les photocathodes dans les cellules solaires de type p contrairement à celles déposées à -0,80V/ECS. Ces dépôts ne présentaient plus la structure dendritique craquelée que nous avons obtenue dans le cas des électrodépôts en milieu aqueux.

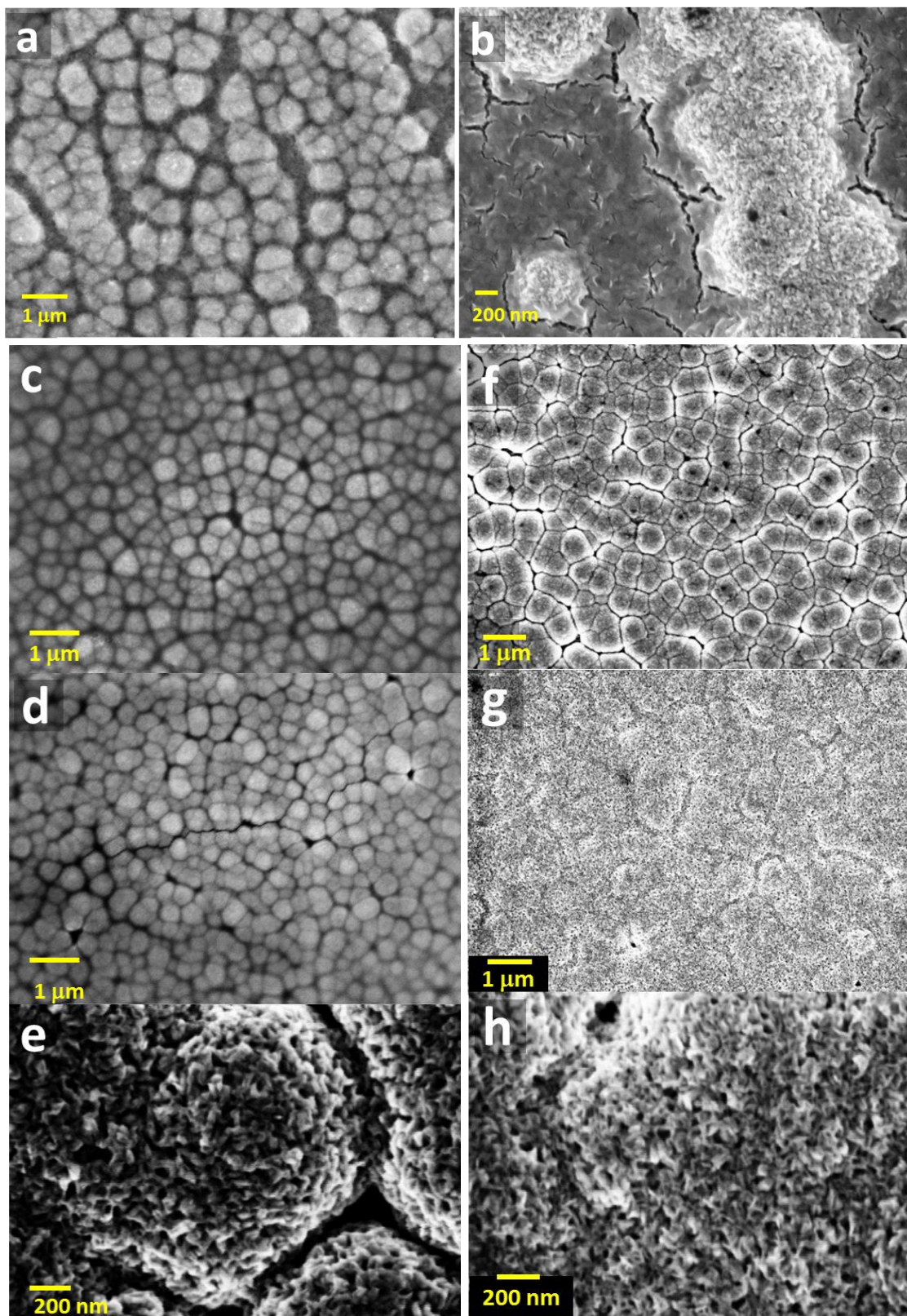


Figure 14 : Clichés MEB des couches déposées à (a,b) $-0,80\text{V/ECS}$, (c,d,e) $-0,85\text{V/ECS}$, (f,g,h) $-0,90\text{V/ECS}$. (a,c,f) Couches séchées à $200^{\circ}\text{C}/10$ minutes, (b,d,e,g,h) Couches recuites à $450^{\circ}\text{C}/16\text{h}$

L'activité électrochimique d'une couche déposée en milieu DMSO à -0,85V/ECS a été testée après le séchage à 200°C pendant 10 minutes et après un traitement thermique à 450°C pendant 16 heures. Le bain de la caractérisation était composé d'une solution aqueuse de NaOH à 0,5M et les voltampérogrammes ont été réalisés avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

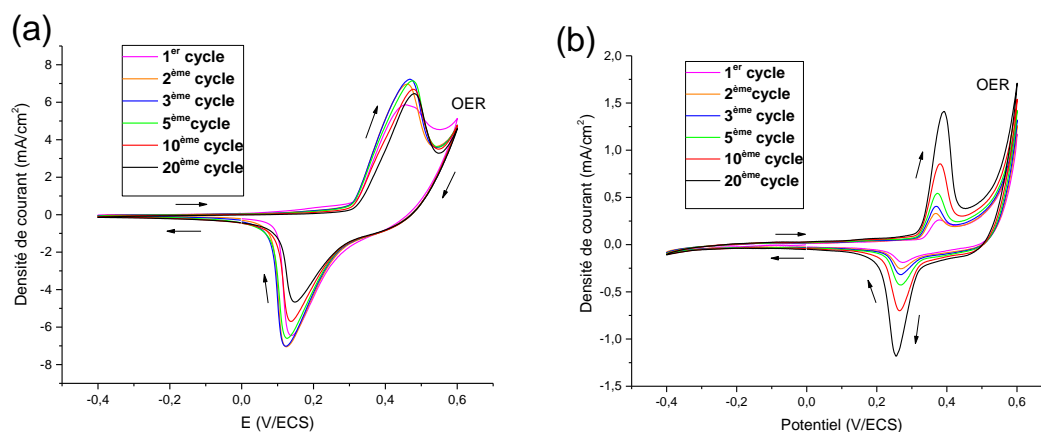


Figure 1 : Caractérisation électrochimique dans une solution de NaOH (0,5M) d'une couche déposée à -0,85V/ECS (a) après un séchage à 200°C/10 min (b) après un recuit à 450°C/16h

Comme montré dans la Figure 15-a, les balayages successifs effectués sur la couche séchée à 200°C pendant dix minutes présentent un pic d'oxydation vers 0,46 V/ECS suivi d'une vague d'oxydation de l'eau et un pic de réduction à 0,13 V/ECS. Les pics anodique et cathodique sont accompagnés d'un changement de couleur. En effet, lors du balayage aller le dépôt vire au noir signalant l'oxydation de Ni (II) en Ni (III) et lors du balayage retour la couleur sombre s'éclaircit témoignant de la réduction de Ni(III) en Ni(II). Le mécanisme réactionnel de cette propriété électrochrome de l'oxyde de nickel a été décrit comme suit :

- Instabilité du NiO en milieu NaOH et conversion chimique (2) :



- Conversion électrochimique (3) : $\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ (3)

L'intensité de courant augmente jusqu'au troisième balayage pour atteindre 7 mA/cm² en oxydation et -7 mA/cm² en réduction, puis elle commence à décroître jusqu'au vingtième cycle. Nous pouvons supposer qu'il y a eu une dégradation de la couche à partir du troisième

cycle [17]. En effet, après séchage, la couche déposée est composée de nickel métallique qui permet d'augmenter la conductivité de la couche, et d'oxyde de nickel faiblement cristallisé qui est instable en milieu NaOH et se transforme rapidement en hydroxyde de nickel par intercalation des ions hydroxydes dans la couche. Ainsi la couche est largement réactive mais peu stable face aux balayages successifs, ce qui explique cette dégradation rapide.

Après un recuit prolongé de 16 heures à 450°C, le voltampérogramme enregistré présente un aspect réversible avec des pics anodique et cathodique bien définis qui apparaissent à 0,38V/ECS et à 0,26 V/ECS, respectivement (Figure 15-b). La couche est beaucoup plus stable dans le milieu NaOH et l'intensité de courant croît continûment même après vingt cycles. Cependant, la densité de courant est faible par rapport à celle obtenue avant recuit, elle ne dépasse pas 1,4 mA/cm² en oxydation et -1,2 mA/cm² en réduction après vingt balayages. Cette faible densité de courant peut être expliquée par la cristallisation de la couche d'oxyde de nickel après recuit qui empêche les ions hydroxydes de s'intercaler dans la couche. Probablement, la réaction d'oxydo-réduction se produit à la surface de la couche composée de grains et en fonction du nombre de cycles, l'oxyde de nickel réagit davantage avec les ions OH⁻ grâce à l'augmentation de l'épaisseur de la couche réactive à la surface des grains d'oxyde de nickel.

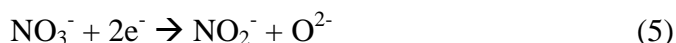
1. Mécanisme réactionnel de l'électrodépôt en milieu DMSO

L'étude du système de nitrate de nickel hydraté en milieu DMSO par voltampérométrie cyclique et les différentes analyses physico-chimiques effectuées ont permis d'identifier le mécanisme réactionnel relatif à l'électrodépôt d'oxydes en milieu DMSO. Il est clair qu'en appliquant un potentiel en-dessous de -0,80 V/ECS, le dépôt est constitué d'oxyde de nickel et de nickel métallique.

Le nickel métallique est obtenu par une réaction de réduction des ions Ni²⁺ présents dans le bain (4):



En revanche, des ions O²⁻ qui sont présents dans le milieu réactionnel conduisent à la formation de l'oxyde de nickel. Ils peuvent provenir soit de la réaction de réduction de nitrate (5) soit de la réaction de réduction des traces d'oxygène moléculaire de l'air ambiant (6) :



Ces ions O^{2-} entrent en contact avec les ions Ni^{2+} du bain pour donner l'oxyde de nickel selon la réaction (7) : $Ni^{2+} + O^{2-} \rightarrow NiO$ (7)

Un autre mécanisme de formation d'oxyde de nickel peut avoir lieu qui est celui de la réduction de l'eau provenant du nitrate de nickel hexahydrate ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) selon la réaction (8) : $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$ (8)

Des hydroxydes de nickel sont formés qui sont instables dans un milieu aprotique et qui se transforment en oxyde de nickel : $Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2 \rightarrow NiO + H_2O$ (9)

2. Résultats de cellules solaires

Nous avons montré que les couches déposées à -0,85V/ECS et à -0,90V/ECS ont une morphologie intéressante et peuvent être utilisées pour les photocathodes de DSSCs de type p. Les couches déposées à -0,85 V/ECS ont l'avantage de présenter un rapport NiO/Ni^0 plus important que celui d'une couche déposée à -0,90V/ECS d'après les résultats de DRX présentés précédemment. Ces couches contiennent donc moins de nickel métallique dans leur composition chimique.

Des substrats FTO ont été limités avec du scotch pour avoir une dimension de dépôt de $0,6 \times 0,6 \text{ cm}^2$. Des dépôts ont été effectués à -0,85 V/ECS pendant 1000-1500 secondes et à -0,90 V/ECS pendant 500-1000 secondes afin d'obtenir des épaisseurs qui variaient entre 1 μm et 2 μm (Tableau 1). Ces couches ont été recuites à 450°C pendant 2 heures. Elles ont été sensibilisées par le colorant P1 et ont été insérées dans des cellules solaires afin de tester leurs performances photovoltaïques. Le mode opératoire est décrit en annexe 1. L'électrolyte était composé de : 1M LiI et 0,1M I_2 dans l'acétonitrile. D'après le Tableau 1, les rendements solaires obtenus avec des couches de NiO déposées à -0,90 V/ECS sont nettement plus élevés que ceux enregistrés avec des couches de NiO déposées à -0,85 V/ECS.

Cellule	Potentiel de dépôt (V/ECS)	Temps de dépôt (s)	Epaisseur (μm)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
Cellule 1	-0,85	1500	2,00	0,11	127,0	32,0	0,0047
Cellule 2	-0,85	1500	2,26	0,26	102,7	32,5	0,0085
Cellule 3	-0,85	1000	1,18	0,21	111,0	36,0	0,0085
Cellule 4	-0,90	1000	1,95	1,01	116,3	32,7	0,0384
Cellule 5	-0,90	1000	2,06	0,70	151,0	34,1	0,0360
Cellule 6	-0,90	500	1,21	0,98	126,0	39,4	0,0486

Tableau 1 : Résultats de cellules solaires de type p utilisant des couches de NiO déposées en milieu DMSO

Le meilleur courant débité a été obtenu avec une couche d'épaisseur 1,95 μm déposée à -0,90 V/ECS pendant 1000 secondes (1,01 mA/cm²). Il est presque neuf fois plus élevé que celui obtenu avec une couche déposée à -0,85V/ECS (0,11 mA/cm²) avec une épaisseur comparable de 2 μm . Le rendement photovoltaïque de cette couche est de 0,0384%. Un autre rendement solaire relativement important de 0,0486% est obtenu avec une couche déposé à -0,90V/ECS avec une tension de circuit ouvert de 126 mV. La présence du nickel métallique contribue à l'augmentation de la conductivité de l'oxyde de nickel, ce qui pourrait justifier l'amélioration de l'efficacité photovoltaïque en utilisant des couches déposées à -0,90V/ECS plus riches en nickel métallique. Ce point est discuté plus en détail au Chapitre IV - Section IV.

I. Utilisation du milieu éthanol en chronopotentiométrie

Un autre milieu anhydre a été étudié pour l'électrodépôt de l'oxyde de nickel. Cette fois-ci en imposant un courant constant. L'objectif est toujours d'obtenir des couches nanostructurées d'une surface spécifique importante. L'éthanol est un solvant organique protique qui s'évapore à 78°C. L'étude du bain de dépôt par voltampérométrie cyclique s'est

déroulée à des faibles températures. Nous avons choisi le même précurseur de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, déjà utilisé en milieu DMSO et en milieu eau.

1. Etude du système nitrate de nickel/éthanol

La solution de dépôt est composée de nitrate de nickel hexahydrate dans l'éthanol (0,4M) et est préparée dans une fiole jaugée de 50 mL dans laquelle nous avons mis un petit barreau aimanté. Une fois remplie, la fiole était mise sous agitation à 20°C ou à 40°C jusqu'à dissolution complète de nitrate de nickel.

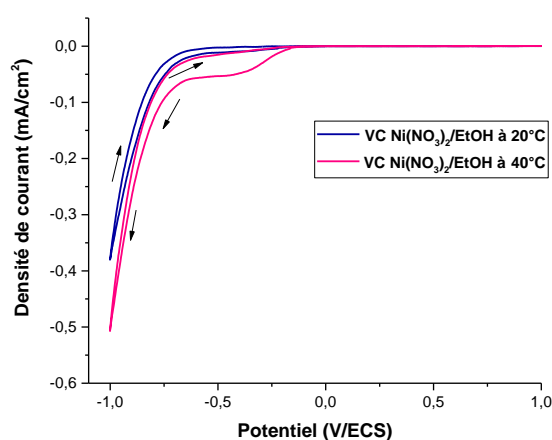


Figure 2 : Voltampérogrammes du système $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{EtOH}$ à 20°C et à 40°C

Les voltampérogrammes du système de nitrate de nickel en milieu éthanol montrent l'apparition d'une vague de réduction qui peut être associée à la réduction des nitrates. Cette vague est plus importante en amplitude et en intensité à 40°C qu'à 20°C. Elle a lieu à un potentiel de -0,48V/ECS pour 40°C et à -0,55V/ECS pour une température de 20°C (Figure 16).

2. Préparation électrochimique des couches de NiO en milieu éthanol

La solution de dépôt est composée de nitrate de nickel hexahydrate dans l'éthanol (0,4M) et est préparée dans une fiole jaugée de 50 mL dans laquelle on a placé un petit barreau aimanté. Une fois remplie, la fiole est mise sous agitation à 40°C jusqu'à dissolution complète de nitrate de nickel. La méthode de dépôt utilisée est la chronopotentiométrie qui se

base sur l'imposition d'une densité de courant constante de $-0,1\text{mA/cm}^2$ et de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps de dépôt. L'électrodépôt est réalisé sur un verre FTO de 1 cm^2 de surface à une température de 40°C en gardant une agitation de 250 rpm. Le dépôt obtenu est transparent et il devient gris peu homogène après recuit à 300°C pendant 30 minutes selon une rampe douce (Figure 17).

Temps de dépôt (s)	Observations	Epaisseur (μm)
3000	La couche est transparente à blanchâtre avant recuit et elle devient de couleur gris après un recuit à $300^\circ\text{C}/30\text{ min}$	1,52

Tableau 2 : Récapitulatif d'un dépôt réalisé en milieu éthanol



Figure 3 : Photo du dépôt de NiO en milieu éthanol après un recuit à $300^\circ\text{C}/30\text{ minutes}$

En imposant un courant de $-0,1\text{ mA/cm}^2$, la courbe de dépôt de la Figure 18 présente une augmentation rapide de potentiel pendant 250 secondes suivie d'une croissance lente jusqu'à une stabilisation vers 2000 secondes.

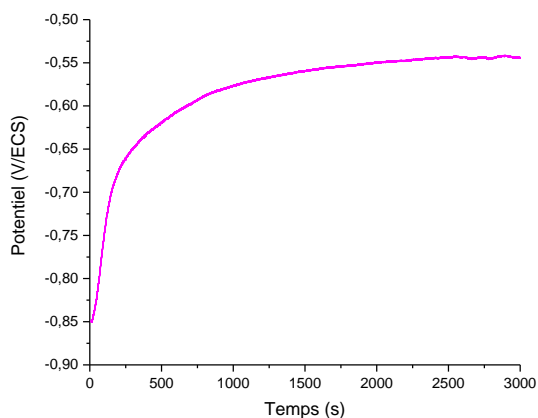


Figure 4 : Courbe de dépôt en milieu éthanol

Cette couche a été caractérisée en MEB, les images sont présentées dans la Figure 19. Elles montrent une structure de feuillets denses dans quelques zones et poreux dans d'autres zones. Etant donné que la couche est transparente, il est plus facile de déceler sa coloration en la sensibilisant avec le colorant P1. Après sensibilisation pendant une nuit, la couche est bien colorée. Elle a adsorbé le colorant.

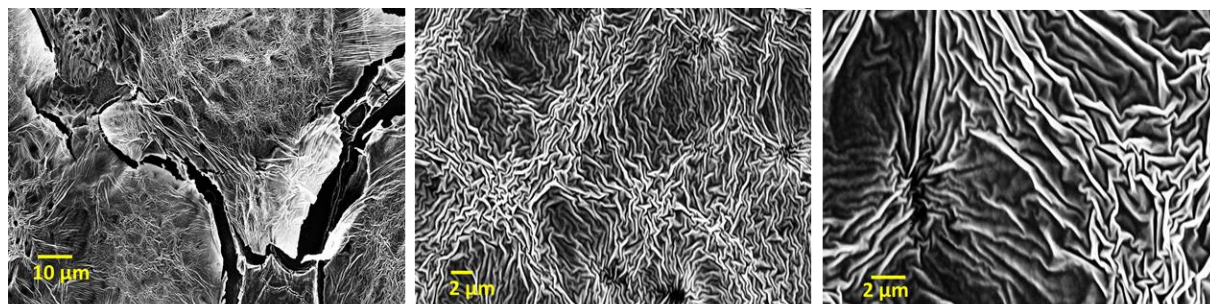
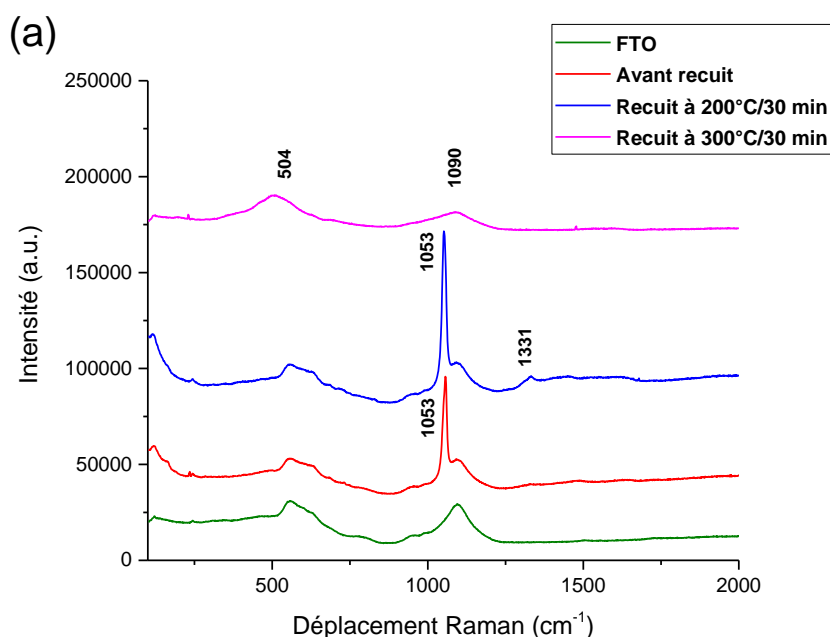


Figure 5 : Clichés MEB d'un dépôt réalisé en milieu éthanol

Des analyses en DRX ont été effectuées et elles n'ont pas été concluantes. Nous n'avons observé que les pics du substrat. Nous avons eu recours à la spectroscopie Raman qui a été réalisée avant recuit, après un traitement thermique de 30 minutes à 200°C et après un traitement thermique de 30 minutes à 300°C. La Figure 20 présente les différents spectres obtenus.



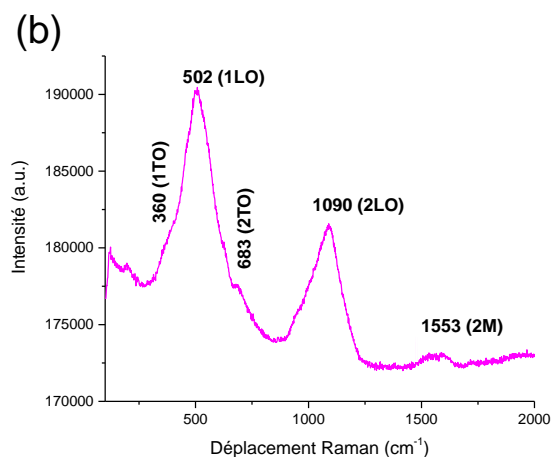


Figure 6 : (a) Spectres Raman de couches déposées en milieu éthanol avant et après recuit à 200°C/30min et à 300°C/30 min (b) Zoom sur le spectre après un recuit à 300°C/30 min

Avant recuit et après un traitement thermique de 30 minutes à 200 °C, les spectres Raman présentent pratiquement la même allure avec un pic très intense à 1053 cm⁻¹ qui peut être attribué à une vibration d'oxygène actif qui apparaît entre 800 et 1150 cm⁻¹[18]. Après un recuit à 300°C pendant 30 minutes, le spectre Raman fait apparaître toutes les bandes caractéristiques de l'oxyde de nickel : 360 cm⁻¹ attribuée à la vibration 1TO, 502 cm⁻¹ à la vibration 1LO, 683 cm⁻¹ correspond à la vibration 2TO et 1090 cm⁻¹ à la vibration 2LO. Une bande magnon de faible intensité est présente également vers 1553 cm⁻¹. Le pic de la vibration 1LO est le plus intense témoignant la présence de défauts cristallins (vacances de nickel et d'oxygènes).

D'après les analyses de spectroscopie Raman, nous confirmons l'obtention de l'oxyde de nickel en milieu organique protique. Cependant, un problème récurrent de reproductibilité des dépôts a été observé. En effet, les couches sont transparentes avant recuit et nous ne pouvons déceler sa présence qu'après recuit. Nous avons pu avoir un dépôt peu homogène sur une surface de 1 cm² mais en reproduisant l'électrodépôt sur une surface de 0,6x 0,6 cm² (Surface requise pour les DSSCs), les couches obtenues après recuit à 300°C pendant 30 minutes étaient inhomogènes et peu adhérentes, ce qui nous a empêché de tester ces couches dans les p-DSSCs.

II. Nanostructuration des couches

Les couches d'oxyde de nickel déposées en milieu DMSO sont adhérentes et présentent une structure mésoporeuse. Leurs performances photovoltaïques sont meilleures que celles obtenues avec les couches déposées en milieu aqueux mais restent faibles par rapport à celles des couches sérigraphiées. Nous avons eu l'idée d'utiliser des nanosphères de polystyrène comme agents structurants afin d'obtenir une surface spécifique plus importante. Celles-ci ont été largement utilisées dans la littérature sur l'électrodépôt [19] [20] [21] et des modes opératoires divers ont été décrits.

1. Préparation de l'agent structurant

Des nanosphères de polystyrène fonctionnalisées par des groupements carboxyles de 527 nm de diamètre (PS-COOH- L2867- micro particles GmbH) ont été utilisées comme « template ». Les substrats FTO tec 10 ont subi un traitement chimique afin d'augmenter leur caractère hydrophile. Ce traitement consistait en une sonication des électrodes dans un bain d'eau, d'éthanol et de H₂O₂ (5 :1 :1 en volume) pendant 2 heures. Les électrodes étaient ensuite bien rincées à l'eau distillée et conservées dans l'eau avant leur utilisation. Une solution de SDS dans l'eau 2% en masse (1mL suffit) ainsi qu'une solution de EtOH/eau (1 :1 en volume) (1 mL) étaient préparées. Les nanosphères commerciales de polystyrène fonctionnalisées subissaient une sonication de 10 minutes.

Le protocole expérimental est schématisé dans la Figure 21. Il est composé des étapes suivantes:

- Diluer 20 µl de nanosphères fonctionnalisées (NS-COOH) dans 40 µl de la solution préalablement préparée EtOH/eau.
- Remplir une boîte de pétri d'eau distillée et mettre dedans une lame de verre inclinée à 45°
- Utiliser une micropipette pour ajouter 10 µl de la solution SDS au milieu de la boîte de pétri. Cette solution servira à maintenir les nanosphères en surface.
- Utiliser une micropipette pour prendre 10 µl de la solution de NS-COOH/EtOH et les déposer goutte à goutte tout le long de la lame de verre.
- Une surface irisée apparaît alors à la surface de l'eau.
- L'électrode FTO est plongée dans la boîte de pétri et est placée sous la surface irisée puis on l'enlève.

- L'électrode est posée sur une surface inclinée à 45° jusqu'à séchage à température ambiante.

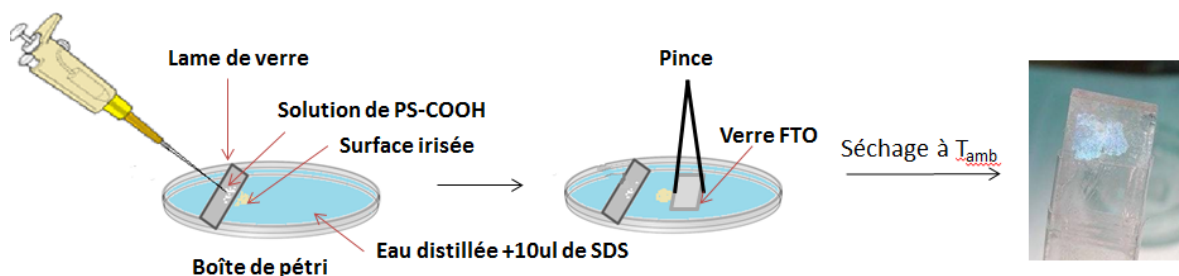


Figure 7 : Schéma représentatif du protocole expérimental de la nanostructuration

2. Electrodepôt de NiO en milieu DMSO et en milieu éthanol

Après le séchage de la couche de nanosphères, la surface irisée est bien adhérente et elle peut être étudiée en MEB. La Figure 22-a présente un cliché en MEB de la couche de nanosphères. Nous pouvons observer des sphères qui sont bien organisées sous forme hexagonale avec la présence d'interstices qui peuvent loger l'oxyde de nickel pendant l'électrodepôt.

Avant de réaliser l'électrodepôt, les couches de PS-COOH ont été traitées thermiquement à 100°C pendant 10 minutes afin d'assurer leur adhérence. La solution de dépôt est composée de nitrate de nickel dans le DMSO (0,2M) et est préparée dans une fiole jaugée de 50 mL dans laquelle on met un barreau aimanté. Une fois remplie, la fiole est mise sous argon et sous agitation à 80°C dans un bain marie jusqu'à dissolution complète de nitrate de nickel (dissolution complète en environ 2 minutes). Le substrat utilisé est du FTO tec 10 (Pilkington) de surface 1,5x1,5 cm². Le gabarit de sphères est préparé comme décrit ci-dessus. L'électrodepôt a été réalisé à -0,85V/ECS pendant 250 s à une température de 80°C et en maintenant une agitation de 250 rpm dans le bain de dépôt. La température de dépôt en milieu DMSO a été abaissée de 90°C à 80°C afin d'éviter de ramollir les nanosphères. Un autre bain de dépôt a été préparé dans le milieu éthanol en conservant les mêmes conditions expérimentales présentées précédemment (Section III-2). L'électrodepôt en milieu éthanol a été effectué pendant 2000 secondes à 40°C. Après l'électrodepôt, les couches obtenues étaient séchées à l'étuve à 200°C pendant 10 minutes.

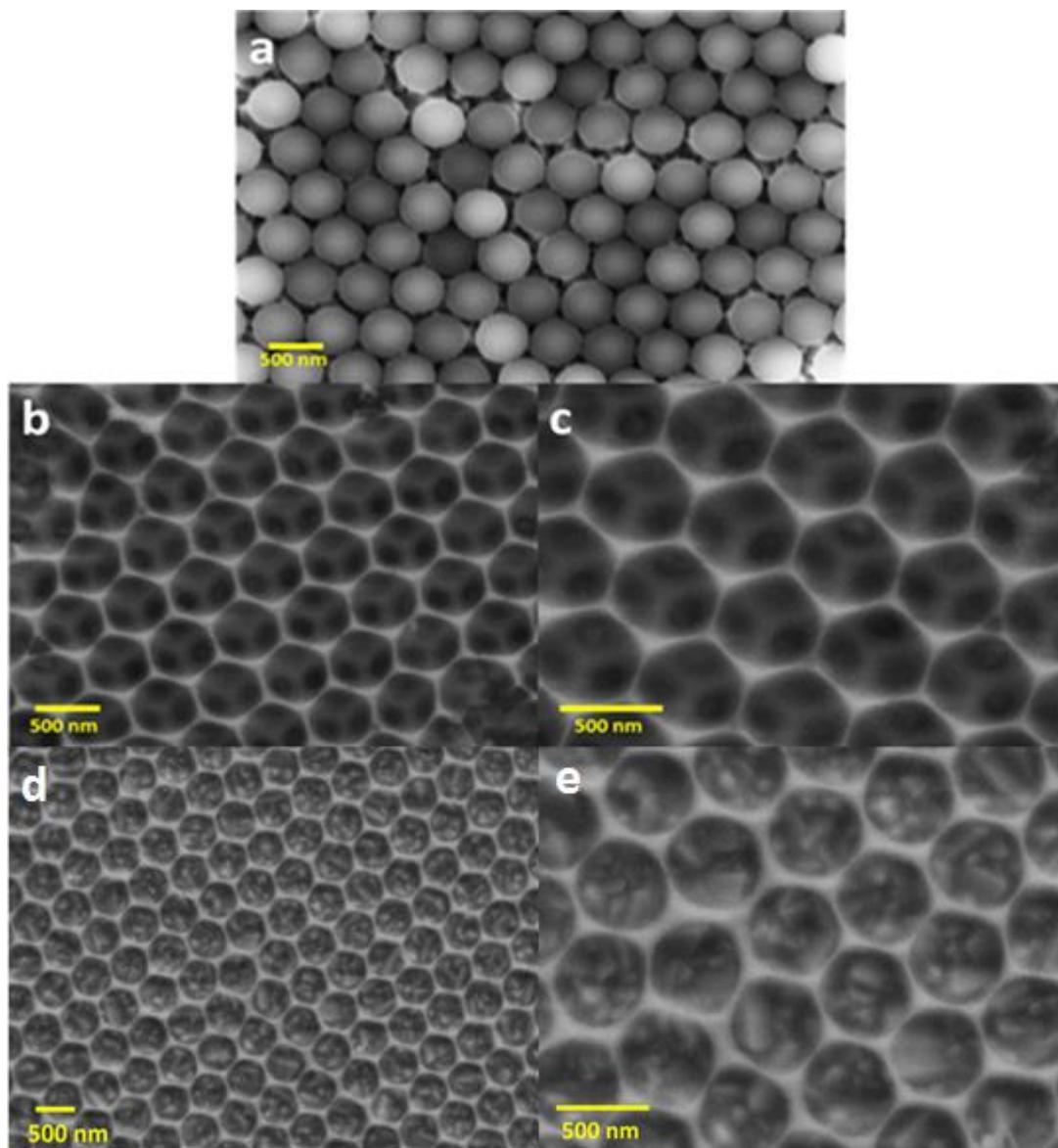


Figure 8 : Images MEB (a) de la couche des nanosphères et (b,c,d,e) des couches de NiO déposées sur les NS-PS-COOH en milieu (b,c) DMSO (250s) et (d,e) en milieu éthanol (2000s)

Les clichés MEB des couches obtenues après séchage sont présentés dans la Figure 22 (b-e). Une température de 200°C a été suffisante pour éliminer les nanosphères et faire apparaître une structure hexagonale compacte uniforme. En effet, l'oxyde nickel a été déposé par la méthode d'opale inverse dans les espaces vides entre les sphères et après séchage des pores ayant un diamètre d'environ 500 nm ont été libérés. Cependant, ces couches présentent des pores très larges qui font diminuer la surface spécifique de l'oxyde de nickel et favorisent les réactions de recombinaisons entre l'électrolyte et le substrat. Pour intégrer efficacement ces structures dans les p-DSSC, il faudrait utiliser des gabarits multicouches formés à partir de

sphères beaucoup plus petites. Nous n'avons pas eu le temps d'explorer d'avantage cette voie. Les structures organisées obtenues sont aussi intéressantes pour plusieurs autres applications comme les batteries et les supercondensateurs.

III. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'électrodépôt d'oxyde de nickel en milieu anhydre aprotique (DMSO) et protique (éthanol). En milieu DMSO, les couches d'oxyde de nickel ont été préparées à potentiel constant à 90°C, en appliquant un potentiel au-dessous de -0,80V/ECS et en réalisant un traitement thermique à 450°C. La quasi-absence des pics caractéristiques de l'oxyde de nickel avant recuit et la présence d'une quantité importante de nickel métallique, détectée par une analyse DRX, nous laisse supposer que le milieu DMSO favorise l'électrodépôt du nickel métallique par une réaction de réduction de Ni(II) en Ni(0). Une analyse complémentaire par spectroscopie Raman a fait apparaître avant recuit des bandes larges caractéristiques de l'oxyde de nickel. Par conséquent, nous avons conclu que l'oxyde de nickel déposé en milieu DMSO est peu cristallisé ce qui empêche sa détection par DRX. Après un traitement thermique à 450°C, l'analyse DRX montre la présence des pics attribués à l'oxyde de nickel et des pics correspondant au nickel métallique et/ou le Ni₂O₃. Seules les couches déposées à -0,85V/ECS et à -0,90V/ECS ont été utilisables dans les DSSCs de type p. Le meilleur rendement photovoltaïque obtenu a été 0,0486 % avec une couche déposée à -0,90V/ECS présentant le pic de nickel métallique le plus intense, ceci impliquerait qu'une certaine quantité de nickel métallique est essentielle pour améliorer la conductivité des trous dans le semi-conducteur de type p. Un autre bain de dépôt anhydre a été étudié utilisant l'éthanol comme solvant. Ce bain nous a permis d'obtenir des couches d'oxydes de nickel transparentes qui ont absorbé le colorant P1 mais un problème d'inhomogénéité de dépôt sur la surface de 0,6 x 0,6 cm² nous a empêché de réaliser des cellules avec ces couches. La nanostructuration des couches déposées en milieu anhydre a été également réalisée en utilisant comme agent structurant des nanosphères de polystyrène fonctionnalisées par des groupements carboxyles.

Dans l'objectif d'améliorer l'efficacité des couches de NiO électrodéposé, nous avons eu l'idée d'utiliser un bain mixte DMSO/eau afin d'étudier l'effet de l'ajout de l'eau sur la morphologie et la composition chimique du dépôt. Ceci est l'objet de l'étude décrite dans le chapitre IV.

Références bibliographiques

- [1] E. Azaceta, N. Thi, D. F. Pickup, C. Rogero, J. E. Ortega, O. Miguel, H. Grande, and R. Tena-zaera, "One-step wet chemical deposition of NiO from the electrochemical reduction of nitrates in ionic liquid based electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 96, pp. 261–267, 2013.
- [2] X. Qi, G. Su, G. Bo, L. Cao, and W. Liu, "Synthesis of NiO and NiO/TiO₂ films with electrochromic and photocatalytic activities," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 272, pp. 79–85, 2015.
- [3] E. Azaceta, S. Chavhan, P. Rossi, M. Paderi, S. Fantini, M. Ungureanu, O. Miguel, H. Grande, and R. Tena-zaera, "NiO cathodic electrochemical deposition from an aprotic ionic liquid: Building metal oxide n–p heterojunctions," *Electrochim. Acta*, vol. 71, pp. 39–43, 2012.
- [4] G. Cai, J. Tu, C. Gu, J. Zhang, J. Chen, D. Zhou, S. Shi, and X. Wang, "One-step fabrication of nanostructured deep eutectic solvent with enhanced electrochromic performance," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 4286–4292, 2013.
- [5] S. U. Ge, S. Meiqin, S. U. N. Wuzhu, C. A. O. Lixin, L. I. U. Wei, M. A. Dewen, C. Na, Z. Lili, W. Jing, and L. I. U. Xiaoyun, "Electrodeposition in organic system and properties of NiO electrochromic films," *Sci China Tech Sci*, vol. 55, no. 6, pp. 1545–1550, 2012.
- [6] "Fiche toxicologique de N, N-Diméthylformamide N°69," *Base données INRS*, pp. 1–11, 2016.
- [7] "Fiche toxicologique de Diméthylsulfoxyde N°137," *Base données INRS*, pp. 1–8, 2016.
- [8] P. S. Patil and L. D. Kadam, "Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 199, pp. 211–221, 2002.
- [9] D. Adler and J. Feinleib, "Electrical and Optical Properties of Narrow-Band Materials," *Phys. Rev. B*, vol. 2, no. 8, pp. 3112–3134, 1970.
- [10] F. Odobel, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, and E. Blart, "New Photovoltaic Devices Based on the Sensitization of p-type Semiconductors: Challenges and opportunities," *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, no. 8, pp. 1063–1071, 2010.
- [11] G. Turgut and S. Duman, "Sol-gel growth and characterization of a new p-NiO/n-GaAs structure," *J. Alloys Compd.*, vol. 664, pp. 547–552, 2016.
- [12] P. M. Ponnusamy, S. Agilan, N. Muthukumarasamy, T. S. Senthil, and G. Rajesh, "Structural, optical and magnetic properties of undoped NiO and Fe-doped NiO nanoparticles synthesized by wet-chemical process," *Mater. Charact.*, vol. 114, pp. 166–171, 2016.
- [13] Y. Luo, B. Yin, H. Zhang, Y. Qiu, and J. Lei, "Fabrication of p-NiO/n-ZnO heterojunction devices for ultraviolet photodetectors via thermal oxidation and hydrothermal growth processes," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 3, pp. 2342–2348, 2016.
- [14] L. J. Oblonsky and T. M. Devine, "A surface enhanced Raman spectroscopic study of the passive films formed in borate buffer on iron, nickel, chromium and stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 17–41, 1995.
- [15] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, and M. Pars, "Raman

- scattering in nanosized nickel oxide NiO,” *Funct. Mater. ans Nanotechnologies, J. Physcis*, vol. Conference, 2007.
- [16] G. George and S. Anandhan, “Synthesis and characterisation of nickel oxide nano fi bre webs with alcohol sensing characteristics,” *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 62009–62020, 2014.
- [17] I. Bouessay, A. Rougier, P. Poizot, J. Moscovici, A. Michalowicz, and J. Tarascon, “Electrochromic degradation in nickel oxide thin film: A self-discharge and dissolution phenomenon,” *Electrochim. Acta*, vol. 50, pp. 3737–3745, 2005.
- [18] O. Diaz-morales, D. Ferrus-suspedra, and M. T. M. Koper, “The importance of nickel oxyhydroxide deprotonation on its activity towards electrochemical water oxidation,” *Chem. Sci.*, vol. 7, pp. 2639–2645, 2016.
- [19] M. Wu, M. Wang, and J. Jow, “Fabrication of porous nickel oxide film with open macropores by electrophoresis and electrodeposition for electrochemical capacitors,” *J. Power*, vol. 195, pp. 3950–3955, 2010.
- [20] Y. F. Yuan, X. H. Xia, J. B. Wu, Y. B. Chen, J. L. Yang, and S. Y. Guo, “Enhanced electrochromic properties of ordered porous nickel oxide thin film prepared by self-assembled colloidal crystal template-assisted electrodeposition,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, pp. 1208–1212, 2011.
- [21] Y. F. Yuan, X. H. Xia, J. B. Wu, J. L. Yang, Y. B. Chen, and S. Y. Guo, “Hierarchically ordered porous nickel oxide array fi lm with enhanced electrochemical properties for lithium ion batteries,” *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 7, pp. 890–893, 2010.

Chapitre IV

Préparation électrochimique d'oxyde de nickel en milieu mixte

I. Introduction

Les dépôts d'oxyde de nickel réalisés en milieu aqueux et présentés dans le chapitre II sont poreux mais fragiles et présentent des fissures. Les couches déposées en milieu DMSO sont mésoporeuses et homogènes. L'idée d'ajouter une quantité d'eau au bain anhydre semble une piste prometteuse pour profiter des avantages des deux solvants. Cette technique a été largement évoquée dans la littérature pour réaliser l'électrodépôt de différents matériaux dans un bain composé de deux solvants complètement miscibles [1] [2] [3]. Nous citons par exemple le mélange de solvants éthanol – eau (10%) qui a été utilisé pour synthétiser des films composites d'hydroxyde de nickel et de polyélectrolytes cationiques par voie électrochimique [4].

Dans ce chapitre, nous avons substitué le bain aqueux et le bain anhydre par un bain mixte composé d'un solvant organique (DMSO) et d'eau. L'effet de la proportion d'eau sur la morphologie et la composition du semi-conducteur est discuté. Avant de réaliser l'électrodépôt, une étude par voltampérométrie cyclique a été menée afin de déterminer le mécanisme réactionnel mis en jeu.

II. Electrodépôt de NiO dans un bain $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{DMSO}/\text{eau}$

Comme cité précédemment, le DMSO est un solvant organique visqueux. Par conséquent, la conductivité des espèces électroactives dans ce solvant est faible. L'ajout de l'eau s'avère crucial pour améliorer la conductivité dans le bain de dépôt. Nous avons donc testé l'ajout de l'eau en deux proportions différentes : 2% et 25% en volume au bain de DMSO tout en conservant les mêmes conditions opératoires.

1. Voltampérométrie cyclique du système $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{DMSO}/\text{eau}$

L'ajout de l'eau a été étudié par voltampérométrie cyclique. Trois bains de dépôts ont été comparés composés de nitrate de nickel hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,2M) dans trois compositions de solvants : DMSO pur, DMSO_eau (2% en volume) et DMSO_eau (25% en volume). Une solution de KNO_3 (0,4M) a été également étudiée pour les trois compositions de solvants citées.

La voltampérométrie cyclique a été réalisée à 90°C sous agitation de 250 rpm. La gamme de potentiels étudiée est [-1 ; 0,8 V/ECS] avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

Les substrats utilisés étaient du verre/FTO tec 10 (Pilkington) de dimensions 1,5x1,5 cm² et de 3 mm d'épaisseur. Ceux-ci étaient lavés au détergent puis passés aux ultrasons dans l'acétone pendant 5 minutes et dans l'éthanol pendant 5 minutes.

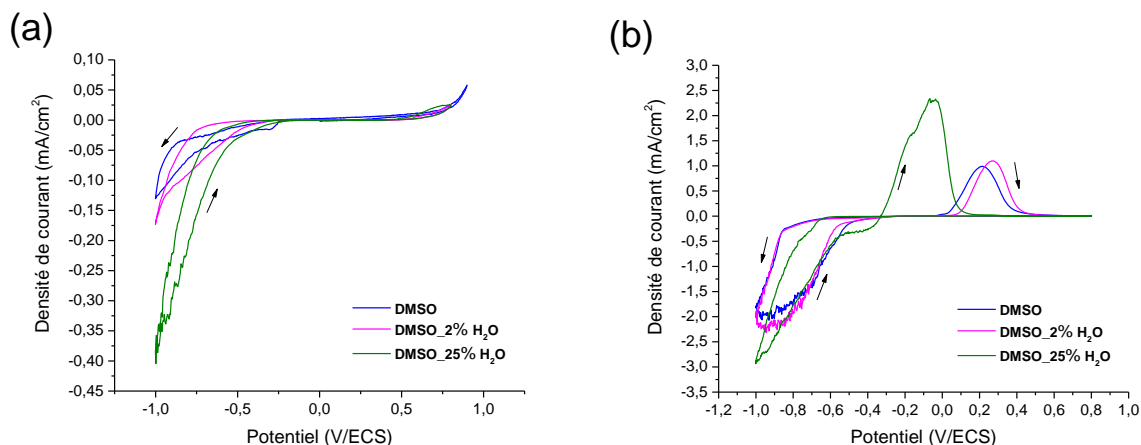
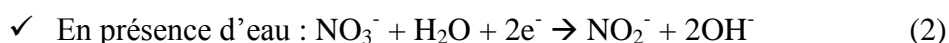
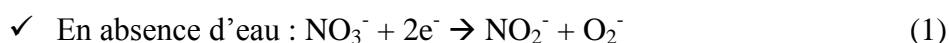


Figure 1 : Voltampérométrie cyclique de bains de dépôt avec différentes quantités d'eau ajoutées (a) de KNO₃ (0,4M) (b) de Ni(NO₃)₂ (0,2M) ($v_b=10 \text{ mV.s}^{-1}$)

D'après la Figure 1, la densité de courant cathodique tend à augmenter avec l'ajout de la proportion d'eau. En absence de précurseur de nickel (Figure 1-a), la voltampérométrie cyclique présente une vague de réduction de nitrate qui apparaît à -0,4 V/ECS et qui augmente notablement en intensité en ajoutant 25% d'eau en volume. En effet, les réactions de réduction des nitrates en milieu DMSO pur et en milieu DMSO/eau s'écrivent comme suit :



En présence de nickel, la densité de courant est beaucoup plus importante. Dans le sens de la réduction, le courant est plus élevé au balayage retour par rapport à celui du balayage aller avec l'apparition d'une coloration noire. Un pic anodique apparaît lors du balayage retour accompagné de l'éclaircissement de la couche. Ce pic marque l'oxydation de la couche déposée en réduction. Il est décalé vers les potentiels les plus négatifs en passant de 0,2V/ECS dans le cas de DMSO pur à -0,05 V/ECS suite à l'ajout de 25% en volume d'eau au bain de dépôt. Le courant anodique augmente également avec la quantité d'eau ajoutée.

2. Couches d'oxyde de nickel déposées en milieu DMSO/eau

L'électrodépôt de l'oxyde de nickel est effectué dans les trois bains de dépôts cités plus haut. Deux potentiels de dépôt ont été étudiés : -0,85 V/ECS et -0,90V/ECS. Le pH mesuré pour chaque bain de dépôt est présenté dans le tableau 1. Le bain de dépôt devient plus acide avec l'ajout d'eau.

Bain de dépôt	pH
Ni(NO ₃) ₂ /DMSO pur	6,3
Ni(NO ₃) ₂ /DMSO/eau (2% en volume)	6,1
Ni(NO ₃) ₂ /DMSO/eau (25% en volume)	5,6

Tableau 1 : Mesures de pH des différents bains de dépôt

La Figure 2 montre que le courant et la charge de dépôt augmentent avec l'ajout d'eau pour les deux potentiels de dépôt : -0,85 V/ECS et -0,90 V/ECS. En effet, l'eau permet de diminuer la viscosité du DMSO ce qui assure une meilleure conductivité des espèces électroactives en solution. La courbe de dépôt présente la même allure pour les trois compositions du bain avec une augmentation rapide du courant durant les 200 premières secondes suivie d'une quasi-stabilité jusqu'à la fin du dépôt. La densité de courant et la charge échangée des couches déposées à -0,90 V/ECS sont plus importantes que celles des couches déposées à -0,85 V/ECS.

Les couches obtenues sont adhérentes homogènes et bien couvrantes de couleur noire. Elles ont été séchées à l'étuve pendant dix minutes à 200°C. Les différentes analyses ont été menées après séchage et après un recuit à 450°C pendant deux heures sous air.

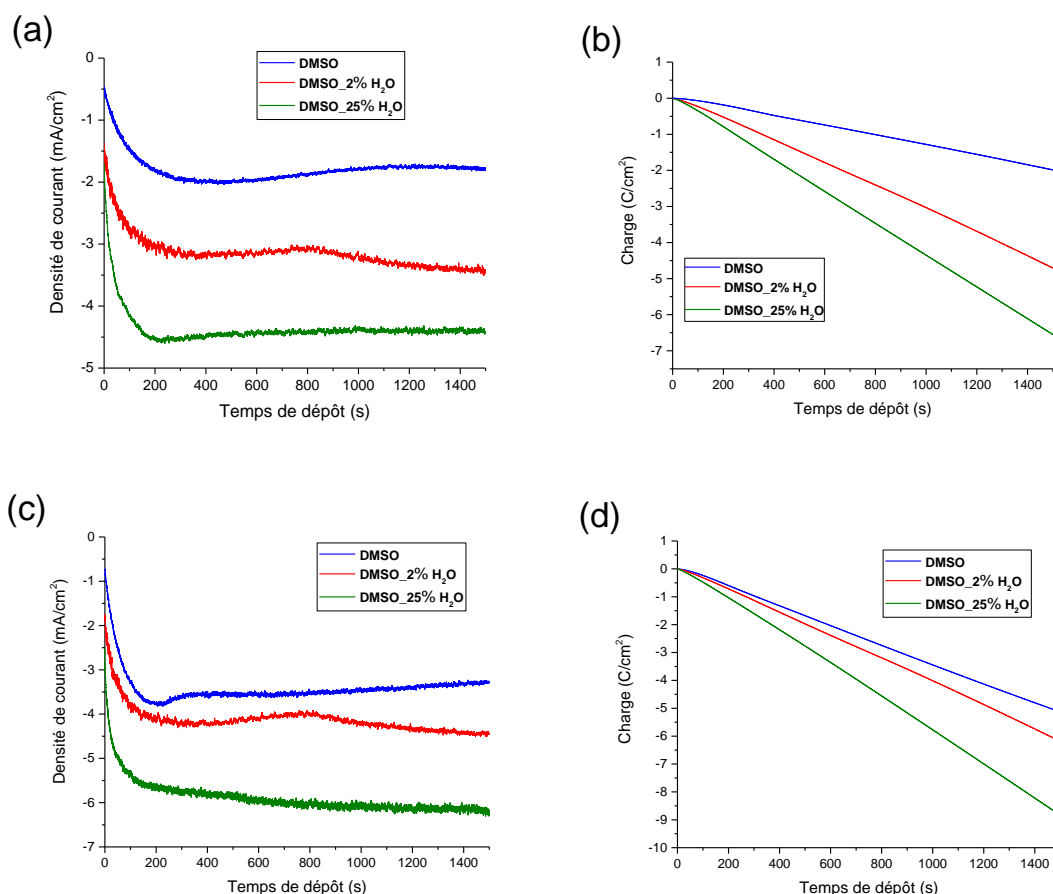


Figure 2 : Courbes de dépôt et les courbes de charge échangée (a,b) à -0,85V/ECS et (c,d) à -0,90 V/ECS pour les différentes fractions volumiques d'eau

La Figure 3 présente les analyses Raman des couches déposées à -0,85V/ECS avant et après traitement thermique. Avant recuit, les allures des spectres diffèrent énormément pour les trois compositions de bain. En présence de DMSO pur (Figure 3-a), un spectre caractéristique de l'oxyde de nickel est observé avec deux bandes à 505 cm^{-1} et à 1030 cm^{-1} correspondant respectivement aux modes de vibration 1LO et 2LO. En ajoutant 2% d'eau en volume au bain de dépôt (Figure 3-b), deux bandes de faible intensité apparaissent à 315 cm^{-1} et à 479 cm^{-1} . Elles sont caractéristiques de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. La bande à 315 cm^{-1} est attribuée au mode $A_{1g}(T)$ [5] et la bande à 476 cm^{-1} peut correspondre au mode $E_g(T)$ de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [6] ou à la phase Ni_2O_3 [6]. En ajoutant 25% d'eau en volume (Figure 3-c), nous observons deux bandes de très faible intensité à 315 cm^{-1} et à 820 cm^{-1} qui peuvent correspondre au mode de vibration $A_{1g}(T)$ et $E_g(R)$ de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Les modes de vibration de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ sont schématisés dans la Figure 4. Les analyses Raman avant le traitement thermique des couches

déposées à $-0,90\text{V/ECS}$ sont pratiquement identiques à celles des couches déposées à $-0,85\text{V/ECS}$ pour les trois solutions. Elles sont données en Annexe 4.

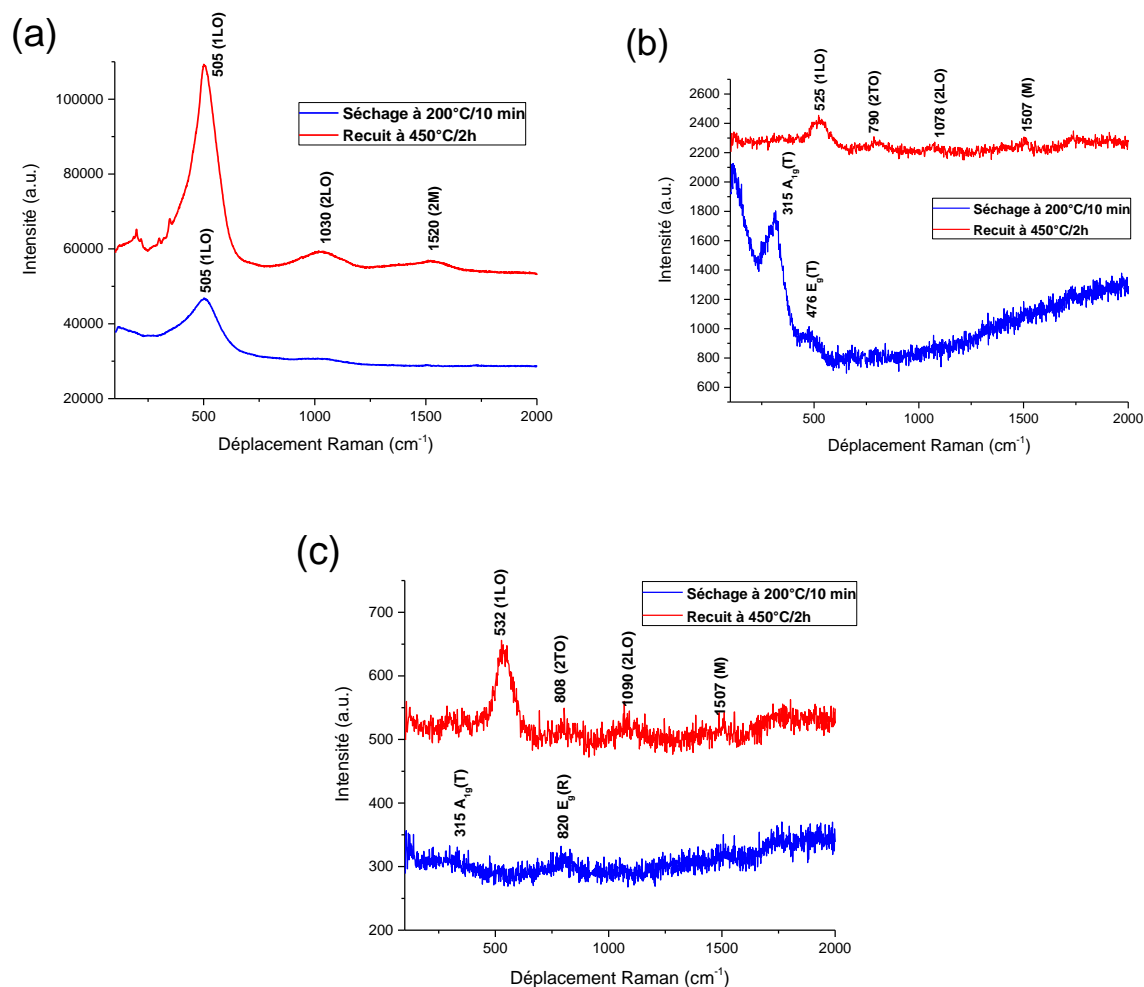


Figure 3 : Spectres Raman des couches déposées à $-0,85\text{ V/ECS}$ après séchage à $200^\circ\text{C}/10\text{ min}$ et après recuit à $450^\circ\text{C}/2\text{h}$ sous air pour (a) DMSO seul (b) DMSO_eau (2%) (c) DMSO_eau (25%)

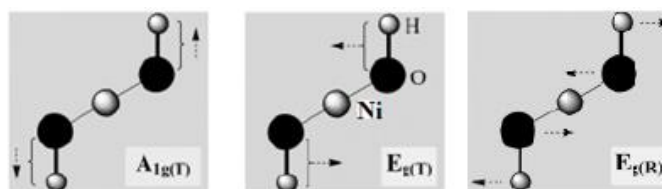


Figure 4 : Modes de vibration $A_{1g}(T)$, $E_g(T)$ et $E_g(R)$ de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [7]

Les spectres Raman des trois bains de dépôt après le traitement thermique à 450°C pendant deux heures ont été tracés sur la même figure (Figure 5). Les spectres de DMSO_eau (2% en volume) et de DMSO_eau (25% en volume) ont été multipliés par 10 dans la Figure 5-A relative au potentiel de dépôt -0,85V/ECS et par 200 dans la Figure 5-B relative au potentiel de dépôt -0,90V/ECS afin de pouvoir les interpréter et les comparer aux courbes du DMSO pur qui possède des bandes beaucoup plus intenses.

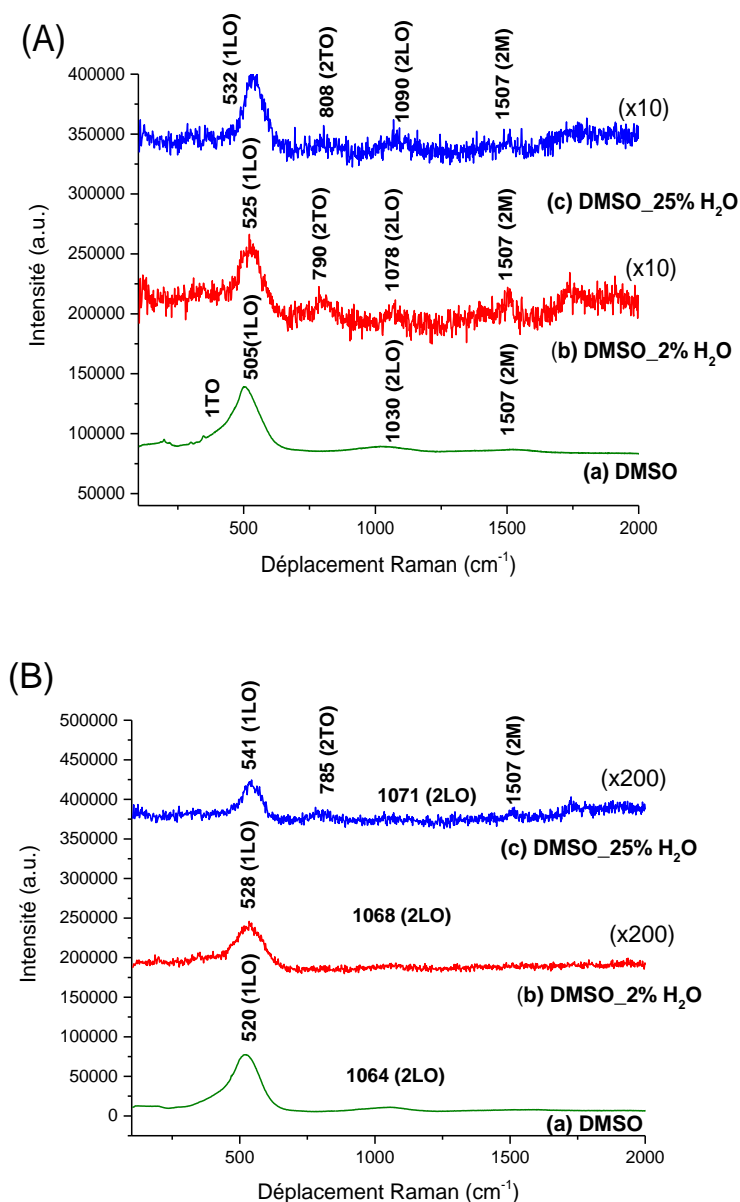


Figure 1 : Spectre Raman comparatif des couches de NiO déposées (A) à -0,85V/ECS et (B) à -0,90V/ECS dans les bains de dépôts (a) DMSO pur (b) DMSO_eau (2%) et (c) DMSO_eau (25%)

D'après la Figure 5-A, en absence d'eau, des bandes apparaissent à 505 cm^{-1} (1LO), 1030 cm^{-1} (2LO) et à 1507 cm^{-1} (2M). Pour le DMSO_eau (2% en volume), des bandes sont présentes à 525 cm^{-1} (1LO), 790 cm^{-1} (2TO), 1078 cm^{-1} (2LO) et à 1507 cm^{-1} (2M). Le spectre Raman en présence de 25% en volume d'eau montre des bandes à 532 cm^{-1} (1LO), 808 cm^{-1} (2TO), 1090 cm^{-1} (2LO) et à 1507 cm^{-1} (2M).

La Figure 5-B fait apparaître des bandes 1LO à 520 cm^{-1} , 528 cm^{-1} et 541 cm^{-1} pour les solutions respectives DMSO pur, DMSO_eau (2% en volume) et DMSO_eau (25% en volume). Les bandes 2LO sont nettement observées dans l'Annexe 4. Les spectres Raman des trois compositions de bain présentent donc les bandes caractéristiques de l'oxyde de nickel.

Nous pouvons constater qu'en ajoutant l'eau, les bandes correspondant aux vibrations des phonons optiques longitudinaux (LO) et transverses (TO) sont légèrement décalées vers des déplacements Raman plus élevés. Seule la bande magnon (2M) apparaît au même endroit. Cette bande magnon est liée à la propriété antiferromagnétique de l'oxyde de nickel. Son apparition indique que l'oxyde de nickel est bien cristallisé. Les spectres Raman des couches d'oxyde de nickel déposées en présence d'eau montrent une bande magnon de faible intensité, ce qui implique une faible cristallinité de ces couches.

La composition des différentes couches a aussi été analysée par la DRX. D'après la Figure 6, les diffractogrammes enregistrés pour les couches obtenues à $-0,85\text{ V/ECS}$ dans les bains de dépôt DMSO pur, DMSO_eau (2% en volume) et DMSO_eau (25% en volume) se ressemblent avant le traitement thermique avec deux pics larges à $44,6^\circ$ et à $53,3^\circ$. Ces deux pics sont attribués aux faces respectives (111) et (200) du nickel métallique cubique selon la fiche JCPDS 04-0850. Le pic apparaissant à $44,6^\circ$ devient de plus en plus intense en ajoutant l'eau. Les analyses DRX avant le traitement thermique des couches déposées à $-0,90\text{V/ECS}$ sont données en Annexe 4.

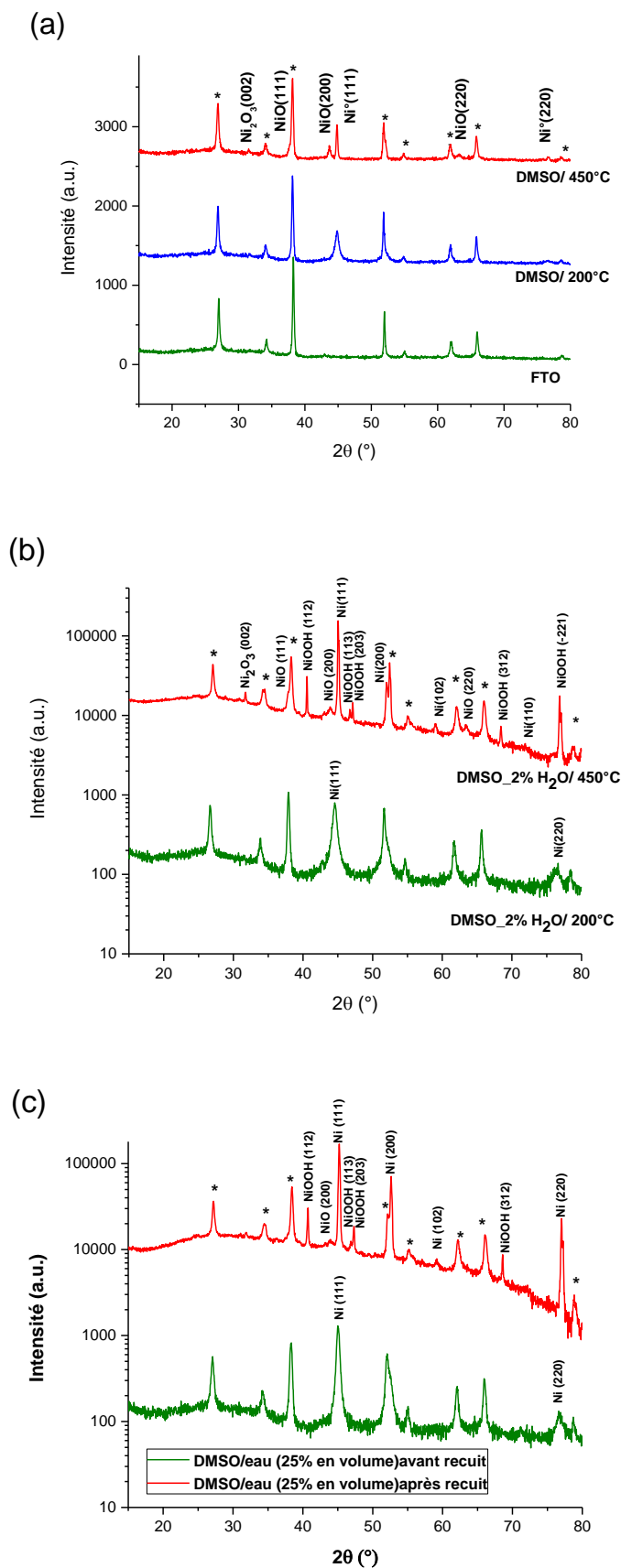


Figure 2 : Diffractogrammes des couches électrodéposées en milieu (a) DMSO pur (b) DMSO_eau (2% en volume) (c) DMSO_eau (25% en volume)

Après un traitement thermique à 450°C pendant 2 heures sous air (Figures 6 et 7), les pics caractéristiques du nickel métallique cubique deviennent plus étroits. Un nouveau pic de nickel métallique hexagonal est présent à 58,97° de la face (120) selon la fiche JCPDS 04-008-1999 dans les couches déposées en présence d'eau. Deux nouveaux pics apparaissent à 43,7° et à 63,3° qui correspondent aux faces (200) et au (220) de l'oxyde de nickel cubique et un pic de faible intensité est présent à 31,5° qui est attribué à la face (002) de Ni₂O₃. Les diffractogrammes (b) et (c) des Figures 6 et 7 montrent la présence de pics caractéristiques de β-NiOOH à 40,74°, 47,98 et à 68,57° correspondant respectivement aux faces (112), (-203) et (312) selon la fiche JCPDS 059-0464. Nous constatons également que la couche déposée à -0,90 V/ECS dans le solvant DMSO_eau (25% en volume) ne présente pas de pics caractéristiques de NiO (Figure 7-B-c). Cette couche est constituée de nickel métallique et de l'oxy-hydroxyde de nickel.

Il est à signaler que le rapport d'intensité NiO (200) / Ni (111) devient plus faible en passant du solvant DMSO pur au solvant DMSO_eau (2% en volume) puis au solvant DMSO_eau (25% en volume). Ainsi, la diminution de la quantité d'eau dans le bain de dépôt favorise la production de l'oxyde de nickel. Par conséquent, le milieu DMSO pur est le milieu optimal qui conduit à la formation de l'oxyde de nickel.

Ce résultat est en accord avec les analyses Raman qui ont montré des bandes caractéristiques du NiO en milieu DMSO pur avant et après traitement thermique nettement plus intenses que celles obtenues en milieu DMSO_eau (2%) et en milieu DMSO_eau (25%). Les pics de NiO ne sont pas présents en DRX avant le traitement thermique à cause de sa faible cristallinité.

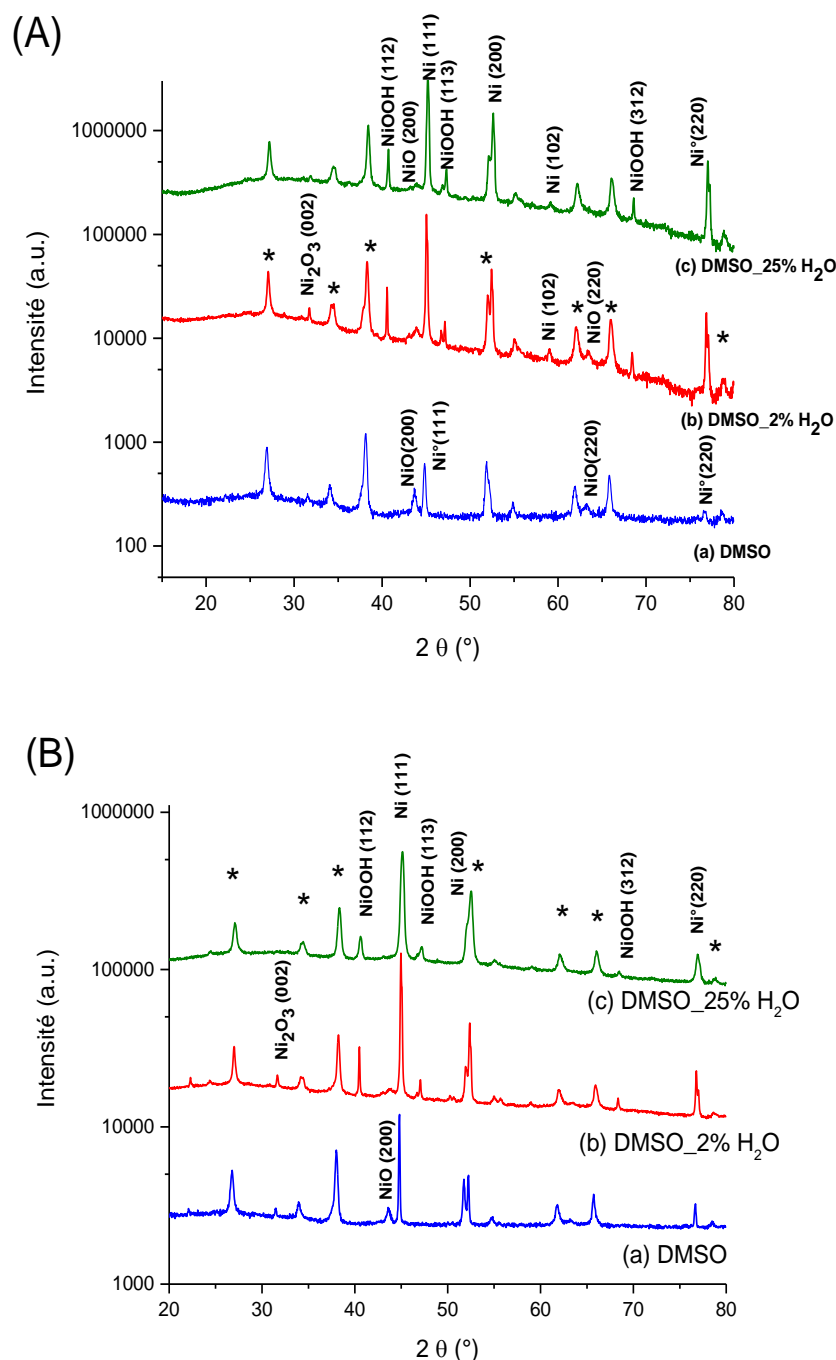


Figure 1 : DRX comparatif après traitement thermique à 450°C/2 heures sous air des couches électrodéposées (A) à -0,85 V/ECS (B) à -0,90V/ECS en milieu (a) DMSO pur (b) DMSO_eau (2% en volume) (c) DMSO_eau (25% en volume)

La morphologie des couches électrodéposées dans les trois solvants a été observée en microscopie électronique à balayage avant et après traitement thermique. La Figure 8 montre la structure des couches déposées à -0,85 V/ECS avant recuit. Les clichés MEB des couches déposées à -0,90V/ECS sont donnés en Annexe 4.

Les couches obtenues en milieu DMSO pur et en milieu DMSO_eau (2% en volume) présentent une morphologie similaire composées de larges grains de 0,8 à 1,5 μm de taille collés les uns aux autres. La couche est plus couvrante en présence d'eau dans le bain de dépôt. En milieu DMSO_eau (25% en volume), la couche est dense bien couvrante et nous n'observons pas de gros grains (Figure 8-c)

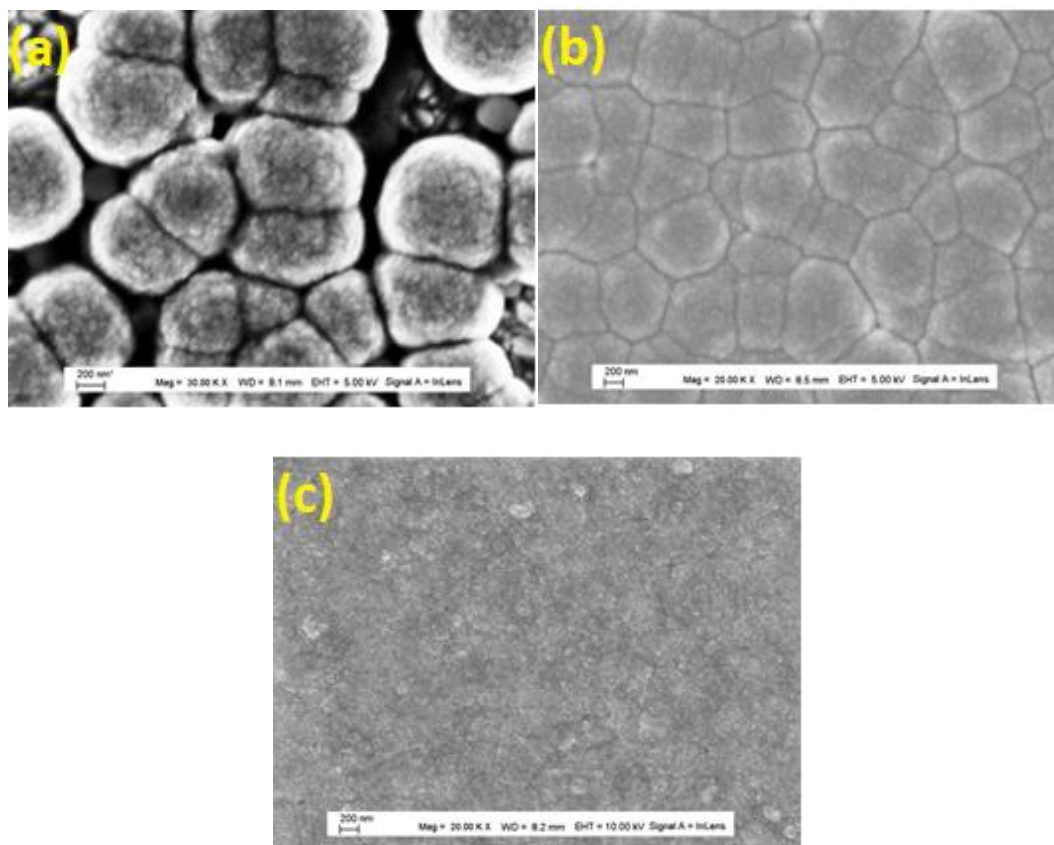


Figure 2 : Clichés MEB des trois couches déposées à -0,85 V/ECS après un séchage à 200°C/10min (a) DMSO pur (b) DMSO_eau (2% en volume) (c) DMSO_eau (25% en volume)

La Figure 9 montre la structure des couches après le traitement thermique. La couche électrodéposée en milieu DMSO pur (Figure 9-a-b) et en milieu DMSO_eau (2% en volume) (Figure 9-c-d) deviennent mésoporeuses. L'apparition des pores peut être expliquée par l'élimination complète du DMSO intercalé dans les interstices de la couche. En milieu DMSO_eau (25% en volume), la couche fait apparaître des grains d'aspect différent par rapport à ceux observés en milieu DMSO pur et en milieu DMSO_eau (2% en volume). Cette couche reste dense avec des petits grains agglomérés.

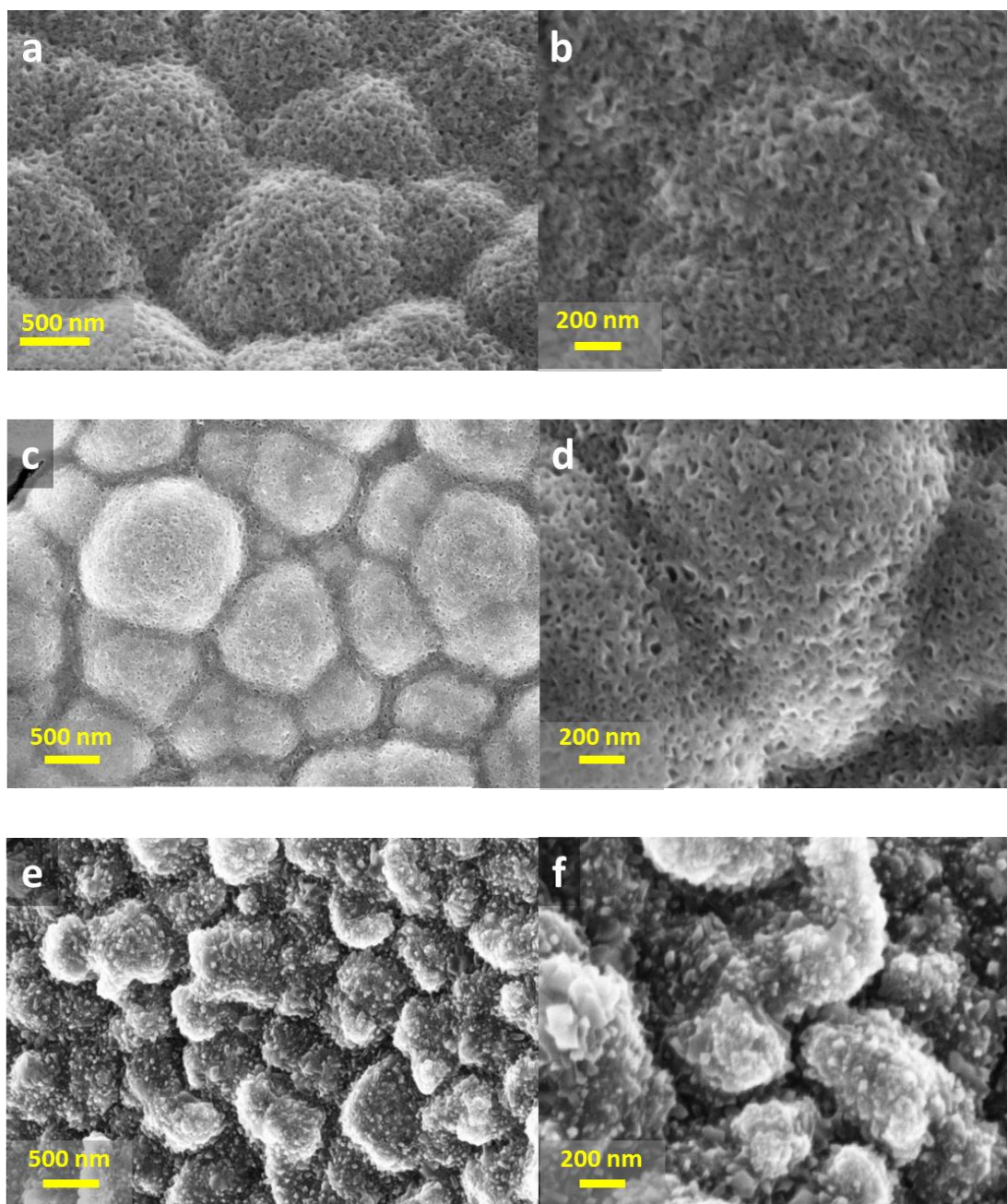


Figure 3 : Clichés MEB des trois couches déposées à -0,85 V/ECS après recuit à 450°C pendant 2h. (a) DMSO pur (b) DMSO_eau (2% en volume) (c) DMSO_eau (25% en volume)

I. Analyse Thermo-gravimétrique (TG) et Thermique Différentielle (ATD)

Une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle (ATG/ATD) a été effectuée sur les couches déposées à -0,85 V/ECS pour déterminer la

composition des dépôts en fonction de la température. Cette analyse, présentée dans les Figures 10, 11 et 12 a été réalisée sous air (1 bar, 30 mL.min⁻¹) dans la gamme de température 20°C-800°C avec une rampe de montée en température de 10°C/minute. Pour cette mesure, plusieurs dépôts ont été réalisés sur substrat verre/FTO et grattés jusqu'à obtenir une masse de l'ordre de 25 mg.

La Figure 10 présente les analyses ATG/ATD du dépôt réalisé en milieu DMSO pur. Une perte de masse de 2% (0,48 mg) par rapport à la masse totale est détectée entre 240°C et 348°C. Elle correspond à priori à l'évaporation totale du DMSO. Cette réaction est exothermique. Elle dégage une chaleur de 37,68 $\mu\text{V.s/mg}$. Un gain de masse important de 3,68 mg qui correspond à 15,3 % de la masse totale, a lieu entre 545°C et 716°C. Il est accompagné d'un dégagement de chaleur de 199,15 $\mu\text{V.s/mg}$. Ce gain de masse peut être expliqué par une réaction d'oxydation du nickel métallique en oxyde de nickel. En effet, une oxydation complète de nickel métallique en oxyde de nickel produit un gain de masse de 27,3%. Nous pouvons donc conclure que dans la couche électrodéposée en milieu DMSO la fraction molaire de nickel métallique est de 56%. Une perte de masse a lieu à partir de 720°C qui peut être expliquée par une dégradation du composé.

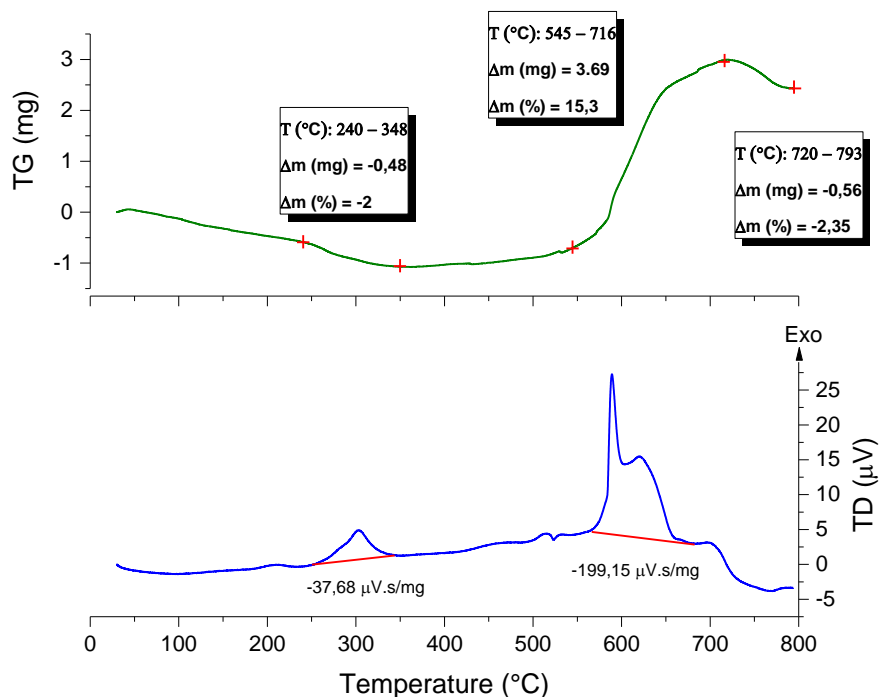


Figure 4 : Analyse TG/ATD de la couche électrodéposée en milieu DMSO pur

L'analyse TG/ATD de la couche électrodéposée en milieu DMSO_eau (2% en volume) est présentée dans la Figure 11. Elle montre des courbes similaires à celles obtenues en milieu DMSO pur avec une perte de masse relativement plus faible de 1,13% (0,29 mg) qui a lieu entre 227°C et 356°C. La perte de masse est accompagnée d'un dégagement de chaleur de 27,18 μV.s/mg. Un gain de masse plus important de 19,06% (4,91 mg) est enregistré entre 539°C et 717°C. Cette masse supplémentaire correspond à l'oxydation du nickel métallique en oxyde de nickel. Par conséquent, la fraction molaire de nickel métallique dans la couche est d'environ 70%. Une perte de masse est enregistrée à partir de 719°C qui témoigne d'une dégradation de l'oxyde de nickel.

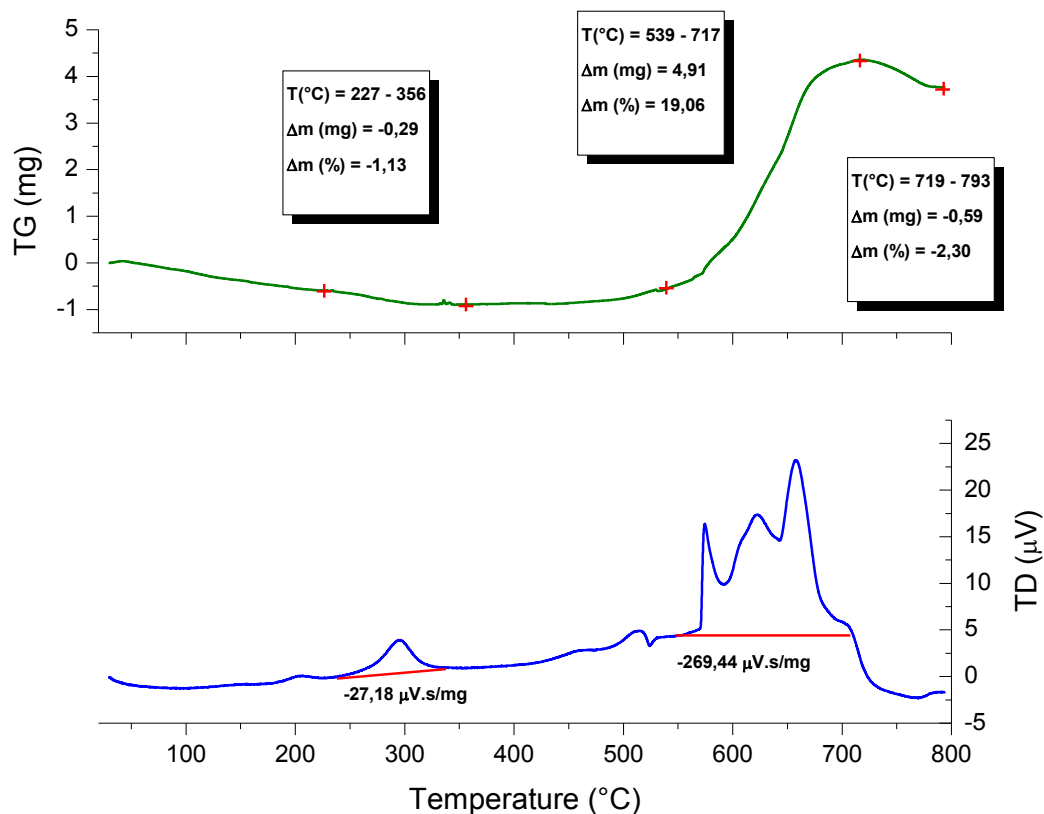


Figure 5: Analyse TG/ATD de la couche électrodéposée en milieu DMSO_eau (2% en volume)

La Figure 12 présente l'analyse TG/ATD de la couche électrodéposée en milieu DMSO_eau (25% en volume). La perte de masse relative à l'évaporation du DMSO ne dépasse pas 0,36% (0,06 mg) de la masse totale. Elle a lieu entre 232°C et 327°C. Un gain de masse important de 20,75% (3,38 mg) est détecté entre 578°C et 789°C. Il s'accompagne d'un dégagement de chaleur de 120,05 $\mu\text{V.s/mg}$. Par conséquent, une couche électrodéposée en milieu DMSO_eau (25% en volume) est composée de 76% en de nickel métallique.

Pour conclure, nous constatons donc que l'ajout d'eau au bain de dépôt réduit la quantité de DMSO incorporée dans la couche (réduction de la porosité) et favorise la production du nickel métallique. Ce résultat est en bon accord avec les analyses DRX et Raman.

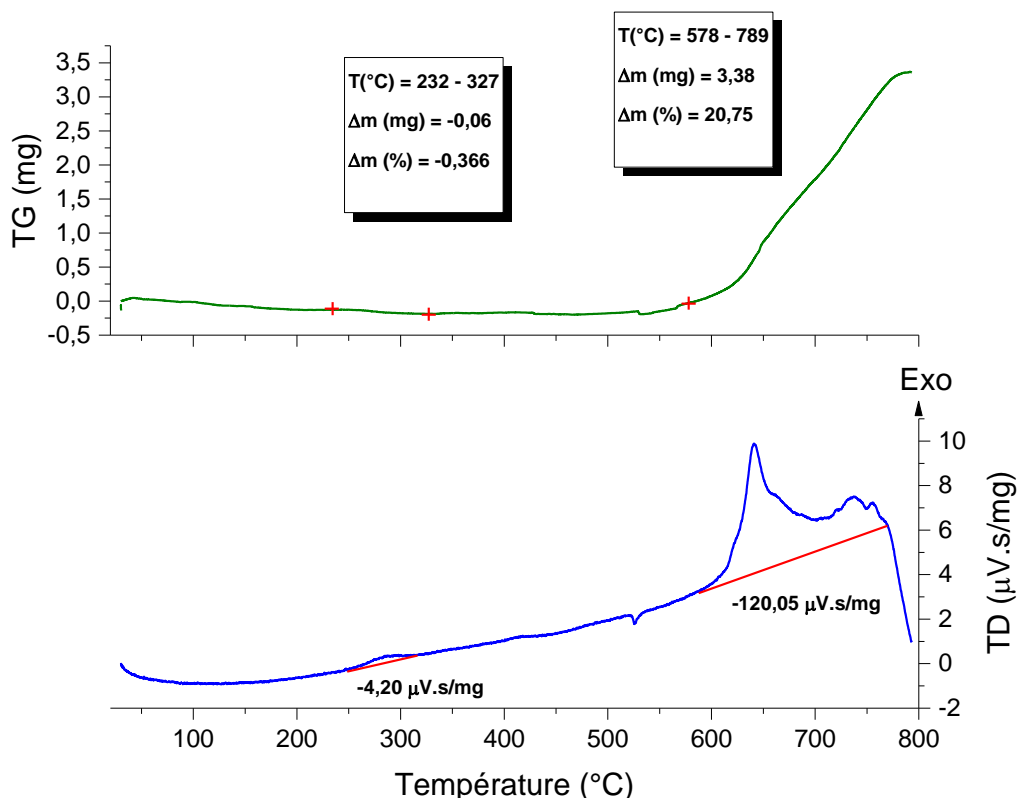


Figure 6: Analyse TG/ATD de la couche électrodéposée en milieu DMSO_eau (25% en volume)

II. Résultats des cellules solaires

Les couches électrodéposées à -0.85V/ECS et à -0.90 V/ECS en milieu DMSO pur, en milieu DMSO_eau (2% en volume) et en milieu DMSO_eau (25% en volume) ont été testées comme photocathodes dans les DSSCs de type p après un recuit à 450°C pendant 2 heures sous air. Elles ont été sensibilisées par le colorant P1. L'électrolyte était composé de : 1M LiI et 0,1M I₂ dans l'acétonitrile. Le montage de cellules a été mené au laboratoire CEISAM et les résultats sont reportés dans le tableau 2.

Les rendements solaires ont nettement augmenté en passant de 0,0047% (Tableau 1- Chapitre III-Section II-4) avec une couche électrodéposée à -0,85 V/ECS en milieu DMSO à 0,0486% en ajoutant 2% d'eau en volume au bain de dépôt. La tension de circuit ouvert est aussi plus élevée en présence d'eau au bain de dépôt pour atteindre 182 mV contre 127 mV pour la couche déposée dans un bain de DMSO pur.

Pour les couches déposées à -0,90V/ECS, nous ne constatons pas d'amélioration des caractéristiques photovoltaïques en ajoutant 2% d'eau en volume au bain de dépôt. Les résultats sont légèrement inférieurs à ceux obtenus en milieu DMSO pur (0,0486 %) (Voir Tableau 1- Chapitre III-Section II-4).

L'ajout de 25% d'eau en volume entraîne une chute remarquable des performances photovoltaïques avec un photocourant généré par la cellule de 0,01 mA/cm² pour des couches déposées à -0,85 V/ECS et un courant nul pour des couches déposées à -0,90 V/ECS. Ce résultat a été attendu vu la morphologie dense de ces couches et la quasi-absence de l'oxyde de nickel constatée dans les diffractogrammes de DRX notamment pour un potentiel de dépôt de -0,90 V/ECS.

Cellule	Bain de dépôt	Potentiel de dépôt (V/ECS)	Epaisseur (μm)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
Cellule 1	DMSO_eau (2% en volume)	-0,85	1,42	0,74	146,0	36,0	0,0486
Cellule 2	DMSO_eau (2% en volume)	-0,85	2,37	0,59	160,0	29,8	0,0281
Cellule 3	DMSO_eau (2% en volume)	-0,85	0,48	0,36	182,0	31 ,0	0,0208
Cellule 4	DMSO_eau (25% en volume)	-0,85	2,28	0,01	108,0	30,0	0,00041
Cellule 5	DMSO_eau (2% en volume)	-0,90	1,75	0,71	167,0	30,2	0,0358
Cellule 6	DMSO_eau (2% en volume)	-0,90	1,93	0,68	177,4	28,3	0,0341
Cellule 7	DMSO_eau (2% en volume)	-0,90	1,46	0,54	158,7	30,6	0,0262
Cellule 8	DMSO_eau (25% en volume)	-0,90	2,3	0	13	10,6	0,000

Tableau 1 : Performances photovoltaïques des couches électrodéposées en milieu DMSO pur et en milieu DMSO_eau (2% en volume)

Nous pouvons conclure qu'une proportion adéquate de nickel métallique dans la couche d'oxyde de nickel contribue à l'augmentation du photocourant débité par les cellules. En effet, le nickel métallique permet d'assurer une conduction suffisante pour évacuer les charges. Cette hypothèse rejoint les conclusions d'un travail antérieur de B. Chavillon [8]. Le rôle du nickel métallique est présenté dans la Figure 13.

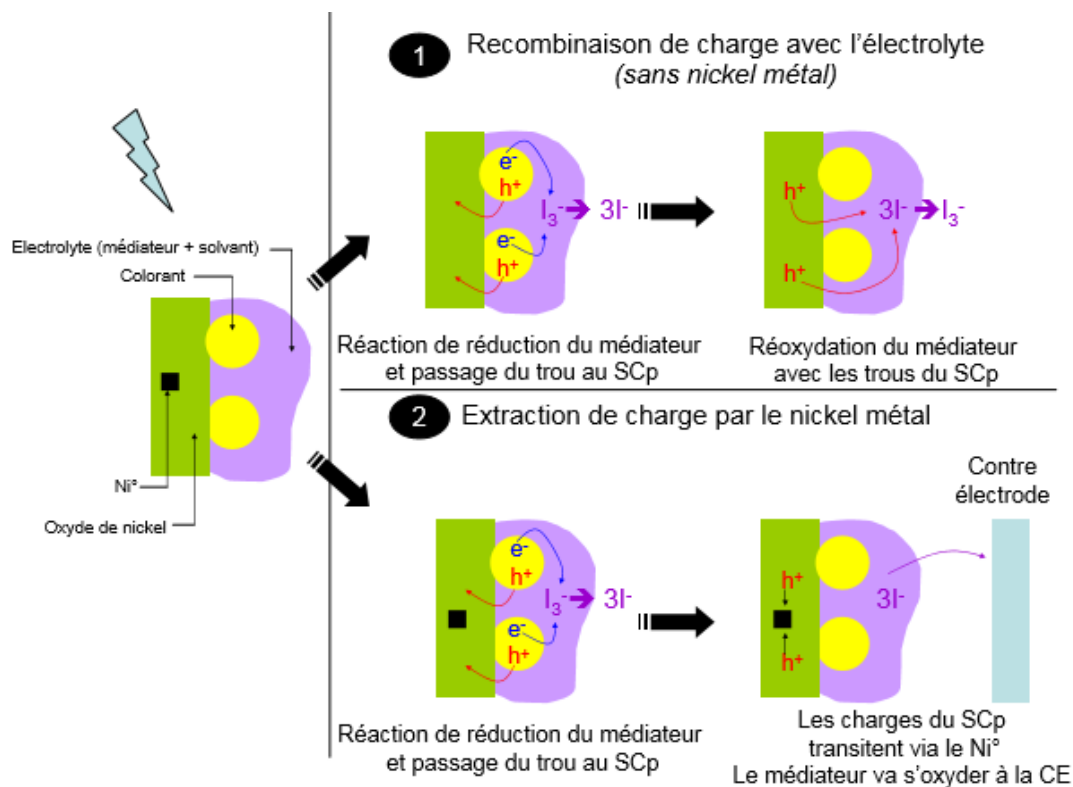


Figure 7 : Schéma représentatif de l'effet du nickel métallique dans les films de NiO. (1) le film ne contient pas de nickel métallique, l'extraction du trou est plus difficile et cela induit des phénomènes de recombinaisons, (2) le film contient du nickel métallique qui permet l'extraction des trous générés par le colorant [8]

D'après la Figure 13, le nickel métallique permet d'extraire les trous et d'assurer leur passage au semi-conducteur afin d'éviter le mécanisme de recombinaison par réoxydation du médiateur. Ainsi, il n'y aura pas une diminution du courant généré. Cependant, si la quantité du métal est trop grande comme dans le cas d'ajout de 25% d'eau en volume au bain de dépôt, des courts circuits dus à une trop forte conduction de la couche se produisent et se traduisent par des photocourants quasi-nuls.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons comparé les propriétés physico-chimiques de dépôts d'oxyde de nickel obtenus en milieu aprotique (DMSO) et de dépôts réalisés dans des bains mixtes (DMSO/eau). Il a été démontré que l'ajout de l'eau contribue à l'augmentation de la proportion du nickel métallique dans la couche électrodéposée. Ce constat a été confirmé par les analyses TG/ATD. En effet, toutes les couches obtenues dans les différents bains de dépôt sont composées essentiellement de nickel métallique. Cette forte proportion de métal qui varie entre 56% et 76% est à l'origine de la couleur noire de dépôt.

Les couches ont été caractérisées par des tests photovoltaïques qui ont démontrés une amélioration remarquable du rendement des cellules pour des couches préparées en présence d'une faible fraction d'eau. Il a été suggéré que la présence de nickel métallique dans le cœur de la couche (le Ni⁰ étant oxydé en surface par le traitement thermique) permet de collecter les trous et de faciliter leur passage dans le circuit extérieur, ce qui permet d'éviter les réactions de recombinaisons interfaciales.

La substitution de l'oxyde de nickel par d'autres semi-conducteur de type p est discutée dans le chapitre V. Nous allons utiliser la méthode de l'électrodépôt pour synthétiser l'oxyde cuivreux Cu₂O ainsi que la delafossite de cuivre CuFeO₂.

Références bibliographiques

- [1] S. S. D. Mishra, "Electrodeposition of ZnSe semiconductor thin films using H₂O-DMSO mixtures and their photoelectrochemical characterization," *Indian J. Chem.*, vol. 40, pp. 1319–1322, 2001.
- [2] M. Zhang, K. Xu, X. Jiang, L. Yang, G. He, X. Song, Z. Sun, and J. Lv, "Effect of methanol ratio in mixed solvents on optical properties and wettability of ZnO films by cathodic electrodeposition," *J. Alloys Compd.*, vol. 615, no. 3, pp. 327–332, 2014.
- [3] L. Hao, X. Yan, Y. Xie, T. Zhang, and Z. Chen, "A rapid one-step electrodeposition process for fabrication of superhydrophobic surfaces on anode and cathode," *J. Cent. South Univ.*, vol. 23, no. 7, pp. 1576–1583, 2016.
- [4] I. Zhitomirsky, "Electrochemical processing and characterization of nickel hydroxide-polyelectrolyte films," *Mater. Lett.*, vol. 58, pp. 420–424, 2004.
- [5] C. Murli, S. Sharma, and S. Kulshreshtha, "High-pressure behavior of beta-Ni(OH)₂ - A Raman scattering study," *Phys. B Condens.*, vol. 307, pp. 111–116, 2001.

- [6] L. J. Oblonsky and T. M. Devine, "A surface enhanced Raman spectroscopic study of the passive films formed in borate buffer on iron, nickel, chromium and stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 17–41, 1995.
- [7] J. L. Bantignies, S. Deabate, A. Righi, S. Rols, P. Hermet, J. L. Sauvajol, and F. Henn, "New insight into the vibrational behavior of nickel hydroxide and oxyhydroxide using inelastic neutron scattering, far/mid-infrared and Raman spectroscopies," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 6, pp. 2193–2201, 2008.
- [8] B. Chavillon, "Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant," *Thèse de l'Université de Nantes*, 2012.

Chapitre V

Préparation électrochimique et caractérisations d'oxydes de cuivre semi-conducteurs

I. Introduction

L'oxyde cuivreux et les delafossites de cuivre de type CuMO_2 (avec M : Al, Ga, In, B, Cr,...etc) constituent des candidats potentiels pour substituer l'oxyde de nickel dans les DSSCs de type p. L'oxyde cuivreux Cu_2O se caractérise par un coefficient d'absorption important et un large gap de 2,0-2,2 eV. Il a été utilisé dans plusieurs applications notamment la photocatalyse [1] [2], l'électrolyse de l'eau [3] [4] et les cellules photovoltaïques à hétérojonction et homojonctions p-n [5] [6] [7]. Une seule publication, à ce jour, porte sur l'insertion d'une photocathode à base de Cu_2O obtenue par la méthode de « Doctor Blade » dans les p-DSSCs, celle de Geyu et al.[8]. Cette publication, parue en 2014, reporte un rendement photovoltaïque performant de 0,42% et une tension de circuit ouvert de 710 mV. Suzuki et al. ont proposé l'utilisation de l'oxyde cuivrique (II) sous la forme CuO comme alternative à l'oxyde de nickel. Le rendement photovoltaïque atteint avec cette photocathode est de 0,011% avec une tension de circuit ouvert de 115 mV [9]. Plus tard, en 2015, Guldi et al. ont nettement contribué à l'amélioration du rendement photovoltaïque de CuO avec une efficacité de 0,191% et un potentiel de circuit ouvert de 251 mV, en synthétisant et utilisant des nouveaux colorants [10]. Néanmoins, l'énergie de bande interdite de CuO , qui varie entre 0,7 et 1,6 eV, est faible par rapport à celle de Cu_2O [11]. Par conséquent, nous allons dans ce chapitre étudier la préparation de photocathodes à base de Cu_2O par voie électrochimique et les tester dans les p-DSSCs. En effet, la littérature ne propose pas des cellules solaires à base d'oxydes cuivreux électrodéposés.

Les delafossites de cuivre possèdent également un large gap et se distinguent par une meilleure transparence qui permet d'absorber peu de lumière dans le domaine visible ce qui optimise l'absorption des photons par le colorant. Elles peuvent être obtenues par différentes méthodes comme la sérigraphie [12], l'ablation laser [13], la méthode sol-gel [14] et la méthode hydrothermale [15] [16]. La méthode d'électrodépôt a été utilisée uniquement dans deux publications pour la synthèse de CuFeO_2 , celle de Read et al. en 2012 qui ont obtenu des couches de delafossites dans un bain de DMSO [17] et celle de Riveros et al. en 2015 qui se sont basés sur ce premier travail pour réaliser des couches de CuFeO_2 avec une stœchiométrie contrôlée [18].

II. Electrodeposition de l'oxyde de cuivre (I)

Plusieurs protocoles expérimentaux d'oxyde de cuivre (I) ont été reportés dans la littérature. Nous avons adopté celui d'Izaki et al. Cu_2O est déposé à partir d'un bain composé d'acétate de cuivre et d'acide lactique [19]. Le pH de la solution de dépôt est ajusté avec une solution d'hydroxyde de potassium. Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant [20] :



L étant le lactate. Les ions Cu^{2+} forment un complexe avec les ions lactates afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de cuivre. Le complexe lactate de cuivre $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{--L}_2]$ est réduit à la surface de l'électrode sous forme d'ions Cu^+ qui réagissent avec les ions hydroxydes du milieu pour donner CuOH . L'oxyde cuivreux (I) est obtenu suite à une déshydratation de l'hydroxyde cuivreux (I).

1. Protocole expérimental

Le bain de dépôt, comme décrit dans la publication d'Izaki [19], est une solution aqueuse de 100 mL composée de 0.4M (7,99g) d'acétate de cuivre monohydrate ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (98% - Alfa Aesar), de 3 M (24,8 ml) d'acide lactique (85-90% en solution aqueuse - Alfa Aesar) et d'hydroxyde de potassium pour ajuster le pH à 12,5. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant une nuit afin d'assurer la complexation des ions Cu^{2+} avec les ions lactates. Le lendemain, le pH de la solution est contrôlé et réajusté à 12,5 si nécessaire. L'électrodépôt est réalisé par la méthode de chronoampérométrie (voir annexe) à 40°C en appliquant un potentiel de -0,45 V/ECS et en déposant une quantité de charge de 1,7 C/cm². Avant de réaliser l'électrodépôt, les substrats de verre FTO tec 10 ont été lavés au détergent puis ils ont subi une ultrasonication dans de l'acétone pendant 5 minutes suivie d'une ultrasonication dans de l'éthanol pendant 5 minutes.

Les couches obtenues sont de couleur rouille homogène, lisse et bien couvrantes. L'épaisseur mesurée par profilométrie est de 2,0±0,2 µm avec une rugosité quadratique d'environ 150 nm. La Figure 1 présente une image de la couche de Cu_2O déposée sur une surface de 0,6x0,6 cm², surface requise dans les DSSCs ainsi que la courbe de dépôt obtenue

avec une quantité de charge de 3,825 C sur une surface de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$, surface nécessaire pour effectuer les différentes analyses de caractérisation. D'après la courbe de dépôt, il faudrait environ 3000 secondes pour déposer une quantité de charge de 3,825 C sur une surface de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$. Cette courbe montre une décroissance exponentielle rapide du courant pendant 110 secondes suivie d'une légère augmentation puis une pseudo-stabilité qui se traduit par une faible fluctuation du courant jusqu'à la fin du dépôt.

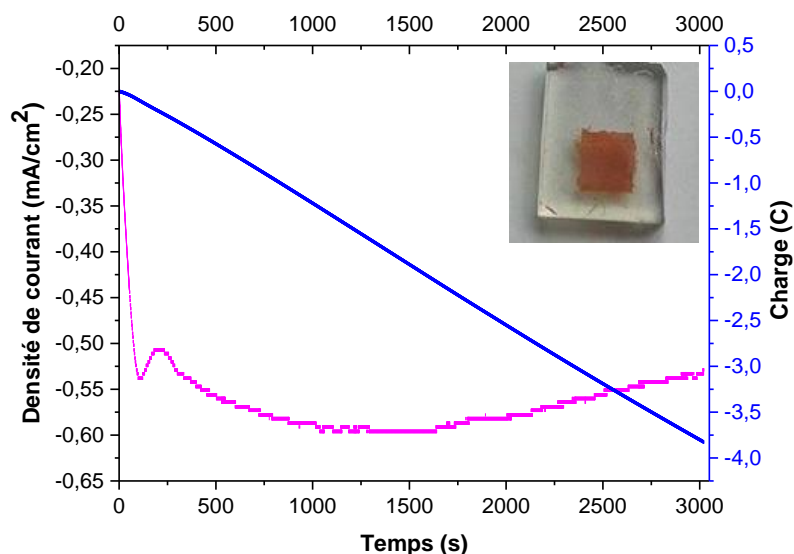


Figure 1 : Image du dépôt de Cu_2O . Variation de la densité de courant (Magenta) et de la charge (bleu) avec le temps de dépôt.

Les dépôts de Cu_2O ont été caractérisés avant le traitement thermique par la DRX, la spectroscopie Raman, les mesures optiques et le MEB. Des mesures de Mott-Schottky ont été également menées pour déterminer le potentiel de bandes plates.

La diffraction des rayons X de la couche électrodéposée présentée dans la Figure 2 montre la présence des pics caractéristiques de Cu_2O cubique. Ces pics, qui correspondent parfaitement à la fiche JCPDS 01-078-2076, apparaissent à $29,58^\circ$; $36,44^\circ$; $42,38^\circ$ et $61,40^\circ$ et signalent la présence des faces respectives (110), (111), (200) et (220). L'étroitesse des pics témoignent d'une bonne cristallisation des couches d'oxyde cuivreux (I) électrodéposées.

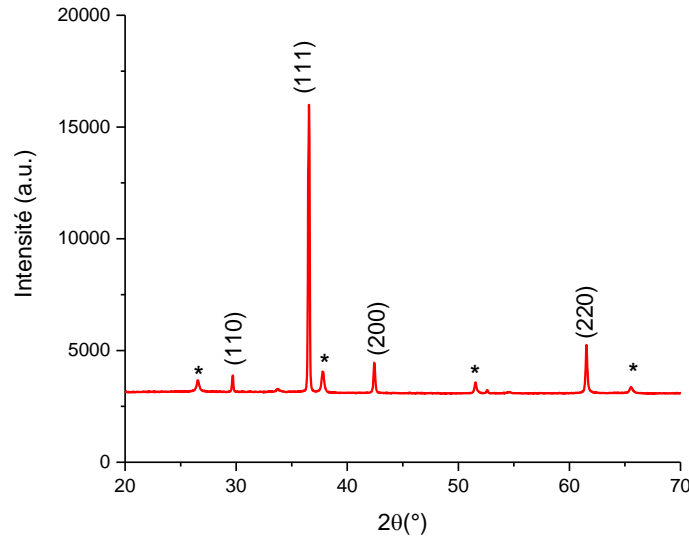


Figure 2 : DRX des couches de Cu₂O électrodéposée avant traitement thermique

L'oxyde de cuivre I cristallise selon une phase cubique et appartient au groupe d'espace Pn3m ou O_h⁴ dans lequel chaque atome de cuivre est linéairement lié à deux atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est en position tétraédrique par rapport à quatre atomes de cuivre. Il possède six modes de vibrations de phonons optiques qui peuvent être présentés comme suit selon la littérature [21] [22]:

$$\Gamma = F_{2g} + 2F_{1u} + F_{2u} + E_u + A_{2u} \quad (5)$$

ou encore

$$\Gamma = {}^3\Gamma_{25} + 2{}^3\Gamma_{15} + {}^3\Gamma_{25} + {}^2\Gamma_{12} + {}^1\Gamma_2 \quad (6)$$

Le mode F_{2g} (³Γ₂₅) est actif en Raman et le mode F_{1u} (³Γ₁₅) est actif en infrarouge pour un cristal de Cu₂O parfait [23][24]. Cependant, la présence de défauts cristallins active les modes silencieux.

L'analyse par spectroscopie Raman présentée dans la Figure 3 nous a confirmé la présence des bandes caractéristiques de l'oxyde cuivreux (I). La bande la plus intense apparaît à 218 cm⁻¹. Il correspond au mode cristallin de Cu₂O de second ordre 2E_u (²Γ₁₂). Des bandes de faible intensité sont présentes à 133 cm⁻¹, 187 cm⁻¹ et 200 cm⁻¹ et sont attribuées aux phonons de symétrie Γ₁₅. Deux modes actifs en infrarouge F_{1u} (³Γ₁₅) sont présents à 145 cm⁻¹ (LO) et 620 cm⁻¹ (TO) [25]. Le seul mode actif en Raman F_{2g} (³Γ₂₅) est observé à 520 cm⁻¹.

Le pic à 416 cm⁻¹ est attribué aux modes de vibration de phonons multiples Γ⁻¹² + Γ⁻²⁵ [26] [27] [28]. Un pic intense apparaît à 281 cm⁻¹ qui correspond au mode de vibration A_g de

CuO. La présence de CuO n'est pas décelée en DRX, ce qui peut être expliqué par l'oxydation de l'oxyde cuivreux (I) en oxyde cuivrique (II) suite à l'exposition à l'air. Le CuO est alors présent à la surface de la couche de Cu₂O et il n'est pas cristallisé. Il n'est donc pas détecté en DRX [29].

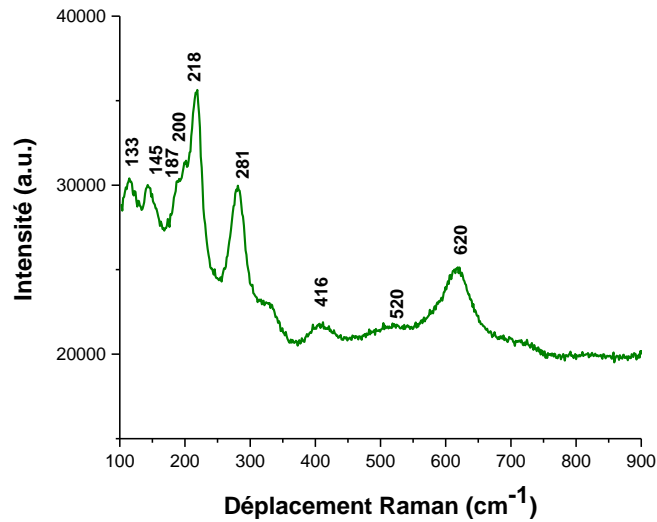


Figure 3 : Spectre Raman de Cu₂O électrodéposé avant traitement thermique

Des mesures optiques ont été effectuées sur les couches de Cu₂O électrodéposées afin d'évaluer leur capacité à absorber le rayonnement solaire et de déterminer l'énergie de bande interdite du semi-conducteur déposé. D'après la Figure 4-a, la couche de Cu₂O présente une transmittance de plus que 80% dans la zone du bleu et de l'ultraviolet. Cette transmittance est nulle à 500 nm. Par contre, la réflectance est quasiment stable sur tout le spectre électromagnétique. La couche absorbe la lumière de la plupart des longueurs d'onde de l'UV-visible d'après la courbe de l'absorbance présentée dans la Figure 4-b. L'absorbance optimale est atteinte entre 300 nm et 500 nm. Elle est suivie d'une décroissance importante jusqu'à ce qu'elle s'annule à 630 nm. L'absorbance est calculée à partir de l'équation suivante :

$$a = \log_{10} \left(\frac{100}{R(\%) + T(\%)} \right) \quad (7)$$

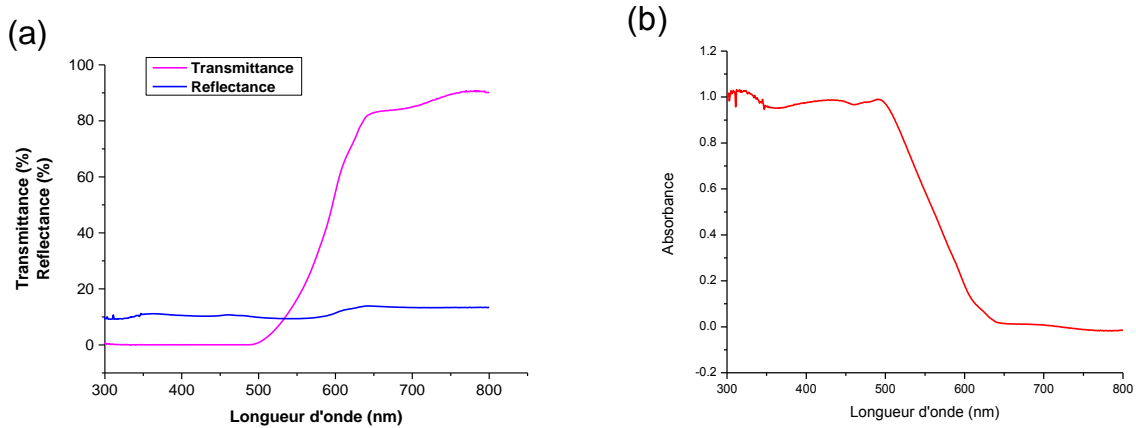


Figure 4 : Mesures optiques de la couche de Cu_2O électrodéposée (a) Courbe de transmittance et de réflectance (b) Courbe d'absorbance

L'oxyde cuivreux (I) présente une transition directe. Nous avons tracé la courbe de $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ afin d'évaluer l'énergie de la bande interdite de Cu_2O . La valeur expérimentale obtenue est de 2,14 eV (Figure 5). Elle est compatible avec les valeurs reportées dans la littérature [6] [30] [31].

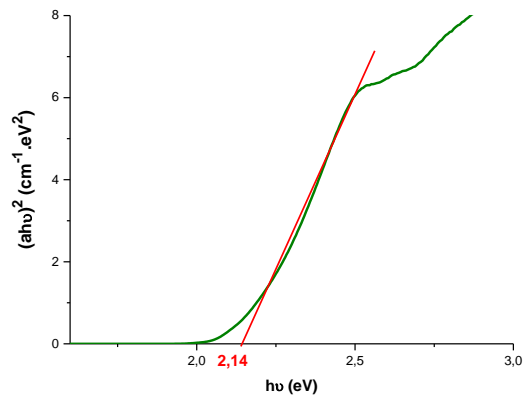


Figure 5 : Détermination de l'énergie de la bande interdite de Cu_2O électrodéposée

La Figure 6 montre des clichés de MEB de la couche d'oxyde cuivreux (I) électrodéposée. La couche présente une structure compacte, dense composée de pyramides de différentes tailles.

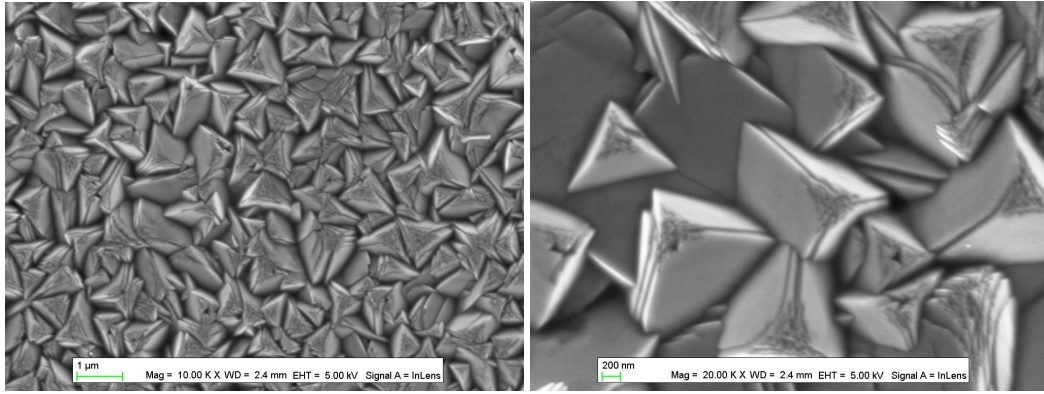


Figure 6 : Clichés MEB de la couche de Cu_2O électrodéposée

2. Effet des conditions de traitement thermique

Les couches de Cu_2O ont subi un traitement thermique sous différentes conditions de recuit : sous air, sous argon et sous une atmosphère réductrice composée d'argon et d'hydrogène à 7% afin de modifier la morphologie de la couche compacte et de détecter le changement de la composition sous l'effet de la température. La couleur rouille de Cu_2O vire au gris foncé après recuit. Le Tableau 1 résume les mesures d'épaisseur et de rugosité quadratique réalisées par profilométrie sur les couches Cu_2O après traitement thermique.

Couches	Surface (cm^2)	Calcination	Quantité de charge (C)	Epaisseur (μm)	Rugosité quadratique R_q (nm)
Couche 1	1,5x1,5	400°C/4heures sous air	3,825	2,001	132
Couche 2		400°C/2heures sous air		2,388	63
Couche 3		400°C/2heures sous argon		2,120	125
Couche 4		400°C/2heures sous argon + hydrogène (7%)		2,186	89

Tableau 1 : Mesures d'épaisseur et de rugosité des couches de Cu_2O après un traitement thermique sous différentes atmosphères

Des analyses DRX ont été menées afin d'identifier les phases obtenues suite au traitement thermique. Après un recuit de deux heures à 400°C sous air, le diffractogramme présente des pics caractéristiques de Cu_2O à $29,58^\circ$; $36,44^\circ$; $42,38^\circ$ et $61,40^\circ$ correspondant aux faces respectives (110), (111), (200) et (220) (Figure 7). Des pics représentatifs de CuO sont aussi présents à $35,48^\circ$ (002) et à $38,86^\circ$ (200) d'après la Figure 7. Ces pics sont d'autant plus intenses que la durée de recuit est plus longue (4 heures de recuit à 400°C). Le traitement thermique sous air favorise donc l'oxydation de l'oxyde de cuivre (I) en oxyde de cuivre (II).

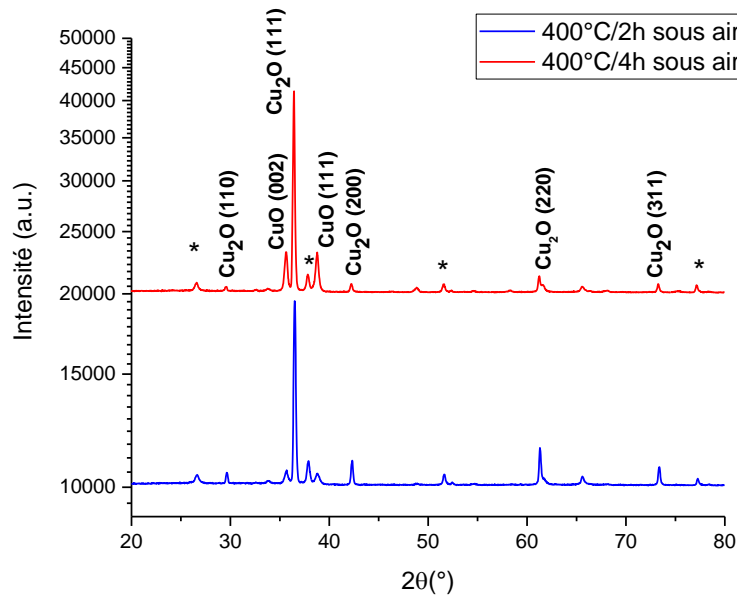


Figure 7 : DRX des couches de Cu_2O recuites sous air pendant 2 heures et 4 heures

(* Représente les pics du substrat)

Nous avons réalisé le traitement thermique des couches de Cu_2O sous une atmosphère inerte d'argon et sous une atmosphère réductrice d'argon et d'hydrogène (7%) à 400°C pendant deux heures en suivant une rampe douce.

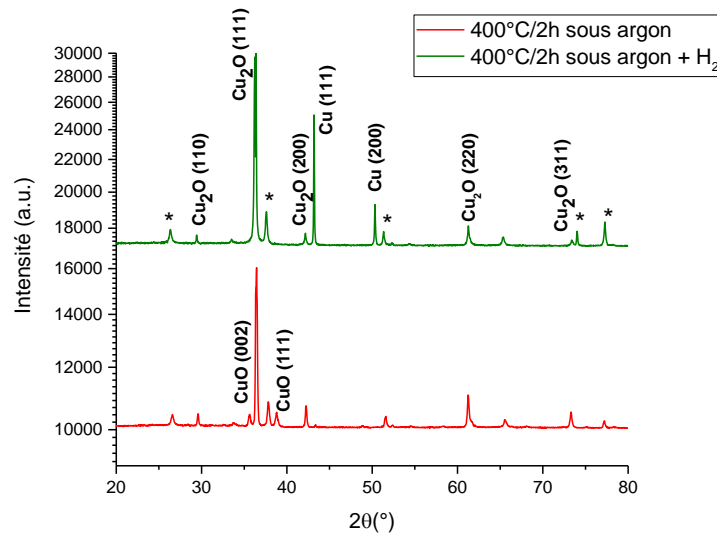


Figure 8 : DRX des couches de Cu_2O recuites sous argon et sous un milieu réducteur (Argon + hydrogène (7%)) pendant 2 heures

(* Représente les pics du substrat)

Comme le montre la Figure 8, le diffractogramme de la couche calcinée sous argon montre la présence des pics caractéristiques de Cu_2O mais aussi les deux pics caractéristiques de CuO . Ainsi l'oxydation de l'oxyde cuivreux (I) en oxyde cuivreux (II) a toujours lieu même sous une atmosphère inerte. Cette oxydation peut avoir lieu suite à l'exposition de la couche à l'air après l'électrodépôt comme nous l'avons constaté dans l'analyse Raman d'une couche de Cu_2O électrodéposée sans traitement thermique. Le recuit sous une atmosphère d'argon a permis de cristalliser l'oxyde cuivreux (II) localisé sur la surface de la couche de Cu_2O , ce qui explique l'apparition de ses pics caractéristiques après un traitement thermique sous argon dans l'analyse DRX. Après un recuit pendant deux heures dans une atmosphère réductrice, le diffractogramme montre les pics de Cu_2O . Les pics de CuO ne sont pas présents et des nouveaux pics sont présents à $43,3^\circ$ et à $50,3^\circ$. Ces pics sont attribués aux faces (111) et (200) du cuivre métallique[32] [33]. L'oxyde cuivreux (I) a été donc réduit en $\text{Cu}(0)$.

Des analyses complémentaires en spectroscopie Raman ont été effectuées suite au traitement thermique. D'après la Figure 9-a, les spectres Raman montrent des bandes représentatives de CuO après un traitement thermique sous air. Ces bandes apparaissent à 291 cm^{-1} , 338 cm^{-1} et 627 cm^{-1} . Un petit pic à 216 cm^{-1} signale la présence de Cu_2O . Ce pic devient moins intense après un recuit prolongé de quatre heures à 400°C sous air. Ainsi une calcination sous air conduit à l'oxydation de l'oxyde cuivreux (I) en oxyde cuivreux (II), ce qui confirme les résultats des analyses DRX. La Figure 9-b montre l'apparition des pics caractéristiques de CuO après un traitement thermique sous argon [34] [35] et des pics caractéristiques de Cu_2O après un recuit sous une atmosphère réductrice (argon + H_2 (7%)). Par conséquent, une calcination sous argon favorise la présence de CuO qui résulte de l'oxydation de Cu_2O sous l'effet de l'oxygène de l'air. Le recuit sous une atmosphère réductrice empêche la formation de CuO mais conduit à la réduction de Cu_2O en cuivre métallique d'après l'analyse DRX.

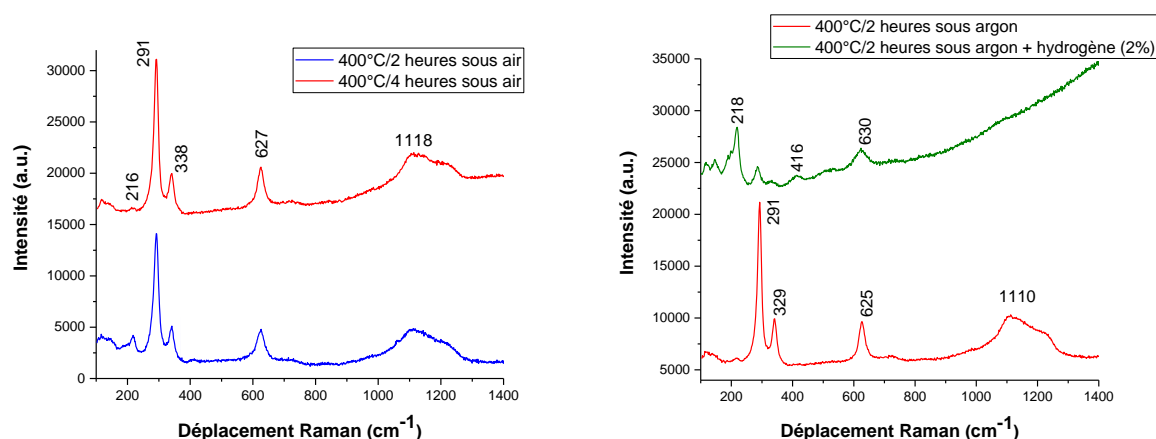
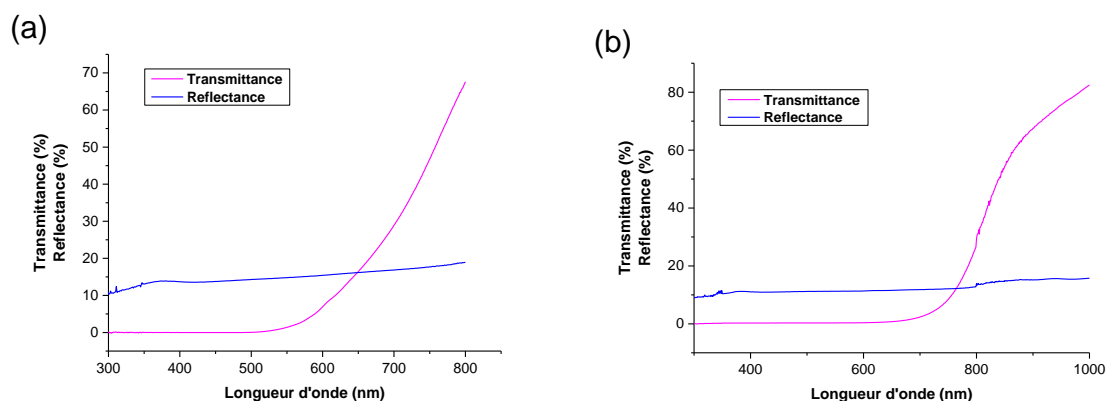


Figure 9 : Spectres Raman des couches de Cu_2O recuites à 400°C (a) sous air pendant 2 heures et 4 heures (b) sous argon et sous argon + hydrogène (2%) pendant 2 heures

Les courbes de transmittance et de réflectance des couches de Cu_2O recuites sous air pendant deux heures et pendant quatre heures montrent un aspect similaire avec une transmittance nulle à 550 nm et une réflectance qui fluctue entre 10% et 15% (Figure 10). La courbe $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ fait apparaître deux pentes pour la couche calcinée sous air à 400°C pendant 2 heures. Deux énergies de bande interdite sont donc mesurées à 1,77 eV qui peut correspondre à la bande interdite de CuO et 2,63 eV qui peut être attribué à la bande interdite de Cu_2O . Les deux valeurs sont élevées par rapport à celles reportées dans la littérature. Une seule pente est obtenue pour la couche recuite sous air à 400°C pendant 4 heures et qui donne une énergie de bande interdite de 1,5 eV. Cette valeur correspond à l'oxyde cuivreux (II).



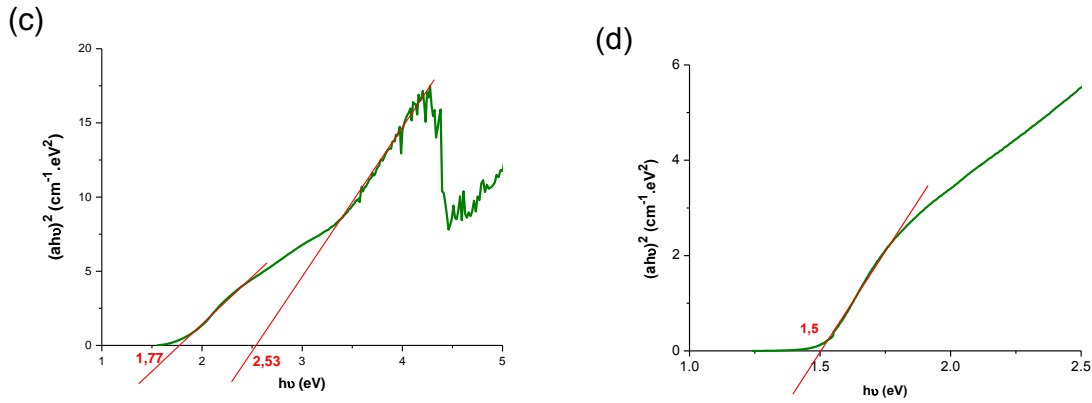
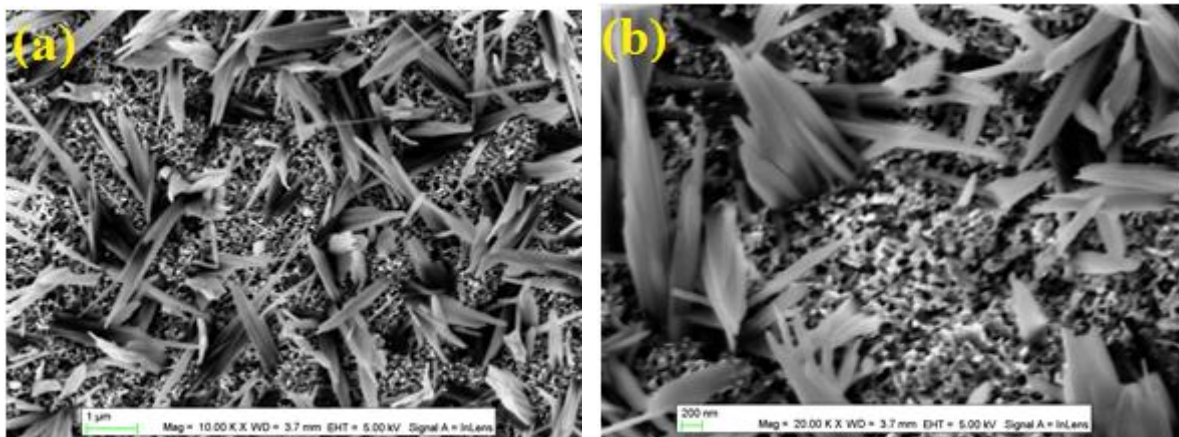


Figure 10 : Mesures optiques des couches de Cu_2O recuites sous air (a,c) pendant 2 heures et (b,d) pendant 4 heures

La morphologie des couches de Cu_2O après traitement thermique a été déterminée par microscopie électronique à balayage et présentée dans la Figure 11. Après un traitement thermique, la structure pyramidale de la couche de Cu_2O est détruite. Le Cu_2O change de morphologie suite à sa décomposition. Après deux heures de recuit sous air à 400°C , la couche devient poreuse et composée de deux phases, comme démontré dans les caractérisations précédentes, une phase de Cu_2O et une phase de CuO . Les pyramides de Cu_2O se transforment en feuillets avec des orientations différentes. Le CuO présente une structure poreuse composée de nanoparticules (Images a et b). Après 4 heures de recuit sous air à 400°C , une seule phase est présente qui est celle de CuO avec une structure poreuse (Images c et d). Sous une atmosphère d'argon, les pyramides de Cu_2O sont déformées. Nous pouvons observer plusieurs formes de Cu_2O avec la présence d'agglomérats et la structure est plutôt dense (Images e et f). Sous une atmosphère réductrice, plusieurs fissures apparaissent et les grains de Cu_2O sont détachés les uns des autres (Images g et h).



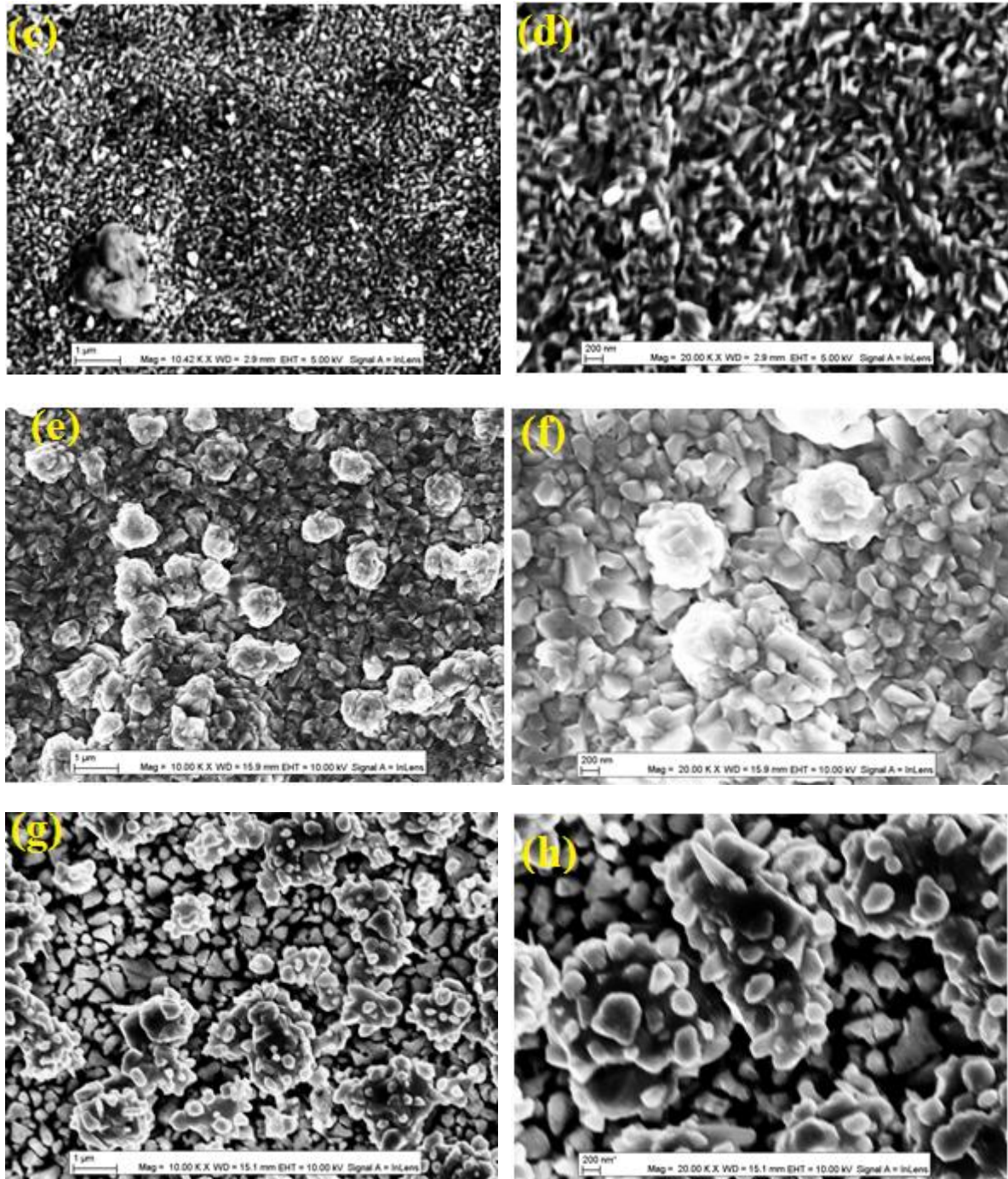


Figure 11 : Clichés MEB des couches de Cu_2O traitées thermiquement à 400°C sous différentes conditions (a,b) sous air pendant 2 heures (c,d) sous air pendant 4 heures (e,f) sous argon pendant 2 heures (g,h) sous argon + H_2 (7%) pendant 2 heures

3. Mesures Mott-Schottky

L'amélioration de la tension de circuit ouvert des cellules solaires est l'un des objectifs du remplacement de l'oxyde de nickel par d'autres semi-conducteurs de type p. Il est donc important de connaître le positionnement de la bande de valence des semi-conducteurs

électrodéposés. Nous avons donc entrepris des mesures de potentiels de bandes plates par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces mesures nous permettent également de déterminer la concentration en porteurs de charge.

Le potentiel de bandes plates correspond au potentiel de niveau de Fermi du semi-conducteur avant le contact avec l'électrolyte. Une fois le semi-conducteur entre en contact avec l'électrolyte, la courbure des bandes est variée sous l'effet de l'imposition du potentiel jusqu'à ce qu'elle devienne nulle au potentiel de bandes plates.

La jonction semi-conducteur-électrolyte présente de nombreuses analogies avec la jonction semi-conducteur-métal. Suivant le potentiel appliqué, les courbures des bandes de conduction (B.C.) et de valence (B.V.) engendrent trois types de régimes de transfert de charges : accumulation, appauvrissement et d'inversion. Dans le domaine de potentiels où le semi-conducteur est en régime d'appauvrissement, la capacité de l'interface C obéit à la loi de Mott-Schottky (M.S.) :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_a} \left(V - V_{BP} - \frac{k_b T}{e} \right) \quad (8)$$

Avec : C : Capacité de l'interface

e est la charge élémentaire de valeur 1.6×10^{-19} C

ϵ est la constante diélectrique de Cu_2O de valeur 7.6

ϵ_0 est la permittivité de vide de valeur 8.85×10^{-12} F.m⁻¹

N_a est la concentration en transporteurs de charge

V_{BP} est le potentiel des bandes plates

$k_b T/e \approx 25$ mV généralement négligeable

La courbe $1/C^2$ en fonction du potentiel nous permet de déterminer le potentiel de bande plate et la concentration en transporteurs de charge. Afin de tracer cette courbe, il est indispensable d'évaluer la capacité de l'interface par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique qui consiste à imposer un potentiel au semi-conducteur et d'exercer une variation sinusoïdale de potentiel de faible amplitude à fréquence variable. Ces mesures fournissent des diagrammes de Nyquist qui nous permettent de déterminer la capacité, la résistance,...

Pour se faire, le circuit électrochimique est modélisé par un circuit électrique constitué d'une branche capacitive et une branche faradique correspondant aux deux types de courant générés à l'interface semi-conducteur –électrolyte. Le schéma de la figure 12 présente le modèle électrique adopté.

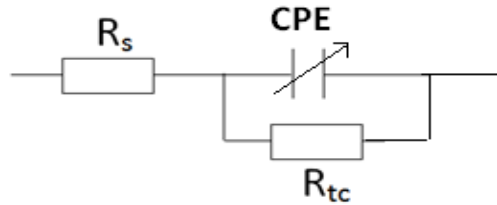


Figure 12 : Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique avec R_s la résistance en série, CPE la capacité de l'interface et R_{tc} la résistance de transfert de charge

La mesure d'impédance a été réalisée dans un bain de sulfate de potassium (0,2M) sur une couche de Cu_2O électrodéposée avant traitement thermique dans une gamme de fréquence allant de 10 Hz à 100000 Hz et une gamme de potentiels variant entre -0.5 V/ECS et 0 V/EC. La surface mesurée est circulaire de 4 mm de diamètre. Le nombre de fréquences appliquées est 41 avec un temps d'intégration de 0,2 secondes et 5 cycles. La mesure a été menée en utilisant la commande « Fra Potential Scan » de Nova (Voir annexe).

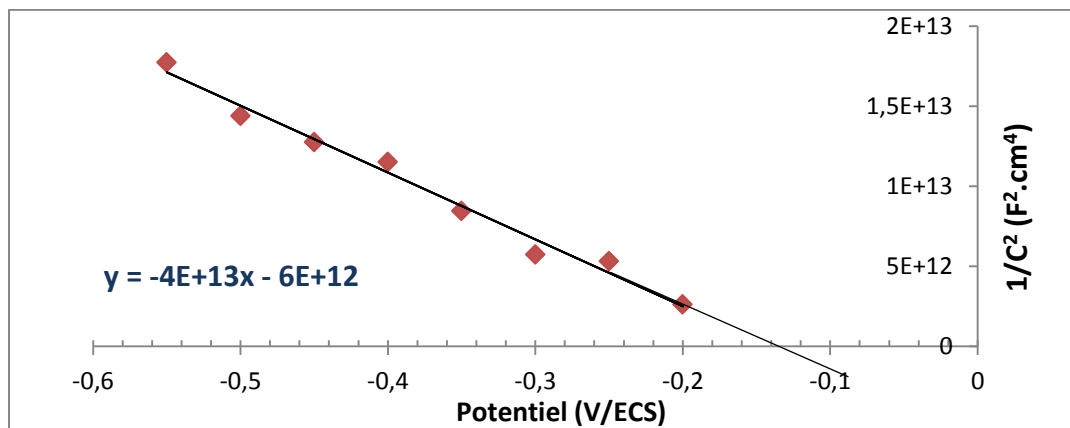


Figure 13 : Graphe de Mott-Schottky d'une couche de Cu_2O électrodéposée non-recuite

La Figure 13 présente le graphe de Mott-Schottky d'une couche de Cu_2O électrodéposée. La pente négative confirme la semi-conductivité de type p. Le potentiel de bandes plates est de -0,14V/ECS. Cette valeur est compatible avec les valeurs de la littérature [27] [28] [36]. La concentration en transporteurs de charge est :

$$N_a = 2 / (\text{pente} \cdot e \cdot \epsilon^* \cdot \epsilon_0) = 4,65 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad (9)$$

Une couche recuite sous air à 400°C pendant 2 heures a été également utilisée pour réaliser des mesures d'impédance électrochimiques afin d'évaluer l'effet d'avoir deux phases de Cu₂O et de CuO sur le niveau du potentiel de bandes plates. La mesure d'impédance est réalisée dans une gamme de potentiel plus large allant de -0,4V/ECS jusqu'au 0,5V/ECS.

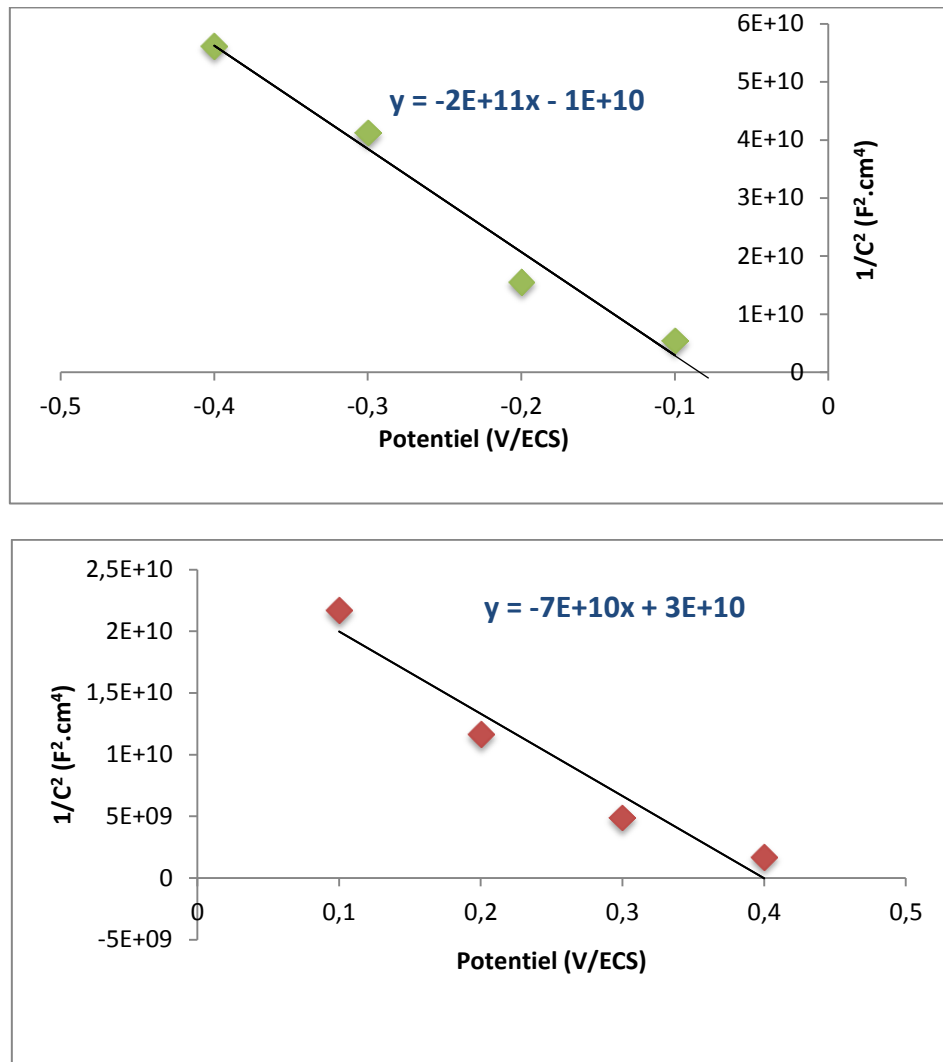


Figure 14 : Courbes Mott-Schottky d'une couche Cu₂O recuite à 400°C/2heures

D'après la figure 14, nous obtenons une première courbe linéaire dans la gamme de potentiel [-0,4 ; -0,1V] et une deuxième courbe linéaire dans la gamme [0,1 ; 0,4V]. Les deux courbes présentent des pentes négatives, nous sommes donc en présence de deux semi-conducteurs de type p. Le potentiel de bandes plates est -0,08 V/ECS pour la première courbe et de 0,4V pour la deuxième courbe. La première courbe peut être attribuée à la phase Cu₂O et

la deuxième peut correspondre à la phase CuO. En effet, d'après la littérature, le potentiel de bandes plates de p-CuO est de 0V [11] ; 0,3V/ECS [37].

La concentration en transporteurs de charge est de $9,29.10^{19}$ pour Cu₂O et $1,96.10^{20}$ pour CuO. Après recuit à 400°C pendant deux heures, la concentration de transporteurs de charge a notablement augmenté.

III. Nanostructuration de l'oxyde cuivreux (I)

Des nanostructures de Cu₂O ont été réalisées en utilisant les nanosphères de polystyrène fonctionnalisées par des groupements carboxyles (PS-COOH- L2867- micro particles GmbH) de 527 nm de diamètre. Les substrats doivent subir un prétraitement avec une solution composée de H₂O/NH₄OH/H₂O₂ (5:1:1 en volume) aux ultrasons pendant une heure afin d'améliorer les propriétés hydrophiles de la surface. Le mode opératoire choisi est différent de celui utilisé dans le chapitre III-Section IV-1.

La suspension de PS-COOH est diluée avec de l'eau milli-Q jusqu'à 0,5% en masse. Un volume de 10 µL de la suspension est déposé sur la surface hydrophile de FTO. Le volume et la concentration de la goutte déposée sont choisis pour obtenir une monocouche dense de nanosphères après l'évaporation de l'eau. Les électrodes sont ensuite maintenues verticalement à environ 80° pour permettre l'évaporation du solvant à température ambiante pendant une heure.

Le bain de dépôt est une solution aqueuse de 100 mL composée de 0,4M d'acétate de cuivre (7,99g), de 3 M d'acide lactique (24,8 ml) et d'hydroxyde de potassium pour ajuster le pH à 12,5. La solution a été agitée toute la nuit et le pH contrôlé avant le dépôt. L'électrodépôt est réalisé à 40°C en appliquant un potentiel de -0,45 V/ECS et en déposant une quantité de charge de 1,7C/cm². Après l'électrodépôt de Cu₂O, les sphères de PS-COOH ont été éliminées avec un simple recuit à 200°C pendant 10 minutes. La Figure 15 présente des clichés MEB de la couche de Cu₂O nanostructurée après élimination des nanosphères.

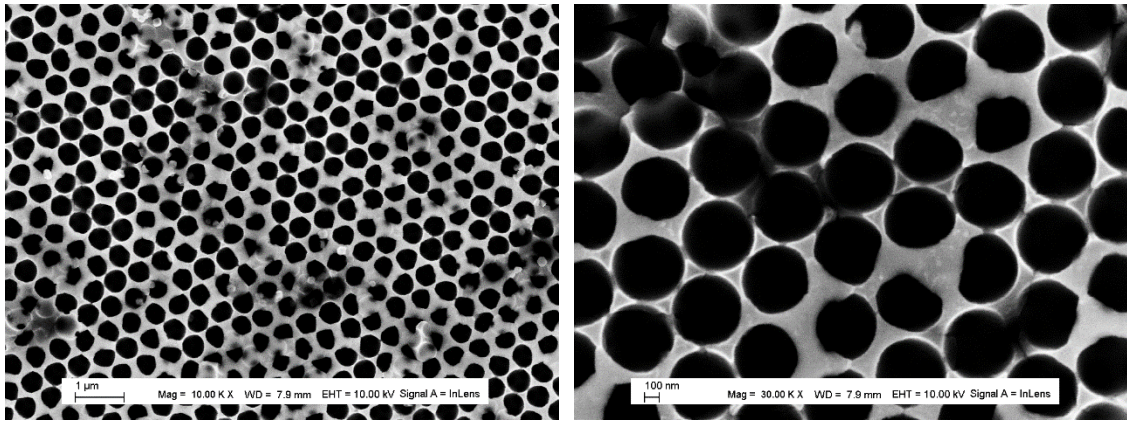


Figure 15 : Images MEB de la couche de Cu_2O nanostructurée après élimination des nanosphères

IV. Résultats des cellules solaires

1. Photocathodes à base de Cu_2O non recuit

Les cellules ont été réalisées au laboratoire CEISAM sous forme de cellules sandwich sans colorant. En effet, vu la surface plane sans rugosité des couches, le colorant ne participe pas de manière significative à l'absorbance totale (Figure 16). La contre électrode de platine sur FTO est obtenue par grillage thermique d'un dépôt de H_2PtCl_6 l'isopropanol. Deux électrolytes à base d'iode ont été utilisés :

- ✓ L'électrolyte classique pour les p-DSSCs - E72 composé de : $[\text{I}_2] = 0,1\text{M}$; $[\text{LiI}] = 1\text{ M}$ dans CH_3CN
- ✓ L'électrolyte utilisé dans la publication de Geyu et al. [8] - E50 composé de: 0,6 M de 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide, 0,03 M d' I_2 ; 0,1 M de thiocyanate de guanidinium; 0,5 M de 4-tert-butylpyridine dans l'acétonitrile (CH_3CN)

Chaque cellule a été descellée juste après la première mesure, rincée avec CH_3CN puis remontée avec l'autre électrolyte. L'éclairement a été réalisé sur les deux faces de la cellule afin d'évaluer l'effet de la face éclairée sur le courant. En effet, la longueur de diffusion de l'exciton peut être courte, il peut y avoir un effet favorable lorsque le film est éclairé par la contre électrode.

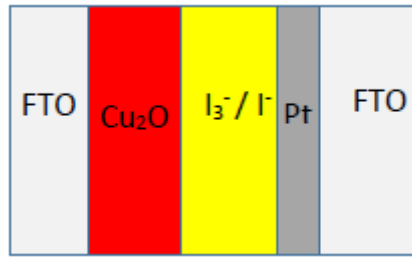


Figure 16 : Structure de la cellule solaire à base de Cu_2O

Cellule	Electrolyte	Performances				Côté éclairé
		Jsc (mA/cm^2)	Voc (mV)	FF(%)	PCE (%)	
1	E72	$7,10^{-3}$	35	21	6.10^{-5}	FTO
1	E72	$3,10^{-3}$	39	26	$2,6.10^{-5}$	Pt
2	E72	0,013	21	19	5.10^{-5}	FTO
2	E72	0,026	22	22	10^{-4}	Pt
3	E72	$4,10^{-3}$	17	17	$9,5.10^{-6}$	FTO
3	E72	$6,10^{-3}$	12	12	9.10^{-6}	Pt

Tableau 2 : Résultats de cellules Cu_2O avec l'électrolyte E72

Cellule	Electrolyte	Performances				Côté éclairé
		Jsc (mA/cm^2)	Voc (mV)	FF(%)	PCE (%)	
1	E50	2.10^{-3}	52	29	3.10^{-5}	FTO
1	E50	2.10^{-3}	53	30	3.10^{-5}	Pt
2	E50	3.10^{-3}	50	47	7.10^{-5}	FTO
2	E50	4.10^{-3}	60	30	7.10^{-5}	Pt
3	E50	4.10^{-3}	32	26	$3,3.10^{-5}$	FTO
3	E50	3.10^{-3}	35	28	3.10^{-5}	Pt

Tableau 3 : Résultats de cellules Cu_2O avec l'électrolyte E50

Le courant débité et la tension de circuit ouvert sont très faibles pour les deux faces éclairées. L'électrolyte classique pour les DSSCs de type p (E72) donne une meilleure V_{oc} mais un moins bon courant. Il semble que l'éclairage du côté de la contre-électrode de platine donne un meilleur photocourant, mais les valeurs restent faibles.

2. Photocathodes à base de Cu_2O recuit et Cu_2O nanosturctué

Des couches d'oxyde cuivreux électrodéposées ont été recuite à 100°C sous air pendant une heure afin d'éviter au maximum l'oxydation de Cu_2O en CuO . Aussi des nanostructures de Cu_2O non recuites ont été obtenues avec des sphères de polystyrène fonctionnalisées par des groupements carboxyls. Ces couches ont été testées en DSSCs de type p au laboratoire CEISAM. Elles ont été sensibilisées par le colorant YF305 (Figure 17).

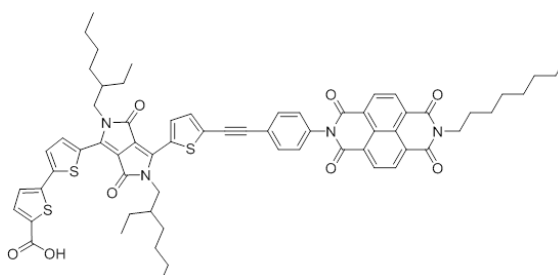


Figure 17 : Molécule du colorant YF305

Le médiateur rédox utilisé est de la composition suivante : 0,1 M de $Co^{II}(dtb-bpy)_3$, 0,1 M de $Co^{III}(dtb-bpy)_3$ et 0,1 M de $LiClO_4$ dans le carbonate de propylène. La molécule du complexe de cobalt est donnée en Annexe 5.

Les couches recuites à 100°C sous air pendant une heure ont démontré des faibles caractéristiques photovoltaïques avec un rendement solaire maximal quasi-nul est une tension de circuit ouvert faible. Néanmoins, les couches nanostructurées non recuites ont présenté des photocourants faibles mais encourageants. Le meilleur photocourant débité par la cellule est de $0,099 \text{ mA/cm}^2$ avec un rendement de 0,101 % et une V_{oc} de 346,7 mV, valeur beaucoup plus élevée que celle obtenue avec une photocathode à base d'oxyde de nickel. Ce qui implique moins de réactions de recombinaisons interfaciales avec ce type de photocathode.

Cellule	Epaisseur (μm)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
Cellule 1 : Couche recuite	1,67	0,0024	70,4	26,9	0,000045
Cellule 2 : Couche recuite	2,90	0,00044	106,9	25,1	0,000012
Cellule 3 : Couche nanostructurée	1,60	0,099	346,7	29,6	0,0101
Cellule 4 : Couche nanostructurée	1,45	0,054	335,4	25,8	0,0047
Cellule 4 : Couche nanostructurée	1,33	0,022	206,5	26,8	0,0012

Tableau 4 : Performances photovoltaïques des photocathodes de Cu_2O recuites à $100^\circ\text{C}/1$ heure et des couches de Cu_2O nanostructurées

V. Electrodpôt de delafossites de cuivre

Le CuFeO_2 est la seul delafossite de cuivre, en date, qui a été synthétisée par électrodpôt dans la littérature [17] [18]. Cependant, ce matériau n'est pas le meilleur semi-conducteur pour les DSSCs de type p en termes d'énergie de bande interdite (1.5 - 1.6 eV) et de transparence. Nous avons repris le protocole expérimental de Riveros et al.[18] qui ont réalisé une étude électrochimique rigoureuse avant l'électrodpôt : effet du potentiel appliqué et du précurseur Cu(II) et Fe(III) sur la stœchiométrie du dpôt final (Tableau 5).

Pourcentage atomique Cu : Fe à différents potentiels de dpôt (V/Ag/AgCl _{sat})							
Potentiel	-0,2	-0,4	-0,5	-0,6	-0,7	-0,8	-0,9
Précurseurs							
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 / \text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$	98 :2	96 :4	--	94 :6	--	--	--
$\text{CuCl}_2 / \text{FeCl}_3$	--	--	0 :100	1 :99	0 :100	6 :94	25 :75
$\text{CuCl}_2 / \text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$	--	29 :71	33 :67	50 :50	59 :41	--	--

Tableau 5 : Tableau récapitulatif du pourcentage atomique Cu : Fe à différents potentiels de dpôt d'après [18]

Le milieu de dépôt optimal est composé de 0,01 M de dichlorure de cuivre (CuCl_2), 0,005 M de perchlorate de fer (III) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ et 0,1 M de perchlorate de lithium (LiClO_4) dans un bain de DMSO. Un barbotage d'oxygène est maintenu tout le long de l'électrodépôt qui a été effectué à -0,65 V/ECS sous agitation de 80 rpm. La température de dépôt est de 50°C. Le mécanisme réactionnel du dépôt proposé par Riveros et al [17,18] commence par une réduction du fer (III) en fer (II) (10) et du $\text{Cu}(\text{II})$ en $\text{Cu}(\text{I})$ (11). Les ions Fe^{2+} et les ions Cu^+ réagissent ensuite avec l'oxygène du milieu à la surface de l'électrode pour donner respectivement Cu_2O (12) et Fe_2O_3 (13) qui forment finalement le CuFeO_2 à la surface de l'électrode (14):



La voltampérométrie cyclique que nous avons réalisé du bain de dépôt permettant la stoechiométrie est présentée dans la Figure 18. Elle montre l'apparition de trois vagues de réduction lors du balayage aller attribuées respectivement à la réduction des ions Cu^{2+} , la réduction des ions Fe^{3+} et la réduction de l'oxygène moléculaire.

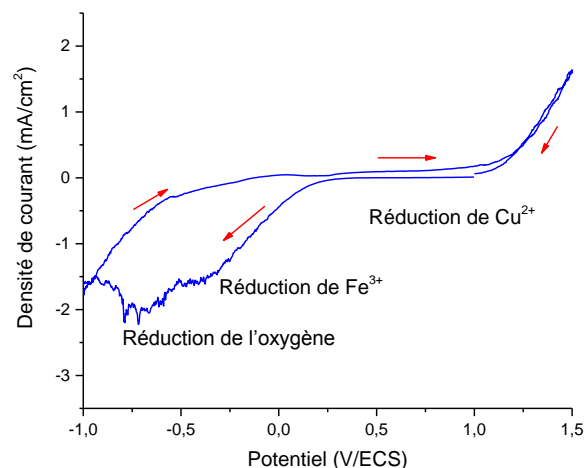


Figure 18 : Voltampérométrie cyclique du bain de dépôt de CuFeO_2

Des dépôts ont été réalisés en appliquant une tension constante de $-0,65$ V/ECS. La courbe de dépôt montre une densité de courant d'environ $-0,15$ mA/cm² qui fluctue légèrement tout le long de dépôt (Figure 19). La couche obtenue après 2000s est de couleur orange clair et a une épaisseur de 110 nm . Elle a été recuite à 650°C pendant 30 minutes sous air. Après ce traitement thermique, la couche est devenue transparente.

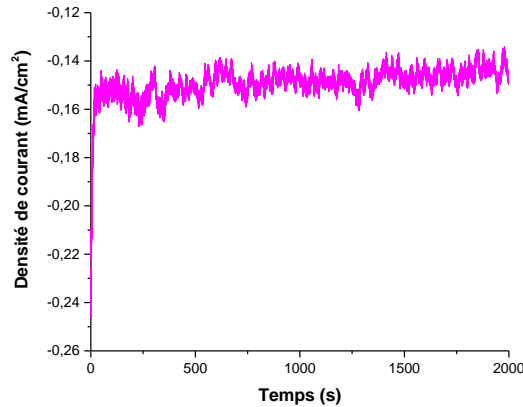


Figure 19 : Courbe de dépôt de CuFeO_2

Une analyse de morphologie a été effectuée avec le MEB avant et après traitement thermique. D'après la Figure 20, la couche est formée de gros grains d'environ 150-200 nm de taille avant recuit avec la présence de pores entre les grains. Après le traitement thermique, la couche présente de petits grains avec une taille de quelques dizaines de nanomètre.

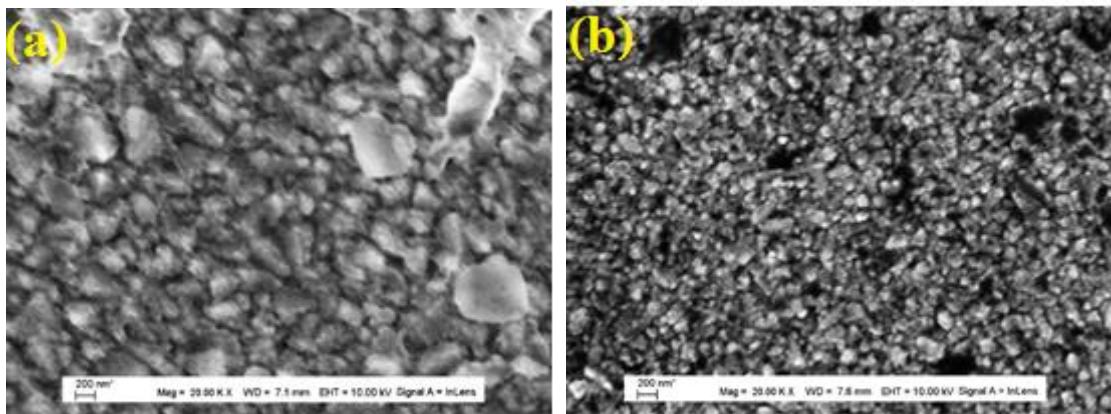


Figure 20 : Images MEB de la couche de CuFeO_2 (a) avant et (b) après recuit

La couche de CuFeO_2 a été analysée par la spectroscopie Raman. La Figure 21 fait apparaître deux pics Raman caractéristiques des modes de vibrations E_g et A_{1g} de CuFeO_2 [38].

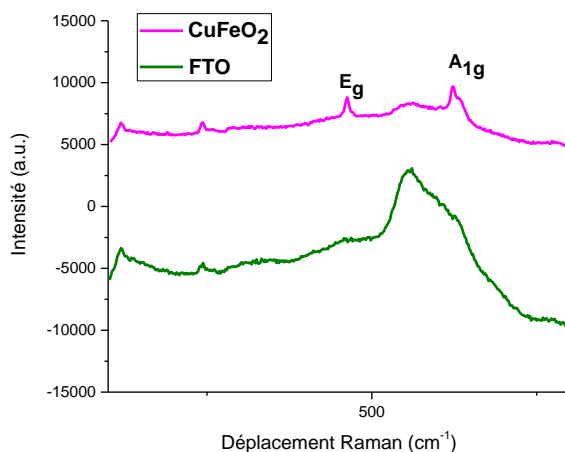


Figure 21 : Spectre Raman de CuFeO_2 après traitement thermique

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé principalement des dépôts de Cu_2O dans le but de les tester dans les DSSCs de type p. La méthode de l'électrodépôt n'a jamais été utilisée dans la littérature pour obtenir des couches de semi-conducteurs adaptées aux cellules solaires de type p. Les couches obtenues suite à l'électrodépôt sont denses et leurs performances photovoltaïques sont négligeables. Nous avons fait varier les conditions de traitement thermique afin d'améliorer la porosité et la conductivité des couches. Selon l'environnement de recuit, nous avons constaté la présence de nouvelles phases comme l'oxyde cuivreux (II) et le cuivre métallique. Une nanostructuration a été également réalisée en utilisant comme agent structurant des nanosphères de polystyrène fonctionnalisées avec des groupements carboxyles. Les couches d'oxyde cuivreux nanostructurées non recuites ont démontré des performances photovoltaïques intéressantes avec une tension de circuit ouvert de 346,7 mV et un rendement solaire de 0,0101%.

L'électrodépôt de delafossite de cuivre a été exploré dans ce chapitre en se basant sur deux publications de la littérature qui ont synthétisé le CuFeO_2 par voie électrochimique. Les couches obtenues ne dépassaient pas 110 nm d'épaisseur, ce qui a empêché leur utilisation comme photocathode dans les DSSCs.

Références bibliographiques

- [1] C. Dong, M. Zhong, T. Huang, M. Ma, D. Wortmann, M. Brajdic, and I. Kelbassa, "Photodegradation of methyl Orange under visible light by micro-nano hierarchical Cu₂O structure fabricated by hybrid laser processing and chemical dealloying," *Appl. Mater. Interfaces*, no. 3, pp. 4332–4338, 2011.
- [2] L. Liu, W. Yang, Q. Li, S. Gao, and J. K. Shang, "Synthesis of Cu₂O nanospheres decorated with TiO₂ nanoislands, their enhanced photoactivity and stability under visible light illumination, and their post-illumination catalytic memory," *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, pp. 5629–5639, 2014.
- [3] Q. Huang, F. Kang, H. Liu, Q. Li, and X. Xiao, "Highly aligned Cu₂O/CuO/TiO₂ core/shell nanowire arrays as photocathodes for water photoelectrolysis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 2418–2425, 2013.
- [4] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, and E. Thimsen, "Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 456–461, 2011.
- [5] T. Gershon, K. P. Musselman, A. Marin, R. H. Friend, and J. L. MacManus-Driscoll, "Thin-film ZnO/Cu₂O solar cells incorporating an organic buffer layer," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 96, no. 1, pp. 148–154, 2012.
- [6] Z. Duan, N. Pereira, Y. Lu, and A. Du Pasquier, "Gel probe photocurrent measurement of cuprous oxide films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 10, pp. 1741–1746, 2010.
- [7] K. Han and M. Tao, "Electrochemically deposited p-n homojunction cuprous oxide solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 1, pp. 153–157, 2009.
- [8] D. U. Sisi, C. Pengfei, S. U. N. Peng, W. Biao, C. A. I. Yaxin, L. I. U. Fengmin, Z. Jie, and L. U. Geyu, "Highly efficiency p-type Dye Sensitized Solar Cells based on polygonal star-morphology Cu₂O material of photocathodes," *Chem. Res. Chin. Univ*, vol. 30, no. 4, pp. 661–665, 2014.
- [9] S. Sumikura, S. Mori, S. Shimizu, H. Usami, and E. Suzuki, "Photoelectrochemical characteristics of cells with dyed and undyed nanoporous p-type semiconductor CuO electrodes," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 194, pp. 143–147, 2008.
- [10] O. Langmar, C. R. Ganivet, A. Lennert, R. D. Costa, G. De Torre, T. Torres, and D. M. Guldi, "Combining Electron-Accepting Phthalocyanines and Nanorod-like CuO Electrodes for p-Type Dye-Sensitized Solar Cells," *Angew. Chem*, vol. 127, pp. 1–6, 2015.
- [11] J. W. Schultze and M. M. Lohrengel, "Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research," *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 2499–2513, 2000.
- [12] S. Powar, D. Xiong, T. Daeneke, M. T. Ma, A. Gupta, G. Lee, S. Makuta, Y. Tachibana, W. Chen, L. Spiccia, and Y. Cheng, "Improved photovoltages for p-type Dye-Sensitized Solar Cells using CuCrO₂ nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 16375–16379, 2014.
- [13] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂," *Nature*, vol. 389, pp. 939–942, 1997.
- [14] M. Asemi and M. Ghanaatshoar, "Conductivity improvement of CuCrO₂ nanoparticles by Zn doping and their application in solid-state dye-sensitized solar cells," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 6, pp. 6664–6672, 2015.
- [15] D. Ursu, M. Miclau, R. Banica, and N. Vasilcsin, "Impact of Fe doping on performances of CuGaO₂ p-type dye-sensitized solar cells," *Mater. Lett.*, vol. 143, no. 1, pp. 91–93, 2015.
- [16] M. Yu, T. I. Draskovic, and Y. Wu, "Understanding the crystallization mechanism of

- delafossite CuGaO_2 for controlled hydrothermal synthesis of nanoparticles and nanoplates,” *Inorg. Chem.*, vol. 53, pp. 5845–5851, 2014.
- [17] C. G. Read, Y. Park, and K. Choi, “Electrochemical synthesis of p-Type CuFeO_2 electrodes for use in a photoelectrochemical cell,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, pp. 1872–1876, 2012.
- [18] G. Riveros, C. Garin, D. Ramirez, E. A. Dalchiele, R. E. Marotti, C. J. Pereyra, E. Spera, H. Gomez, P. Grez, F. Martin, and J. R. Ramos-Barrado, “Delafossite CuFeO_2 thin films electrochemically grown from a DMSO based solution,” *Electrochim. Acta*, vol. 164, pp. 297–306, 2015.
- [19] M. Izaki, T. Ohta, M. Kondo, T. Takahashi, F. B. Mohamad, M. Zamzuri, J. Sasano, T. Shinagawa, and T. Pauporté, “Electrodeposited ZnO -nanowire/ Cu_2O photovoltaic device with highly resistive ZnO intermediate layer,” *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, pp. 13461–13469, 2014.
- [20] T. Shinagawa, Y. Ida, K. Mizuno, S. Watase, M. Watanabe, M. Inaba, A. Tasaka, and M. Izaki, “Controllable growth orientation of Ag_2O and Cu_2O films by electrocrystallization from aqueous solutions,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 13, no. 1, pp. 52–58, 2013.
- [21] P. Dawson, M. M. Hargreave, and G. R. Wilkinson, “The dielectric and lattice vibrational spectrum of cuprous oxide,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 34, pp. 2201–2208, 1973.
- [22] A. Singhal, M. R. Pai, R. Rao, K. T. Pillai, I. Lieberwirth, and A. K. Tyagi, “Copper(I) oxide nanocrystals - One step synthesis, characterization, formation mechanism, and photocatalytic properties,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 14, pp. 2640–2651, 2013.
- [23] Z. Compaan, A and Cummins, “Raman Scattering, luminescence, and exciton-phonon coupling in Cu_2O ,” *Phys. Rev. B*, vol. 6, pp. 4753–4757, 1972.
- [24] A. Compaan, “Surface damage effects on allowed and forbidden phonon Raman Scattering in cuprous oxide,” *Solid State Commun.*, vol. 16, pp. 293–296, 1975.
- [25] D. Powell, A. Compaan, J. R. Macdonald, and R. A. Forman, “Raman-scattering study of ion-implantation-produced damage in Cu_2O ,” vol. 12, no. 1, 1975.
- [26] M. Huang, T. Wang, W. Chang, J. Lin, C. Wu, I. Chen, K. Peng, and S. Lee, “Temperature dependence on p- Cu_2O thin film electrochemically deposited onto copper substrate,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 301, pp. 369–377, 2014.
- [27] Y. Hsu, C. Yu, Y. Chen, and Y. Lin, “Synthesis of novel Cu_2O micro/nanostructural photocathode for solar water splitting,” *Electrochim. Acta*, vol. 105, pp. 62–68, 2013.
- [28] Y. K. Hsu, C. H. Yu, Y. C. Chen, and Y. G. Lin, “Fabrication of coral-like Cu_2O nanoelectrode for solar hydrogen generation,” *J. Power Sources*, vol. 242, pp. 541–547, 2013.
- [29] Y. S. Gong, C. Lee, and C. K. Yang, “Atomic force microscopy and Raman spectroscopy studies on the oxidation of Cu thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 10, pp. 5422–5425, 1995.
- [30] K. Mizuno, M. Izaki, K. Murase, T. Shinagawa, M. Chigane, M. Inaba, A. Tasaka, and Y. Awakura, “Structural and electrical characterizations of electrodeposited p-type semiconductor Cu_2O films,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 4, pp. C179–C182, 2005.
- [31] S. Laidoudi, A. Y. Bioud, A. Azizi, G. Schmerber, J. Bartringer, S. Barre, and A. Dinia, “Growth and characterization of electrodeposited Cu_2O thin films,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 11, p. 115005, 2013.
- [32] Y. Kobayashi and T. Sakuraba, “Silica-coating of metallic copper nanoparticles in aqueous solution,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 317, no. 1–3, pp. 756–759, 2008.
- [33] N. A. Dhas, C. P. Raj, and A. Gedanken, “Synthesis , characterization , and properties of metallic copper nanoparticles,” *Chem. Mater.*, vol. 4756, no. 9, pp. 1446–1452, 1998.
- [34] L. Wu, L. Tsui, N. Swami, and G. Zangari, “Photoelectrochemical stability of electrodeposited Cu_2O Films,” *J. Phys.Chem.C*, vol. 114, pp. 11551–11556, 2010.
- [35] Y. Deng, A. D. Handoko, Y. Du, S. Xi, and B. S. Yeo, “In Situ Raman Spectroscopy of copper

- and copper oxide surfaces during electrochemical oxygen evolution reaction: Identification of Cu^{III} Oxides as catalytically active species,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 4, pp. 2473–2481, 2016.
- [36] Y.-K. Hsu, C.-H. Yu, Y.-C. Chen, and Y.-G. Lin, “Hierarchical Cu₂O photocathodes with nano/microspheres for solar hydrogen generation,” *Rsc Adv.*, vol. 2, no. 32, pp. 12455–12459, 2012.
- [37] K. Hardee and A. Bard, “Photoelectrochemical behaviour of several polycrystalline metal oxide electrodes in aqueous solutions,” *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol.*, pp. 215–224, 1977.
- [38] N. P. Salke, K. Kamali, T. R. Ravindran, G. Balakrishnan, and R. Rao, “Raman spectroscopic studies of CuFeO₂ at high pressures,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 81, pp. 112–118, 2015.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons exploré la méthode d'électrodépôt pour obtenir des semi-conducteurs de type p qui peuvent jouer le rôle d'une photocathode dans les cellules solaires à colorant. La littérature propose plusieurs modes opératoires électrochimiques pour synthétiser l'oxyde de nickel en milieu aqueux. Toutefois, les films d'oxydes reportés ont été appliqués dans des domaines autres que le photovoltaïque. Il a donc été primordial d'adapter ces conditions expérimentales aux besoins des DSSCs de type p.

Le premier chapitre décrit le contexte dans lequel s'inscrit ce travail et introduit brièvement le principe de fonctionnement des cellules solaires de type p ainsi que les rendements records obtenus à ce jour avec ce type de cellules. Ensuite, nous avons dressé l'état de l'art sur les semi-conducteurs de type p qui ont été étudiés dans ce travail. Une attention particulière a été accordée à l'oxyde de nickel qui reste le semi-conducteur le plus performant dans les DSSCs de type p. Nous avons présenté les différents modes opératoires électrochimiques reportés dans la littérature.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié l'électrodépôt de l'oxyde de nickel en milieu aqueux. Nous avons développé la méthode de chronoampérométrie cathodique et anodique en mode pulsé et nous avons identifié les conditions expérimentales optimales en étudiant le bain de dépôt par la voltampérométrie cyclique à différentes températures et différentes concentrations en précurseur de nickel. Les différentes couches ont subi des tests de mesures photovoltaïques qui ont démontré que les couches électrodéposées par imposition d'un potentiel cathodique de -1V/ECS débitaient des photocourants plus élevés que ceux obtenus avec les couches électrodéposées par oxydation à 1,4 V/ECS. Le rendement solaire optimal a été mesuré à 0,01% ($J_{sc} = 0,540 \text{ mA/cm}^2$).

Le troisième chapitre a été dédié à l'électrodépôt en milieu anhydre. D'abord, nous avons exploré le milieu aprotique DMSO en utilisant la méthode de chronoampérométrie en mode continu puis le milieu protique éthanol en utilisant la méthode de chronopotentiométrie en mode continu. La voltampérométrie cyclique a été indispensable pour déterminer les conditions opératoires. En milieu DMSO, les couches ont été déposées à trois potentiels cathodiques différents : -0,80V/ECS, -0,85V/ECS et à -0,90V/ECS. Les analyses physico-chimiques réalisées notamment en diffraction des rayons X ont démontré la présence d'une

quantité importante de nickel métallique dans les couches électrodéposées. Les pics caractéristiques de l'oxyde de nickel n'apparaissent qu'après un traitement thermique sous air. Ce constat prouve que le NiO déposé est faiblement cristallisé. Les différentes caractérisations nous ont permis de choisir les couches déposées à -0,85V/ECS et à -0,90V/ECS pour les tester dans les DSSCs de type p. Ces couches sont homogènes et mésoporeuses. Le meilleur rendement photovoltaïque enregistré a été 0,0486 % avec une tension de circuit ouvert de 126 mV. Ce rendement, obtenu avec une couche déposée à -0,90V/ECS, reste faible par rapport à l'efficacité énergétique des couches d'oxyde de nickel sérigraphiées et sensibilisées par le même colorant P1 ($J_{sc} = 5,48 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 84 \text{ mV}$, $FF = 33\%$ et $\eta = 0,15\%$) [1]. Néanmoins, les couches électrodéposées fournissent une meilleure tension de circuit ouvert qui implique moins de réactions de recombinaisons interfaciales.

Le milieu protique éthanol nous a fourni des couches mésoporeuses et transparentes d'oxyde de nickel qui ont été colorées suite à leur sensibilisation par le colorant P1. Cependant l'inhomogénéité de ces couches ne nous a pas encouragés à les tester dans les cellules solaires. Nous avons utilisé des nanosphères de polystyrène fonctionnalisées par des groupements carboxyls comme agent structurant afin d'améliorer la porosité des couches déposées en milieu anhydre. Les nanostructures obtenues sont bien organisées et présentent une morphologie hexagonale compacte. Cependant, ces couches présentent des pores très larges qui favorisent les réactions de recombinaisons entre l'électrolyte et le substrat.

Le chapitre IV a été consacré à l'électrodépôt de NiO en milieu mixte (DMSO/eau) et à la comparaison des propriétés des couches déposées en milieu DMSO et en milieu DMSO/eau. Les différentes caractérisations effectuées ont montré que l'ajout d'eau contribue à l'augmentation de la quantité du nickel métallique présente dans la couche. Ce constat a été confirmé par les analyses TG/ATD. En effet, le nickel métallique est le composé majoritaire dans les couches électrodéposées en milieu DMSO (56%) et en milieu DMSO/eau (70% à 77% selon la proportion d'eau). Cette forte proportion de métal est à l'origine de la couleur noire de dépôt. Des tests photovoltaïques ont démontré une augmentation notable de l'efficacité énergétique des couches déposées à -0,85 V/ECS en présence d'une faible fraction d'eau dans le bain de dépôt (2% en volume). Nous avons donc conclu que la présence de nickel métallique dans le cœur de la couche a un effet bénéfique sur ses performances photovoltaïques en facilitant le passage des trous dans le circuit extérieur, ce qui permet d'éviter les réactions de recombinaisons interfaciales.

Dans le chapitre V, nous nous sommes basés sur les travaux de la littérature pour déposer par voie électrochimique l'oxyde cuivreux en utilisant la méthode de chronoampérométrie. Les couches obtenues sont denses et se caractérisent par une énergie de bande interdite de 2,14 eV. Leurs performances photovoltaïques ont été négligeables. Afin de rendre ces couches poreuses, nous avons réalisé un traitement thermique sous des conditions variées et nous avons constaté la présence de nouvelles phases comme l'oxyde cuivreux (II) et le cuivre métallique avec l'apparition des morphologies différentes. Nous avons eu recours à la nanostructuration en utilisant les nanosphères de polystyrène fonctionnalisées avec des groupements carboxyls. Ces couches ont été introduites dans les DSSCs de type p. Celles-ci ont présenté un photocourant encourageant de 0,099 mA/cm² avec une tension de circuit ouvert beaucoup plus importante que celle obtenue avec l'oxyde de nickel de 346,7 mV et un rendement solaire de 0,01%. Nous avons également déposé le CuFeO₂ par voie électrochimique en se basant sur les travaux de la littérature. La faible épaisseur de ces couches nous a empêchés de les utiliser comme photocathode dans les DSSCs.

Diverses perspectives restent ouvertes et peuvent faire l'objet de travaux ultérieurs. Certes, l'ajout d'une proportion d'eau dans le bain de dépôt aprotique (DMSO) conduit à l'augmentation de la quantité de nickel métallique incrustée dans la couche d'oxyde de nickel et influe, par conséquent, sur l'efficacité solaire des photocathodes à base de NiO électrodéposé. Dans ce travail, nous avons étudié uniquement l'ajout de 2% et de 25% en volume d'eau au bain de DMSO. Il pourrait être intéressant de varier davantage la proportion d'eau et de suivre l'évolution du nickel métallique ainsi que les performances photovoltaïques correspondantes dans le but de trouver la composition optimale du bain d'électrodépôt. Nous proposons également d'approfondir l'étude de l'optimisation de la température et de la durée de recuit qui peuvent influencer la composition et la morphologie de la couche d'oxyde de nickel. Les nanostructures organisées obtenues en utilisant des nanosphères de polystyrène fonctionnalisées par des groupements carboxyls ont donné des résultats encourageants. Il serait cependant nécessaire de diminuer la taille des pores et d'augmenter l'épaisseur des couches en utilisant des sphères plus petites et des multicouches de « template » pour l'application visée. Aussi les couches obtenues peuvent faire l'objet d'applications multiples. Elles pourraient par exemple être utilisées et testées dans la fabrication des composants électroniques inorganiques comme les batteries et les supercondensateurs.

La substitution de l'oxyde de nickel par l'oxyde cuivreux nanostructuré a permis d'améliorer notablement la tension de circuit ouvert. Cependant, le photocourant reste faible

par rapport à celui du NiO. Une optimisation de la couche de Cu₂O électrodéposée pourrait nous fournir des rendements solaires plus importants. Il serait ici aussi possible d'utiliser des nanosphères de polystyrène de quelques dizaines de nanomètres afin d'augmenter la surface spécifique.

Références bibliographiques

- [1] F. Odobel and Y. Pellegrin, "Recent Advances in the Sensitization of Wide-Band-Gap Nanostructured p-Type Semiconductors. Photovoltaic and Photocatalytic Applications," *J. Phys. Chem.*, vol. 4, pp. 2551–2564, 2013.

Annexes

Annexe 1 : Cellules photovoltaïques

A. Montage de la cellule

Les contre-électrodes ont été préparées en utilisant un substrat en verre FTO (TEC7, Solaronix). Un trou fin est percé sur le substrat avant de le nettoyer soigneusement en plusieurs étapes de 5 min en utilisant des bains à ultrasons dans du détergent, de l'acétone, et de l'éthanol. Ensuite, les contre-électrodes ont été traitées dans un four pendant 30 min à 450°C pour éliminer toutes traces organiques. Le catalyseur Pt a été déposé sur le verre FTO en étalant une goutte de 10 μ l de solution de H_2PtCl_6 (6 mg dans 1 ml d'éthanol). Les contre-électrodes ont été ensuite chauffées à 400 ° C pendant 30 min. Cette étape a été répétée entre 3 à 4 fois pour recouvrir totalement le verre par le platine.

Les photocathodes ont été activées thermiquement avant de passer à l'étape de sensibilisation. En effet, elles ont été calcinées à 200°C pendant une demi-heure puis après retour à 80°C, elles ont été plongées pendant une nuit dans une solution de colorant à température ambiante. Le lendemain, elles ont été rincées abondamment avec le même solvant utilisé pour dissoudre le colorant puis séchées avec un courant d'air. La photocathode et la contre-électrode sont scellées avec une feuille thermoplastique de Surlyn de 25 μ m d'épaisseur (DuPont), et l'espace interne entre elles est rempli avec l'électrolyte à travers le trou percé dans la contre-électrode.

Pour relier la cellule au potentiostat, une pince crocodile est employée, cependant, la surface de la cellule étant peu rugueuse, les contacts ne sont pas facilités. Quelques milligrammes d'étain sont fondus sur un bord de la cellule pour pouvoir brancher la pince crocodile plus facilement sur les électrodes (Figure A1).

Le montage total de la cellule se fait au dernier moment pour conserver un électrolyte à la concentration voulue. L'électrolyte est ajouté sur la cellule à l'aide d'une pipette.

Les cellules de surface 0.36 cm^2 sont éclairées avec un simulateur solaire (Abet Technology Sun 2000) muni d'un filtre AM 1.5. La surface éclairée est délimitée par un masque noir et la densité de courant est étalonnée à 100 mWcm^{-2} par l'utilisation d'une cellule solaire de référence en silicium.

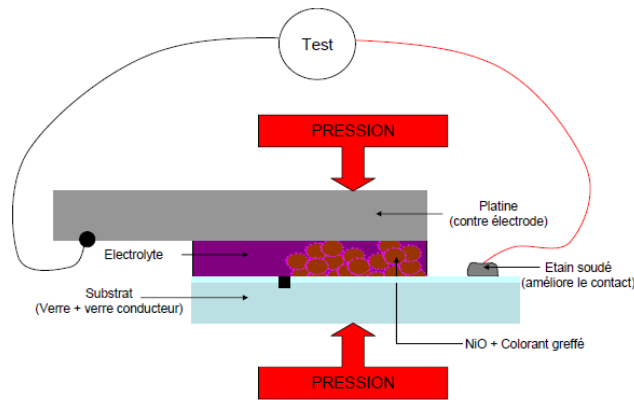


Figure A1 : Schéma du montage d'une cellule à colorant

B. La mesure du rendement photovoltaïque des cellules

✓ Le spectre solaire

Afin de pouvoir normaliser les performances photovoltaïques, des conditions d'éclairement standard sont respectées : une puissance incidente de 1000W.m^{-2} , une température ambiante de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ et un spectre d'illumination reproduisant le spectre solaire à la surface de la terre.

La lumière qui nous parvient du soleil ne possède pas le même spectre que celle émise par celui-ci. En effet, lors de la traversée des différentes couches de l'atmosphère, certaines longueurs d'onde du spectre solaire sont absorbées par différents composés comme l'ozone qui absorbe dans l'ultra-violet (UV) ou la vapeur d'eau qui absorbe dans l'infrarouge (IR). La masse optique de l'air ou Air Mass (AM) est définie (par ciel clair) comme la masse d'atmosphère traversée par le rayonnement direct pour atteindre le sol, rapportée à la traversée verticale au niveau de la mer. Ce paramètre tient ainsi compte de l'inclinaison du soleil avec le zénith, définie par l'angle θ que fait le rayon incident par rapport à l'incidence normale à la surface terrestre au zénith (Figure A2-a). Le facteur AM est donné par la relation suivante :

$$AM = \frac{1}{\cos \theta}$$

Ce paramètre est souvent suivi d'un indice qui représente le nombre d'atmosphère traversée, AM0 est le spectre solaire hors atmosphère, AM1 est le spectre solaire ayant traversé 1 épaisseur d'atmosphère ($\theta = 0^{\circ}$). AM1.5 correspond à la traversée de 1,5 atmosphères. Pour reproduire en laboratoire les conditions d'irradiation solaire, il faut donc choisir une valeur $AM = 1.5$ soit un angle d'inclinaison du soleil de 48.2° . Cet angle a été

choisi pour servir de norme car il correspond à peu près à l'angle d'incidence moyen des rayons directs du soleil aux Etats-Unis, au Japon et en Europe. Lorsque ce spectre correspond à la lumière directe plus la lumière diffusée on parle d'éclairement global (G) et le spectre correspondant est noté AM1,5G. De plus, par convention, le standard de test AM1,5G correspond à un éclairement de 1000W/m^2 et à une température de mesure de 25°C .

La Figure A2-b présente le spectre d'irradiance solaire où l'on tient compte de l'inclinaison du soleil et de l'absorption de l'atmosphère (O_2 , O_3 , CO_2 , H_2O).

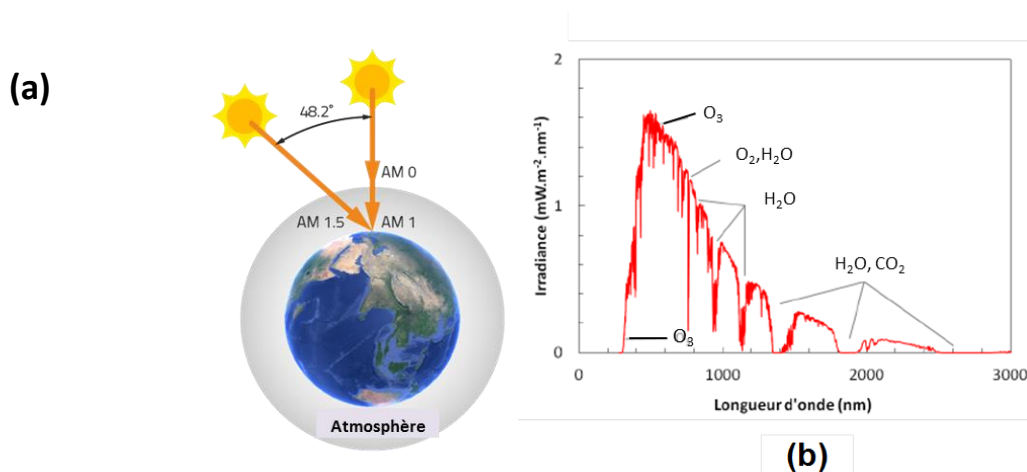


Figure A2 : (a) Le paramètre AM (Air Mass) et (b) le spectre d'irradiance solaire AM1,5G

✓ Caractéristiques J –V des cellules

La caractérisation fondamentale d'une cellule photovoltaïque consiste à enregistrer la densité de courant débité, J , en fonction d'une tension V appliquée à ses bornes, ce qui permet d'accéder au rendement de photoconversion du dispositif (noté PCE).

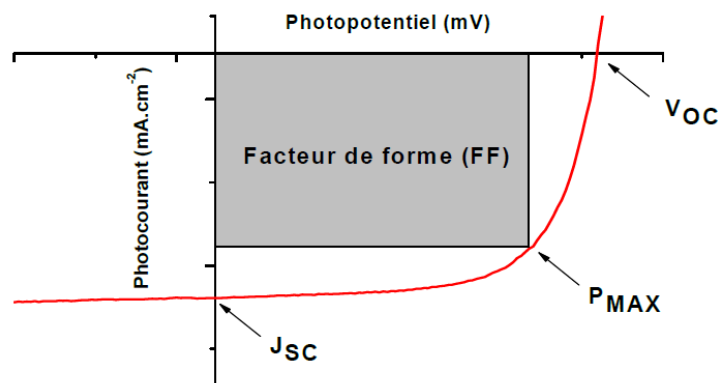


Figure A3 : Courbe J-V d'une cellule photovoltaïque de type p

Les caractéristiques J-V permettent de déduire du tracé les différentes grandeurs caractéristiques suivantes :

- Le courant de court-circuit, noté J_{sc} . Il correspond au courant de la cellule à 0 V.
- La tension de circuit ouvert, notée V_{oc} . Il s'agit de la tension de la cellule lorsque le courant J débité est nul.
- Le point de fonctionnement ($V_m; J_m$), correspond au maximum de la puissance P_m que la cellule peut fournir.
- Le facteur de forme FF est une caractéristique de la cellule qui correspond à l'écart entre sa caractéristique réelle et sa caractéristique idéale de forme rectangulaire. Ce facteur est donné par la relation suivante :

$$FF(\%) = \frac{V_m J_m}{V_{oc} J_{sc}} \times 100$$

où V_m et J_m sont respectivement les valeurs de tension et courant en correspondance du point de puissance maximale sur la courbe J-V.

Le facteur de forme peut aussi donner des informations sur la qualité des interfaces matériau-électrode. Lorsque sa valeur descend en dessous de 25%, cela trahit généralement la présence d'un contact non ohmique ou d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau-électrode.

- Le rendement PCE (η) qui traduit la performance de la cellule est calculé par :

$$PCE(\%) = \frac{P_m}{P_{inc}} \times 100 = \frac{V_m J_m}{P_{inc}} \times 100$$

Où P_{inc} représente la puissance lumineuse incidente.

Annexe 2 : Programmes NOVA

A. La commande « Chrono Amperometry » de Nova utilisée pour l'électrodépôt cathodique de NiO en milieu aqueux en mode pulsé

Commands	Parameters	Links
Reduction/NiO/Water		
Remarks	Chrono amperometry ($\Delta t > 1$ ms)	...
End status Autolab		...
Signal sampler	Time, WE(1).Potential, WE(1).Current	...
Options	1 Options	...
Instrument	USB71309	
Instrument description		
+ Autolab control		...
+ Set potential	0.000	
+ Set cell	On	...
+ Repeat n times	100	
Number of repetitions	100	
+ Set potential	0.000	
+ Record signals (>1 ms)	[4, 0.05]	—
+ Set potential	-1.000	
+ Record signals (>1 ms)	[1, 0.05]	—
<...>		
+ Set cell	Off	...
<...>		

B. La commande « Chrono Amperometry » de Nova utilisée pour l'électrodépôt anodique de NiO en milieu aqueux en mode pulsé

Commands	Parameters	Links
Oxydation/NiO/Water		
Remarks	Chrono amperometry ($\Delta t > 1$ ms)	...
End status Autolab		...
Signal sampler	Time, WE(1).Potential, WE(1).Current	...
Options	1 Options	...
Instrument	USB71309	
Instrument description		
+ Autolab control		...
+ Set potential	0.000	
+ Set cell	On	...
+ Repeat n times	100	
Number of repetitions	100	
+ Set potential	0.000	
+ Record signals (>1 ms)	[4, 0.05]	—
+ Set potential	1.400	
+ Record signals (>1 ms)	[1, 0.05]	—
<...>		
+ Set cell	Off	...
<...>		

C. La commande « Chrono Amperometry » de Nova utilisée pour l'électrodépôt de NiO en milieu DMSO - mode continu

Commands	Parameters	Links
Chrono amperometry NiO/DMSO		
Remarks	Chrono amperometry ($\Delta t > 1$ ms)	...
End status Autolab		...
Autolab control		...
Set potential	-0.850	
Set cell	On	...
Wait time (s)	5	
Record signals (>1 ms)	[500, 0.1]	
Duration (s)	500	
Interval time (s)	0.1	
Estimated number of points	5000	
i vs t		...
Set potential	-0.850	
Set cell	Off	...
<..>		

D. La commande « Chrono Amperometry » de Nova utilisée pour l'électrodépôt de Cu₂O

Commands	Parameters	Links
Chrono amperometry Cu ₂ O		
Remarks	Chrono amperometry ($\Delta t > 1$ ms)	...
End status Autolab		...
Signal sampler	Time, WE(1).Potential, WE(1).Current...	...
Options	2 Options	...
Instrument	USB71145	
Instrument description		
Autolab control		...
Set potential	-0.450	
Set cell	On	...
Record signals (>1 ms)	[3000, 0.1]	
Duration (s)	3000	
Interval time (s)	0.1	
Estimated number of points	30000	
Signal sampler	Time, WE(1).Potential, WE(1).Current...	...
Options	2 Options	...
Corrected time	<.array..> (s)	
Time	<.array..> (s)	
WE(1).Potential	<.array..> (V)	
WE(1).Current	<.array..> (A)	
WE(1).Charge	<.array..> (C)	
Index	<.array..>	
i vs t		...
X	Time (s)	
Y	WE(1).Current (A)	
Z	Index	
Show during measurement	Yes	...
Measurement plot number	1	...
Set potential	-0.450	
Set cell	Off	...
<..>		

Edit Options

Automatic Current Ranging
Cutoff
Autolab control
Automatic Integration Time

Items

Cutoff on WE(1).Charge

Basic properties

Signal
WE(1).Charge

Action when
<

Value
-0.85

Action
Stop complete procedure

☒ Only once

Linkable as

Advanced properties

Nr. of detections
4

Additional cutoffs
No Cutoff

Add
Remove

OK
Cancel

E. La commande « Fra Potential Scan » de Nova utilisée pour les mesures d'impédance électrochimiques de Cu_2O à différentes valeurs de potentiel

Commands	Parameters	Links
FRA potential scan 4		
Remarks	FRA potential scan: requires FRA mod... ...	
End status Autolab	...	
Signal sampler	No signals. ...	
Options	1 Options ...	
Instrument	USB71145	
Instrument description		
Autolab control	...	
Set potential	0.000	
Set cell	On ...	
Repeat for each value	-0.55; -0.35; -0.4; -0.1; -0.15; -0.25 ...	
Number of repetitions	6	
Parameter link	-0.55	
Set potential	-0.550	
Wait time (s)	5	
FRA measurement potentiost...	...	

FRA editor	
Frequency scan	
Sampler	
Options	
Plots	
Summary	
First applied frequency	100000 Hz
Last applied frequency	10 Hz
Number of frequencies	21
Frequency step	<input type="radio"/> Linear <input checked="" type="radio"/> Logarithmic <input type="radio"/> Square root <input type="radio"/> Frequencies per decade
Amplitude	0.01 V <input type="checkbox"/> T
Wave type	<input checked="" type="radio"/> Single sine <input type="radio"/> 5 sines <input type="radio"/> 15 sines

Annexe 3: DRX- Fiches de références

A. DRX des poudres de NiO commerciales

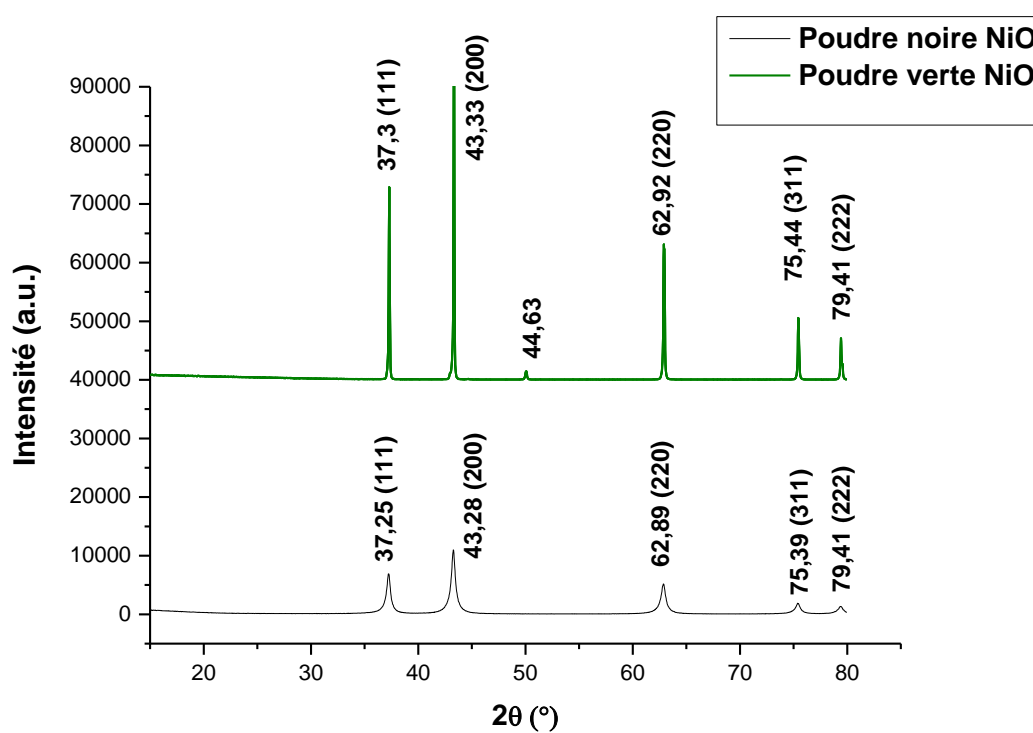


Figure A4 : DRX des poudres commerciales de NiO stœchiométrique (poudre verte) et non stœchiométrique (poudre noire)

B. Fiches de références

a) NiO

Reference code: 04-005-4791

Mineral name: Bunsenite, syn
PDF index name: Nickel Oxide

Empirical formula: NiO
Chemical formula: NiO

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225

a (Å): 4.1760
b (Å): 4.1760
c (Å): 4.1760
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 72.83
Z: 4.00

RIR: 4.74

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.41100	37.265	66.9
2	2	0	0	2.08800	43.298	100.0
3	2	2	0	1.47640	62.898	44.2
4	3	1	1	1.25910	75.438	14.7
5	2	2	2	1.20550	79.433	10.7
6	4	0	0	1.04400	95.095	3.8
7	3	3	1	0.95800	107.041	3.9
8	4	2	0	0.93380	111.159	9.6
9	4	2	2	0.85240	129.293	7.2
10	5	1	1	0.80370	146.848	2.9

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	Ni1	Ni	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	4a
2	O1	O	0.50000	0.50000	0.50000	0.5000	1.0000	4b

b) α -Ni(OH)₂

Reference code: 00-038-0715

Mineral name: Jamborite, syn
Common name: α^* -Ni (O H)₂ · 0.75 H₂ O
PDF index name: Nickel Hydroxide Hydrate

Empirical formula: H_{3.5}NiO_{2.75}
Chemical formula: Ni (OH)₂ · 0.75 H₂O

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R

a (Å): 3.0800
b (Å): 3.0800
c (Å): 23.4100
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 192.32

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	3	7.79000	11.350	100.0
2	0	0	6	3.90800	22.736	70.0
3	1	0	1	2.67600	33.459	50.0
4	0	1	2	2.60400	34.413	50.0
5	0	1	5	2.32100	38.766	50.0
6	0	1	8	1.97200	45.986	20.0
7	1	1	0	1.54100	59.983	50.0
8	1	1	3	1.51200	61.255	20.0

c) β -NiOOH

Reference code: 00-059-0464

Common name: β -Ni O (O H)
PDF index name: Nickel Oxide Hydroxide

Empirical formula: HNiO₂
Chemical formula: NiO (OH)

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: C12/m1
Space group number: 12

a (Å): 4.8830
 b (Å): 2.9200
 c (Å): 9.2400
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 88.8000
 Gamma (°): 90.0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 131.72
 Z: 4.00

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	9.24110	9.563	1.8
2	0	0	2	4.62060	19.193	100.0
3	0	0	3	3.08040	28.963	1.3
4	1	1	0	2.50580	35.806	6.4
6	1	1	1	2.42500	37.042	18.0
7	-1	1	1	2.41200	37.249	6.9
8	2	0	1	2.37230	37.896	3.2
9	-2	0	1	2.34830	38.298	21.8
10	0	0	4	2.31030	38.953	3.0
11	1	1	2	2.21260	40.747	30.6
12	1	1	3	1.95400	46.434	19.1
13	-1	1	3	1.93380	46.948	6.9
14	2	0	3	1.93280	46.974	3.6
15	-2	0	3	1.89430	47.988	11.9
16	1	1	4	1.70760	53.629	8.5
17	-1	1	4	1.68960	54.247	7.9
18	0	0	6	1.54020	60.017	2.4
19	1	1	5	1.49500	62.028	1.8
20	2	0	5	1.48840	62.334	6.1
21	-1	1	5	1.47990	62.733	2.4
22	0	2	0	1.45980	63.697	6.0
23	3	1	0	1.42150	65.625	1.4
24	3	1	1	1.40880	66.292	5.8
25	-3	1	1	1.40120	66.699	4.1
26	0	2	2	1.39200	67.198	3.7
27	-2	2	1	1.23980	76.824	3.1

d) Ni₂O₃

Reference code: 00-014-0481

Compound name: Nickel Oxide
 PDF index name: Nickel Oxide

Empirical formula: Ni₂O₃
 Chemical formula: Ni₂O₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: PE

a (Å): 4.6100
 b (Å): 4.6100
 c (Å): 5.6100
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 120.0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 103.25
 Z: 2.00

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3.23000	27.594	20.0
2	0	0	2	2.80000	31.937	100.0
3	1	0	2	2.30000	39.134	80.0
4				2.02000	44.833	100.0
5	1	1	2	1.77000	51.596	100.0
6	2	0	2	1.62000	56.783	100.0
7	0	0	4	1.40000	66.763	40.0
8	3	1	0	1.11000	87.889	40.0

e) Nickel métallique

Name and formula

Reference code: 00-004-0850
 Mineral name: Nickel, syn
 PDF index name: Nickel
 Empirical formula: Ni
 Chemical formula: Ni

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fm-3m
 Space group number: 225
 a (Å): 3.5238
 b (Å): 3.5238
 c (Å): 3.5238
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000
 Calculated density (g/cm³): 8.91
 Volume of cell (10⁶ pm³): 43.76
 Z: 4.00

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.03400	44.508	100.0
2	2	0	0	1.76200	51.847	42.0
3	2	2	0	1.24600	76.372	21.0
4	3	1	1	1.06240	92.947	20.0
5	2	2	2	1.01720	98.449	7.0
6	4	0	0	0.88100	121.936	4.0
7	3	3	1	0.80840	144.679	14.0
8	4	2	0	0.78800	155.666	15.0

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	NI1	Ni	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	4a

Annexe 4 : Caractérisations des couches de NiO déposées à -0,90V/ECS en milieu DMSO et en milieu DMSO/eau

A. Spectres Raman

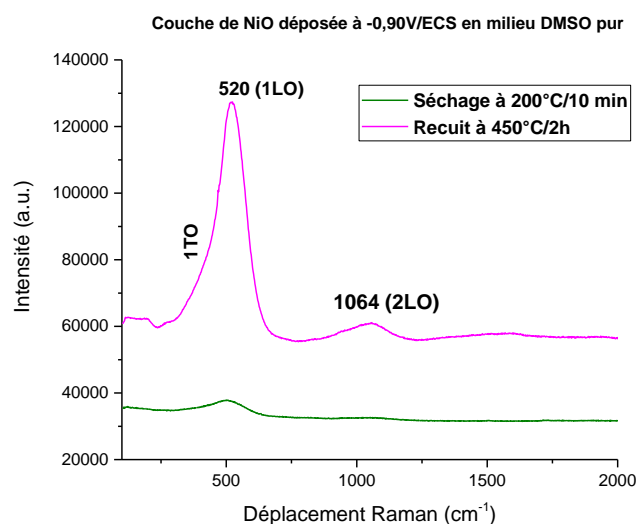


Figure A5 : Spectre Raman de la couche de NiO déposée en milieu DMSO pur à -0,90V/ECS avant et après recuit à 450°C/2 heures

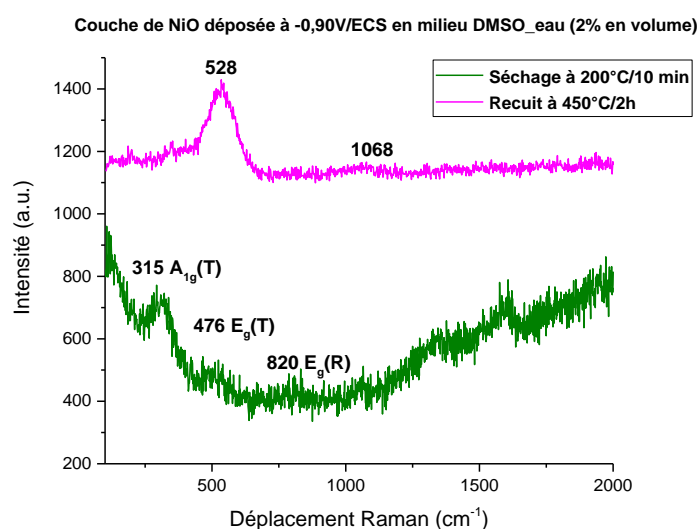


Figure A6 : Spectre Raman de la couche de NiO déposée en milieu DMSO-eau (2% en volume) à -0,90V/ECS avant et après recuit à 450°C/2 heures

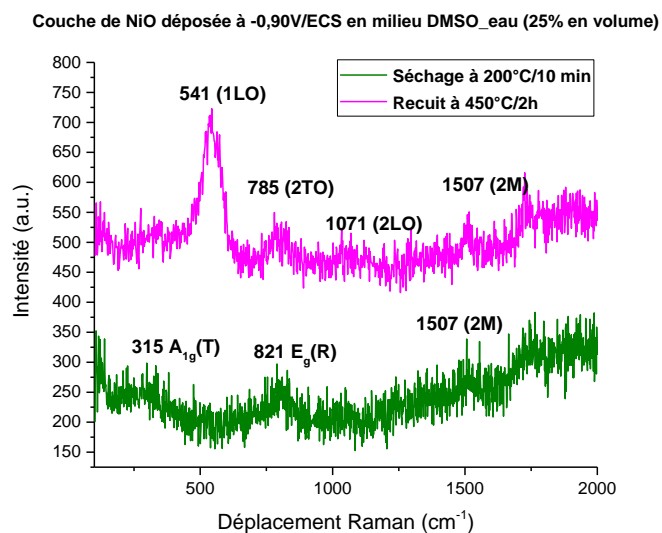


Figure A7 : Spectre Raman de la couche de NiO déposée en milieu DMSO-eau (25% en volume) à -0,90V/ECS avant et après recuit à 450°C/2 heures

B. DRX

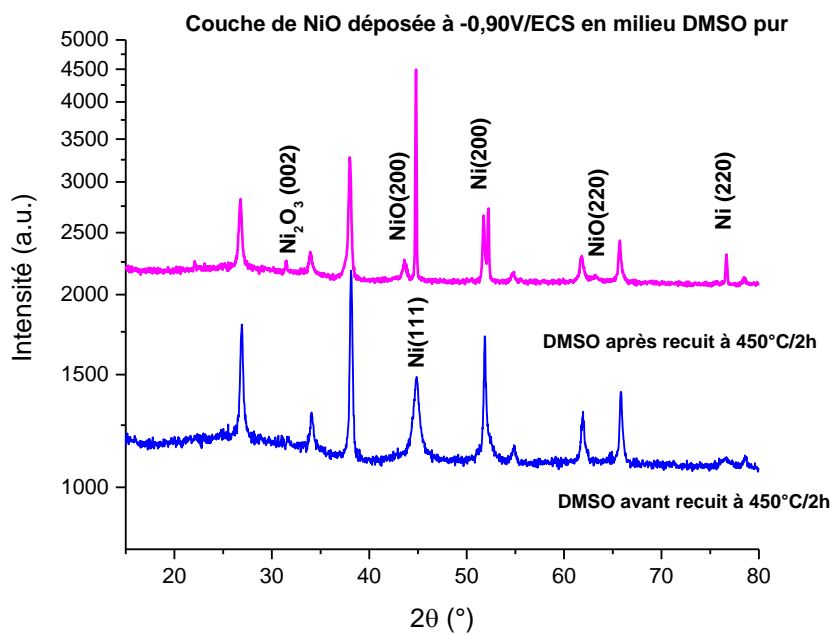


Figure A8 : DRX de la couche de NiO déposée en milieu DMSO pur à -0,90V/ECS avant et après recuit à 450°C/2 heures

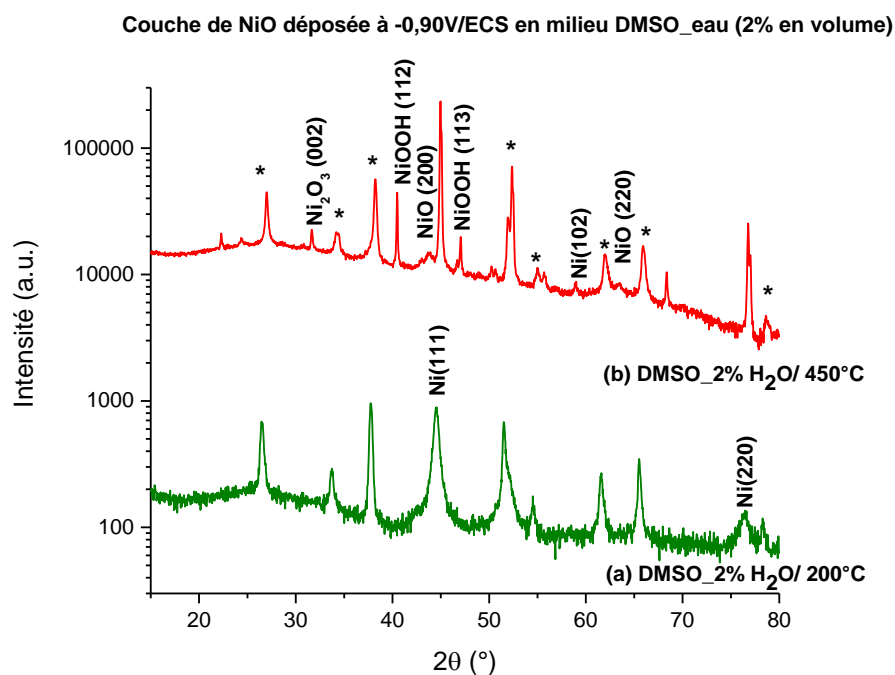


Figure A9 : DRX de la couche de NiO déposée en milieu DMSO-eau (2% en volume) à -0,90V/ECS avant et après recuit à 450°C/2 heures

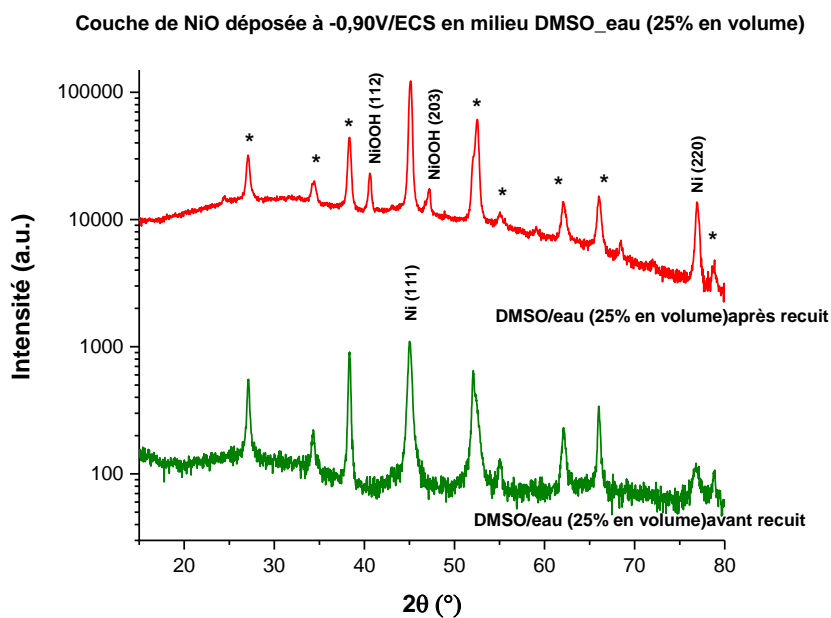
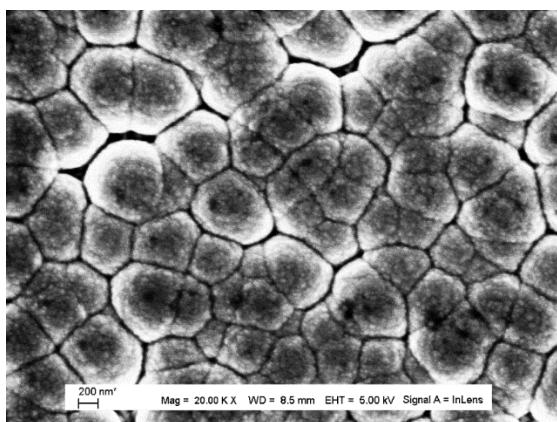


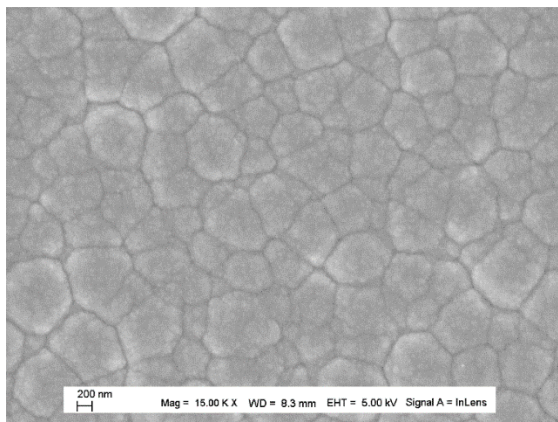
Figure A10 : DRX de la couche de NiO déposée en milieu DMSO-eau (25% en volume) à -0,90V/ECS avant et après recuit à 450°C/2 heures

C. MEB

(a)



(b)



(c)

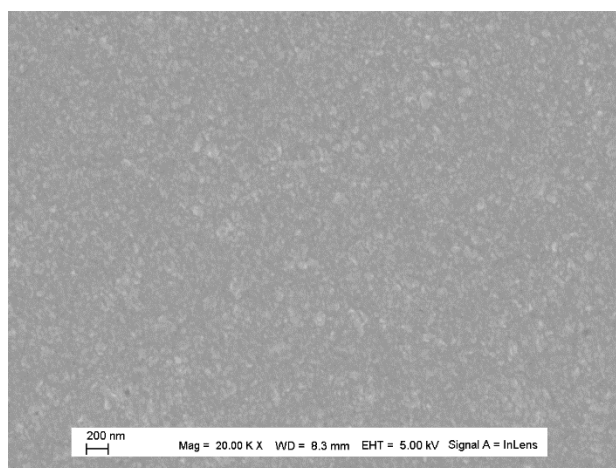


Figure A11 : MEB des couches de NiO avant recuit déposées à -0,90V/ECS en milieu (a) DMSO pur (b) DMSO-eau (2% en volume) et (c) DMSO-eau (25% en volume)

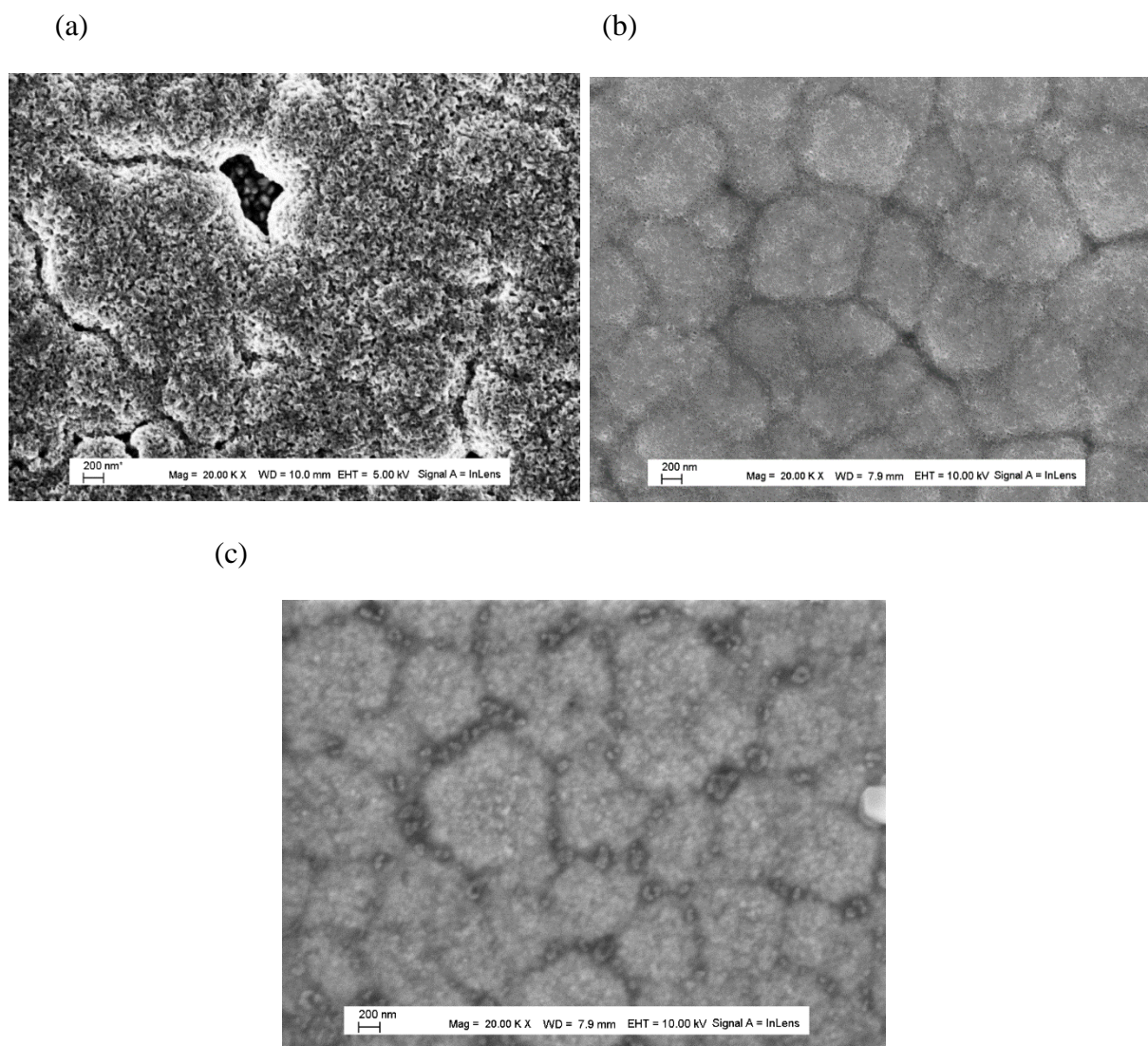


Figure A12 : MEB des couches de NiO après recuit à 450°C/2h déposées à -0,90V/ECS en milieu (a) DMSO pur (b) DMSO-eau (2% en volume) et (c) DMSO-eau (25% en volume)

Annexe 5: Molécule du complexe de cobalt bipyridine

La composition de l'électrolyte au cobalt utilisé dans les cellules p-DSSCs à base d'une photocathode de Cu_2O est la suivante :

0,1 M de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dtb-bpy})_3$, 0,1 M de $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dtb-bpy})_3$ et 0,1 M de LiClO_4 dans le carbonate de propylène.

La molécule du complexe de cobalt bipyridine est présentée dans la Figure A13.

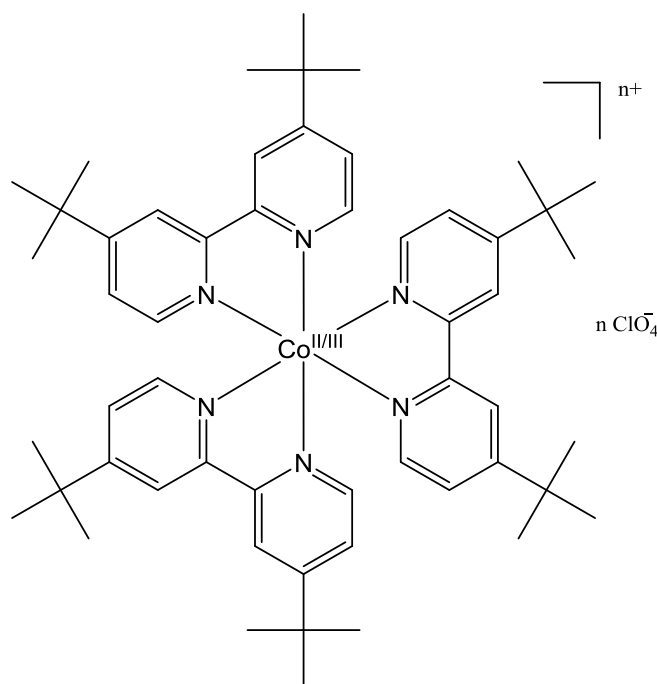


Figure A13 : Complexe du cobalt bipyridine

La machine est équipée d'un microscope et d'un détecteur CDD avec une taille des pixels entre $1,2 \text{ cm}^{-1}$ et $1,9 \text{ cm}^{-1}$ /pixel selon le réseau et le laser. Elle possède deux ouvertures du trou confocal : $65 \text{ } \mu\text{m}$ (mode standard) et $20 \text{ } \mu\text{m}$ (mode haute confocalité).

Les analyses de ce manuscrit ont été réalisées en utilisant le laser vert de 532 nm avec une puissance de 10 mW . Trois accumulations sont effectuées pour obtenir le spectre final.

B. Principe de la DRX

Un faisceau RX monochromatique et parallèle frappe une famille de plans réticulaires (hkl) d'un cristal. Les rayons diffusés par les atomes interfèrent entre eux, et seuls ceux en phase (interférences constructives) sont diffractés, satisfaisant la condition ou loi de Bragg (différence de marche égale à un nombre entier de longueur d'onde) :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_B$$

avec n : ordre de diffraction (entier naturel non nul)

λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X, en \AA (10-10m)

d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires de la famille (hkl), en \AA (10-10m)

$2\theta_B$: angle de déviation des rayons X

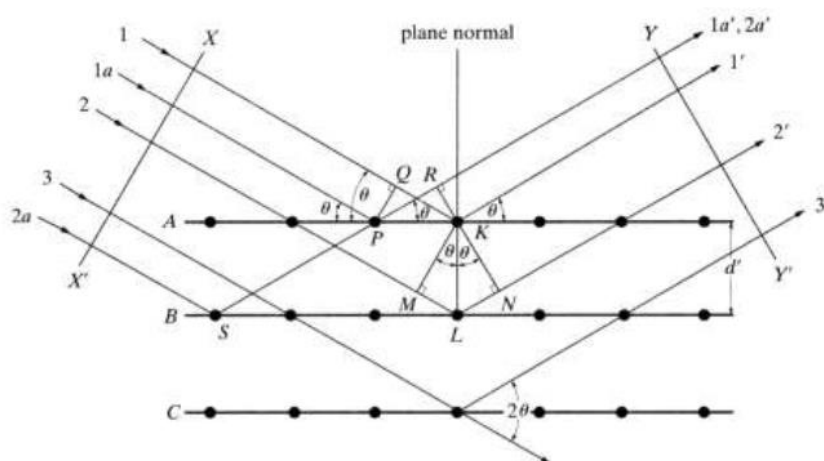


Figure A15 : Diffraction des rayons par un cristal composé de plans parallèles réticulaires A, B, C

La position des pics de diffraction (2θ) est déterminée par la nature de la maille cristallographique, alors que leur intensité dépend de la position et de la nature des atomes dans la maille. Plusieurs facteurs entrent en jeu dans l'intensité relative des pics, comme par

exemple le facteur de structure (qui caractérise la distribution des atomes), le facteur d'absorption ou de température. Par rapport au cas d'un cristal parfait, les pics de diffraction peuvent être "déformés" par la présence de divers types de défauts, au nombre desquels se trouvent les dislocations, les défauts d'empilement, et les cristaux de faible taille ($<1000 \text{ \AA}$).

C. Microscopie Electronique à Balayage

Les clichés MEB de ce manuscrit ont été réalisés par le microscope ZEISS LEO 1530 qui est équipé d'une colonne GEMINI avec un canon à effet de champ. Il est aussi équipé de 2 détecteurs d'électrons secondaires, l'un dans la chambre d'observation, l'autre dans la lentille objectif (*in lens*), et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés rétractable (Centaurus , KE dev. Ltd).



Figure A15 : Photo du microscope ZEISS LEO 1530 installé à l'ENSCP

Performances :

- Tension d'accélération : 200 V à 30 kV
- Résolution : 3 nm à 1kV et 1 nm à 30 kV (distance de travail = 2 mm)
- Courant de sonde : 4 pA à 20 nA

Autres équipements sur le microscope :

- Système de microanalyse X PGT détecteur Ge 10 mm^2 , résolution 114 eV
- Caméra EBSD (Electron BackScattering Diffraction) NORDIF-UF Series et du logiciel TSL Orientation Imaging Microscopy v7.
- Micromachine de traction MicroMecha Proxima 100 (2kN) équipée d'un système de contrôle de la température 20-500°C, avec inclinaison de l'échantillon pour configuration EBSD.



Electrodeposition of NiO Films and Inverse Opal Organized Layers from Polar Aprotic Solvent-Based Electrolyte



S. Koussi-Daoud^a, O. Majerus^a, D. Schaming^b, T. Pauporté^{a,*}

^a Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), 11 rue P. et M. Curie, F-75005 Paris, France

^b Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR CNRS 7086, 15 Rue Jean Antoine de Baif, F-75205 Paris 13, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 June 2016

Received in revised form 11 October 2016

Accepted 11 October 2016

Available online 13 October 2016

Keywords:

Nickel oxide
electrodeposition
DMSO
inverse opal
mesoporous layer

ABSTRACT

The implementation of polar aprotic organic solvents remains almost unexplored for the direct electrochemical deposition (ECD) of nickel oxide dense or mesoporous thin films and organized macroporous structures. In the present work, the electrochemical deposition of this oxide in dimethyl sulfoxide (DMSO) medium by cathodic reduction of nickel nitrate hexahydrate is investigated. The electrochemical phenomena involved in the deposition process have been analyzed by cyclic voltammetry (CV). It is shown that the ECD process occurs below -0.80 V/SCE. The gas atmosphere for the deposition and salt dissolution was found important parameters for the electroactivity of the system and the best conditions for ECD have been defined. Raman spectroscopy has shown the direct NiO deposition. Moreover, the crystallization and higher ordering occurring through thermal annealing has been followed by the 2-magnon Raman band of NiO. The difficulty of obtaining well-crystallized pure phase without metallic nickel was stressed by the X-ray diffraction study and thermogravimetry of the layers. We have shown that annealing the sample at 450°C resulted in oxidation and crystallization and in the formation of a mesoporous morphology. The electrochemical activity and electrochromism of the layers has been investigated by CV in alkaline aqueous solution. Finally, we have prepared opal inverse organized structures with a perfectly defined macropore organization and size using a macrosphere polystyrene template. It has illustrated the high interest of the present electrodeposition technique for the preparation of nickel oxide layers with enhanced properties for advanced applications.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

NiO, as a p-type semiconductor with a wide bandgap ranging between 3.6 and 3.8 eV at room temperature, has attracted a great attention for applications in various fields. Many physical and chemical methods have been described in the literature for the synthesis of NiO thin films and nanostructures such as sputtering [1,2], pulsed laser deposition [3], chemical precipitation [4], hydrothermal processes [5], sol-gel methods [6–8] and electrochemical deposition (ECD) [9–11]. Among them, ECD is of great interest because it allows the accurate adjustment of the layer composition, thickness and morphology by controlling the bath composition, temperature, use of template and applied electrochemical potential or current [12–15]. Also ECD ensures an excellent electrical contact between the conducting substrate and the deposited layer due to electrical charge exchange upon the

deposition process. This technique provides films with many morphologies which have been implemented in various systems such as alkaline batteries [16], electrochemical capacitors [17] and electrochromic devices [18–20].

Higher performances are expected from the optimizing of the oxide layers and then use of new methods of preparation for a better control of their chemical, morphological, electrical and optical properties. In most of the researches on nickel oxide electrodeposition, aqueous growth solutions have been used, leading to the formation of precursor layers made of nickel hydroxides and/or oxy-hydroxides that required a subsequent heat treatment to produce the NiO semiconductor compound [16,17,19–21]. The use of aprotic media has been described by few authors to avoid hydrogen incorporation and favor the direct formation of oxide [18,22–26]. Some authors have investigated the use of ionic liquid based electrolytes whose main drawback is the high cost [22–26]. On the other hand, the implementation of polar aprotic organic solvents remains almost unexplored. To the best of our knowledge this approach has only been reported by Su et al. [18] who used a dimethyl formamide and nickel chloride precursor

* Corresponding author.

E-mail address: thierry.pauporte@chimie-paristech.fr (T. Pauporté).

bath to directly cathodically deposit nickel oxide films. ECD in aprotic solvent appears as a very attractive approach to limit the post-deposition treatments, avoid the film cracking and improve its adherence on the substrate. Other potential interests include the possibility of working at temperatures above 100 °C to get better crystallized deposited layers and the enlargement of the electrochemical potential window for the layer deposition.

In recent years, the use of self-assembled colloidal crystal templates for the fabrication of organized hierarchical structures [27] or porous films [28,29] has grown rapidly due to its simplicity and high degree of periodicity that can be achieved in two or three dimensions. The calibrated colloidal crystals (typically polystyrene or silica spheres) can be easily self-assembled on large area and removed completely by dissolution in appropriate solvents or by calcination. The nanosphere lithography method has been used for the preparation of ordered macroporous materials of many compositions, notably of transition metal oxides. Ordered macroporous inverse opal structures made of NiO have been prepared and studied by some authors [30–35]. These structures have been shown to exhibit enhanced optical and electrochemical properties [30–35].

In the present paper, we investigate the use of DMSO, a polar aprotic solvent, as a medium for the cathodic electrodeposition of NiO layers. We have studied the effect of cathodic electrodeposition potential and of post-deposition annealing treatment on the layer structure, composition and morphology. NiO layers have been directly deposited at low overvoltage and well-crystallized and porous films have been produced after an *ad-hoc* annealing treatment. We also report the facile self-assembled polystyrene (PS) spheres template-assisted deposition of NiO using these ECD conditions. The technique is shown suitable for the preparation of organized macroporous layers with an inverse opal hexagonal structure.

2. Experimental

The chronoamperometry and cyclic voltammetry (CV) experiments were conducted with a PGSTAT 30 potentiostat-gavanostat from Autolab controlled by the NOVA software. For the cyclic voltammetry curves and the layer depositions, fluorine-doped tin oxide (FTO) coated glass substrates (TEC-10) were used as a working electrode. The substrates were first cleaned with soap, rinsed with distilled water, then sonicated 5 min in acetone and 5 min in ethanol. The electrode surface area was $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$. The substrate was placed vertically in the cell. The counter-electrode was a platinum wire and the applied potential was controlled versus a saturated calomel reference electrode (SCE).

The bath for the layer deposition was a DMSO solution containing 0.2 M nickel nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Alfa Aesar, 98%). The nickel salt and DMSO solvent were poured in a vial which was filled with argon before to be capped. The vial was then placed in a water bath set at 90 °C. The solution was stirred for 2 min for full salt dissolution before to be used. The depositions were performed at 90 °C and the solution was stirred using a magnetic barrel rotated at 250 rpm. After deposition, the samples were dried 10 mins at 200 °C. For annealing, the samples were placed in a carbolite tubular furnace. The annealing temperature was reached using a ramp of 15 °C/min.

For the nanosphere lithography experiments carboxyl-functionalized polystyrene particles with a mean diameter of 527 nm (Microparticles-GmbH) were used. The substrate was sonicated in a water, ethanol and H_2O_2 (5:1:1 volume mixture) solution for 2 h in order to increase the hydrophilic properties of their surface. The cleaned substrates were stored in deionized water prior use. The functionalized PS spheres were dispersed on the surface of a water/ethanol mixed solution containing sodium

dodecyl sulfate (SDS) surfactant. The nanospheres were then deposited on the conducting glass slide by a floating transferring method. The slide was kept at an angle of 45°, at room temperature, until full drying. Then, it was placed in an oven at 100 °C for 10 min to ensure a good adherence of the spheres on the substrate. The NiO layer was deposited at -0.85 V/SCE for 250 s. For this experiment the deposition temperature was lowered to 80 °C to ensure the template integrity in the deposition bath. The spheres were eliminated by a thermal treatment at 200 °C for 10 min.

The film electrochemical activity was measured in a 0.5 M NaOH solution. The CV scan rate was 10 mV.s^{-1} . The morphology of the samples was examined with a high resolution Zeiss LEO 1530 scanning electron microscope (FE-SEM) using the in-lens mode and an acceleration voltage of 5 kV. The layer crystal structure was characterized by a PANalytical X-Pert high-resolution X-ray diffractometer (XRD) operated at 45 kV and 40 mA and using $\text{CuK}\alpha$ radiation with $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Raman scattering spectra were measured at room temperature with a Renishaw INVIA apparatus equipped with a microscope and a CCD detector. A 532 nm solid-state green laser was used for off-resonance excitation with 10 mW power. The instrument was calibrated using a silicon standard. The TD-ATG measurements were conducted using a SETSYS evolution 16 apparatus from SETARAM. 24.1 mg of deposit material was scratched from several electrodes for the measurement. The sample was heated from room temperature to 800 °C in air (1 bar, 30 mL.min^{-1}). The temperature scan rate was 10 °C.min^{-1} .

3. Results and discussion

The electrochemical behavior of the organic deposition bath and electroactive species were investigated and analyzed by cyclic voltammetry (CV). In Fig. 1A the effect of the negative potential scan boundary is shown. The potential was first scanned from the rest potential (0 V/SCE) towards the negative direction. A cathodic current wave started at -0.65 V/SCE . When the negative limit was -0.80 V , the reverse scan curve overlaid the direct one and no anodic peak was observed. For more negative scan boundaries, a cathodic current onset was observed and the reverse current was higher compared to the direct one (Curve b and c, Fig. 1A) and the electrode then darkened. This shows the deposition of a layer which favored the electrochemical cathodic reaction. To better understand the phenomenon, a blank curve was recorded using a glass/FTO electrode and a 0.4 M KNO_3 in DMSO solution. (Curve a, Fig. 1B). The same onset was observed but the current increase was limited due to the poor reaction kinetics on FTO. This reaction is assigned to the electrochemical reduction of nitrate. On the reverse scan, for the $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solution, an anodic current peak appeared centered at about 0.2 V/SCE in curve b and c, Fig. 1A due to the oxidation of the deposited layer. Moreover, the amplitude of this anodic peak increased with the negative scan boundary limit. We have also noted that the corresponding anodic reaction led to a bleaching of the electrode surface.

The effect of the atmosphere in the vial upon nickel salt dissolution was found to influence the electrochemical behavior of the system. In Fig. 1B we compare CVs measured for dissolutions performed in air and under argon atmospheres. The curves show that the cathodic current onset occurs in the case of air but the recorded current is lower. On the positive going scan, the anodic peak is of low intensity and shifted toward higher potential. More reactivity is found in the case of the dissolution in the argon purged vial. It suggests that using Ar atmosphere results in a better solubilisation of the reactant. Fig. 1C shows the effect of gas bubbling on CV curves. In the case of oxygen bubbling (curve-a), no anodic peak was observed even if the cathodic current wave was of higher intensity than for the potassium nitrate blank. It shows the additional electrochemical reduction of molecular oxygen.

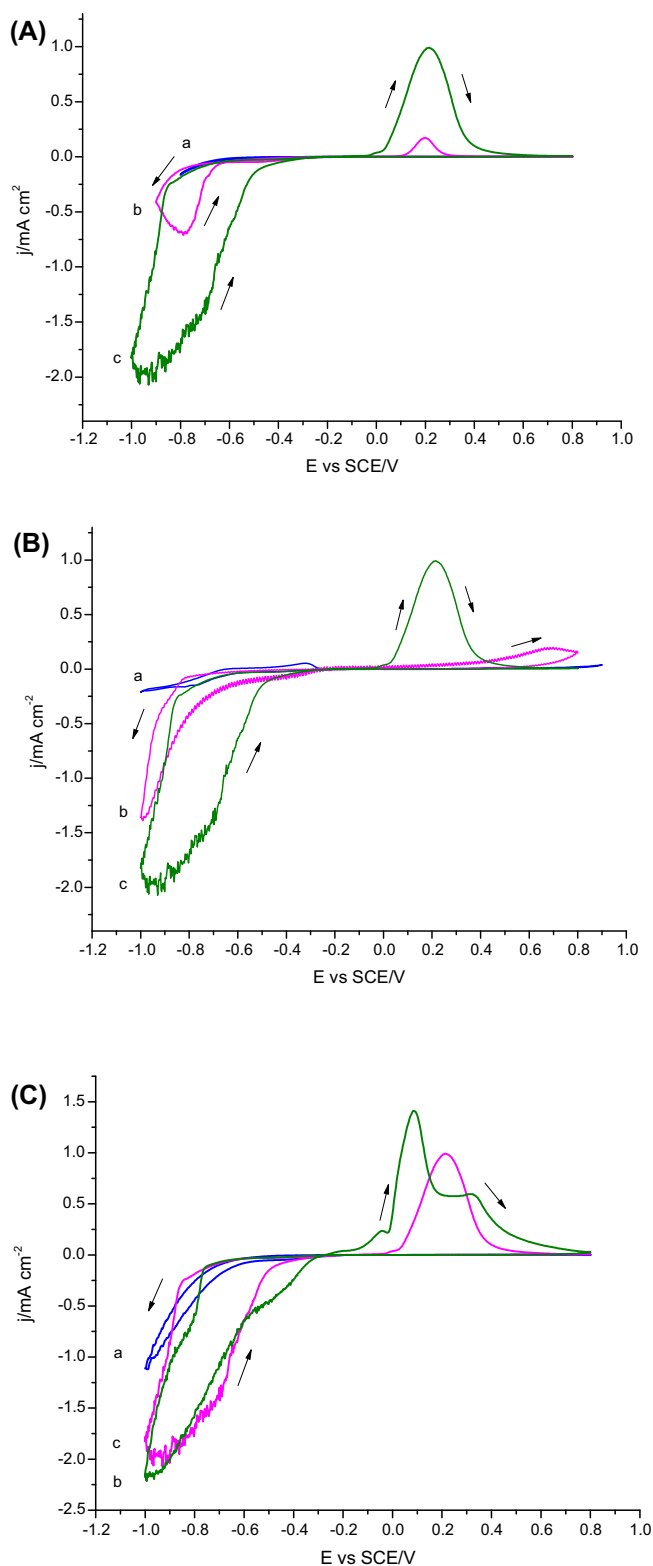


Fig. 1. Cyclic Voltammograms measured at 10 mV.s⁻¹ scan rate. (A) 0.2 M Ni(NO₃)₂ in DMSO electrolytic solution in equilibrium with air (salt dissolved under argon). Effect of the negative potential limit: (a) -0.80 V, (b) -0.90 V and (c) -1.00 V. (B) Cyclic Voltammograms of a 0.4 M KNO₃ (curve a) and 0.2 M Ni(NO₃)₂ in DMSO electrolyte in equilibrium with air (curve b and c). Effect of the solution conditioning upon Ni(NO₃)₂ dissolution: air (curve b) and argon (curve c). (C) Effect of gas bubbling in the 0.2 M Ni(NO₃)₂ in DMSO bath: (a) Oxygen bubbling, (b) argon bubbling and (c) without bubbling (equilibrium with air).

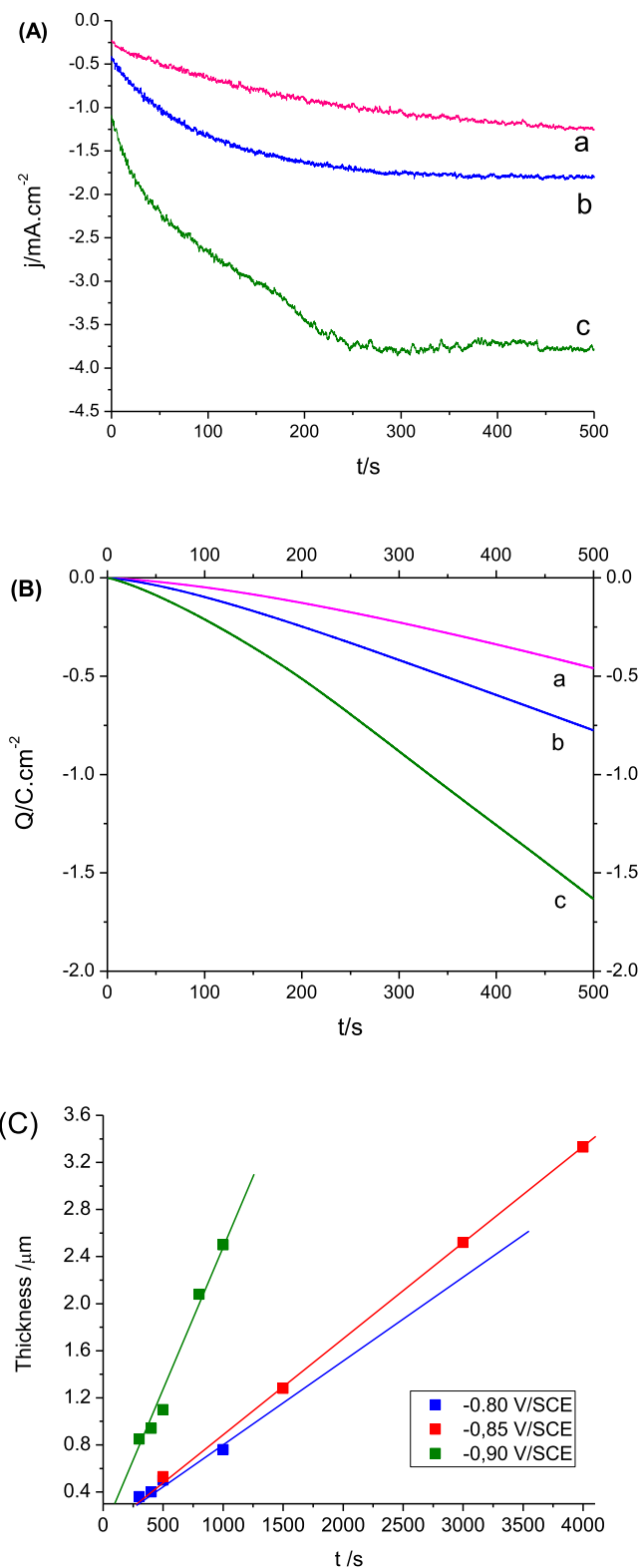


Fig. 2. (A) Deposition current curves measured in 0.2 M Ni(NO₃)₂-DMSO at (a) -0.80 V/SCE, (b) -0.85 V/SCE and (c) -0.90 V/SCE. (B) Electrical charge density exchanged upon the experiment shown in (A). (C) Variation of the mean layer thickness with deposition time and applied potential.

However, no film deposition occurred using these conditions. When argon was bubbled (curve-b), a more complex behavior was observed. In that case, a black layer was deposited cathodically upon the negative-going and positive-going reverse scans. Then,

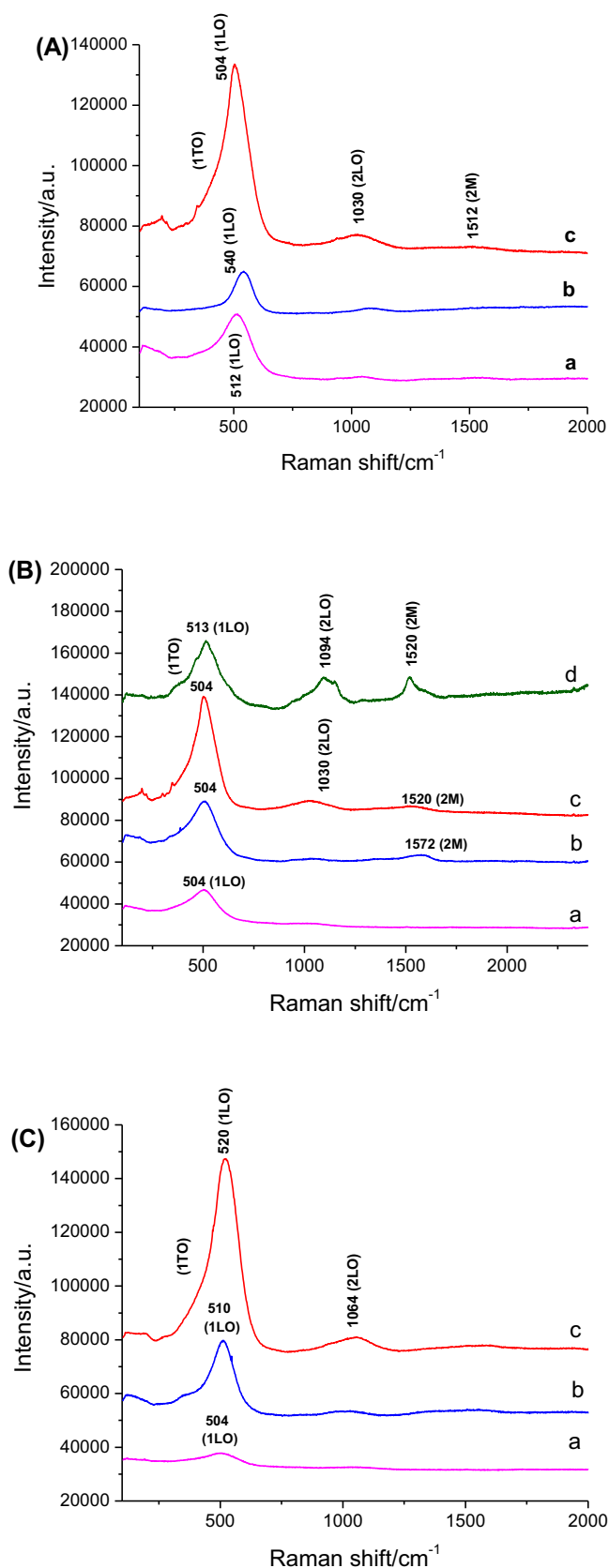


Fig. 3. Raman spectra of layers deposited from a 0.2 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DMSO}$ solution at various applied potentials: (A) -0.80 V/SCE , (B) -0.85 V/SCE and (C) -0.90 V/SCE . (a) As-deposited layer dried at 200°C for 10 min; (b) Layer annealed at 300°C for 2 h; (c) Layer annealed at 450°C for 2 h and (d) layer annealed at 450°C for 16 h.

three peaks were observed for the deposited layer oxidation and the main one was shifted to a more negative potential compared to the case when the solution was in equilibrium with air. It suggests the electrodeposition of different species or of a species with different environments. We show below that films electrodeposited below -0.8 V are a mixture of NiO and metallic nickel. Several cathodic reactions are observed the main ones being the electrochemical reduction of nitrate and the electrochemical reduction of Ni(II) to Ni° . When Ni° is formed, the layer conductivity is increased and then the measured cathodic current is increased.

For the electrochemical reduction of NO_3^- , given that DMSO is an aprotic solvent, the electrochemical reduction of NO_3^- can be written:



Also, due to the traces of oxygen from air in the bath (or under oxygen bubbling), we can also have:



Ni^{2+} reacts with O^{2-} according to:

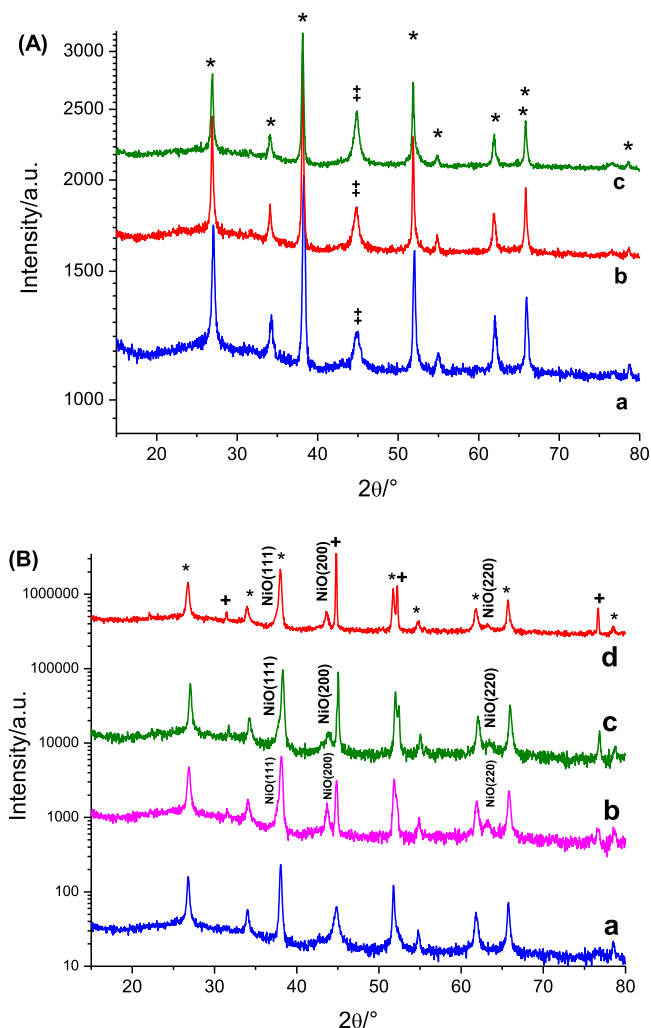
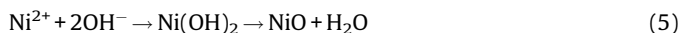


Fig. 4. (A) XRD patterns after drying at 200°C of layers deposited at (a) -0.80 V/SCE , (b) -0.85 V/SCE and (c) -0.90 V/SCE . (B) XRD patterns of (a) film deposited at -0.85 V/SCE annealed 2 h at 300°C , (b) film deposited at -0.85 V/SCE annealed 16 h at 450°C , (c) film deposited at -0.80 V/SCE annealed 16 h at 450°C and (d) film deposited at -0.90 V/SCE annealed 16 h at 450°C .

The nickel nitrate salt used was hexahydrated, so water was also present in the medium. H_2O can be electrochemically reduced and can lead to the formation of nickel hydroxide and oxide:



Moreover, the CV study suggests that the absence of oxygen favors the formation of Ni° which formation is followed by the anodic reoxidation peak found above 0 V (electrode bleaching). The reaction is written:



Based on these CV results, layers were cathodically deposited using a 0.2 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -DMSO bath and applying a potential below -0.80 V/SCE. The variation with time of the deposition current density at various applied voltages is presented in Fig. 2A. The cathodic current density slowly increased with time before to reach a steady state value. Fig. 2A also shows an increase of the deposition current density with the applied overvoltage. The electrical charge exchange is shown in Fig. 2B. In Fig. 2C the mean layer thickness was measured as a function of the deposition time and applied potential. A linear relationship was found. The deposition rate increased with the overvoltage. The straight fitting lines do not cross the origin of the graph. An induction period time ranging between 100 s and 280 s is observed which decreased with the overvoltage. According to the deposition reactions shown in Eqs. (1)–(5), the precursors (O^{2-} , OH^-) are produced by electrochemical reaction at the electrode surface. These precursors first accumulate until reaching supersaturation. Once the concentration of these precursors is sufficient NiO (or $\text{Ni}(\text{OH})_2$) can precipitate on the electrode surface to form a layer.

The layers formed after 500 s of deposition time at various applied potentials were analyzed by micro-Raman spectroscopy. The effect of annealing temperature and time was investigated and the spectra are shown in Fig. 3. For the samples dried 10 mins at 200°C after deposition, the spectra of the films deposited at -0.80 V/SCE, -0.85 V/SCE and -0.90 V/SCE presented a broad Raman band

centered at 512 cm^{-1} , 504 cm^{-1} and 504 cm^{-1} , respectively, assigned to the first order longitudinal optical phonon (1LO) mode of NiO . [36–38] A band centered at 1030 cm^{-1} was found in Fig. 3A and in a less extend in Fig. 3B which is due to the 2LO mode of NiO . Globally, the spectra were characteristic of NiO and no $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ Raman signal was found for the dry samples [38].

Annealing at 300°C did not change the Raman spectra of the films, except that the magnon band (2 M) at 1530 cm^{-1} appeared for the film deposited at -0.85 V/SCE (Fig. 3B). The magnon band is related to the antiferromagnetism properties of NiO (with planes of opposite spins being repeated in alternating order along the [111] direction) and is the signature of a well-organized material. After annealing at 450°C for 2 h, the intensity of the Raman bands increased. The first order transversal optical phonon (1TO) peak at about 420 cm^{-1} could be observed as a shoulder of the 1LO band. The 2 M magnon band was observed for all the samples but was weak for the most negative potential. It was noted that a long annealing time of 16 h at 450°C resulted in an enhancement of the 2 M and 2LO bands (curve d in Fig. 3B), assigned to a higher crystallinity and organization of the sample.

The layer structural properties were analyzed by X-ray diffraction (XRD). In Fig. 4A are shown the diffraction patterns of the materials deposited at various applied potentials. They are dominated by the diffraction peaks of the tetragonal cassiterite (SnO_2) substrate. The three samples presented a broad diffraction peak centered at 44.7° (marked with ‡ sign) which can be assigned to cubic metallic nickel. The XRD pattern was not significantly changed after an annealing treatment at 300°C for 2 h (curve-a, Fig. 4B). After annealing at 450°C for 16 h, diffraction peaks of nickel oxide appeared due to the layer crystallization and nickel oxidation (curves-b-d, Fig. 4B). The peaks at 43.6° and 63.1° are assigned to the (200) and (220) planes, respectively, of cubic NiO (space group Fm-3m) (JCPDS card #004-0835). The NiO (111) plane reflection appears as a shoulder at 37.1° . Other reflections are present at about 44.6° and 53.3° which can be assigned to probably (111) and (200) planes of cubic metallic nickel (space group Fm3m) (JCPDS card #04-0850) or to Ni_2O_3 (200) and Ni_2O_3 (112) planes of hexagonal Ni_2O_3 phase (space group PE) (JCPDS card # 014-0481). Moreover, the presence of crystallized Ni_2O_3 in the layers is clearly

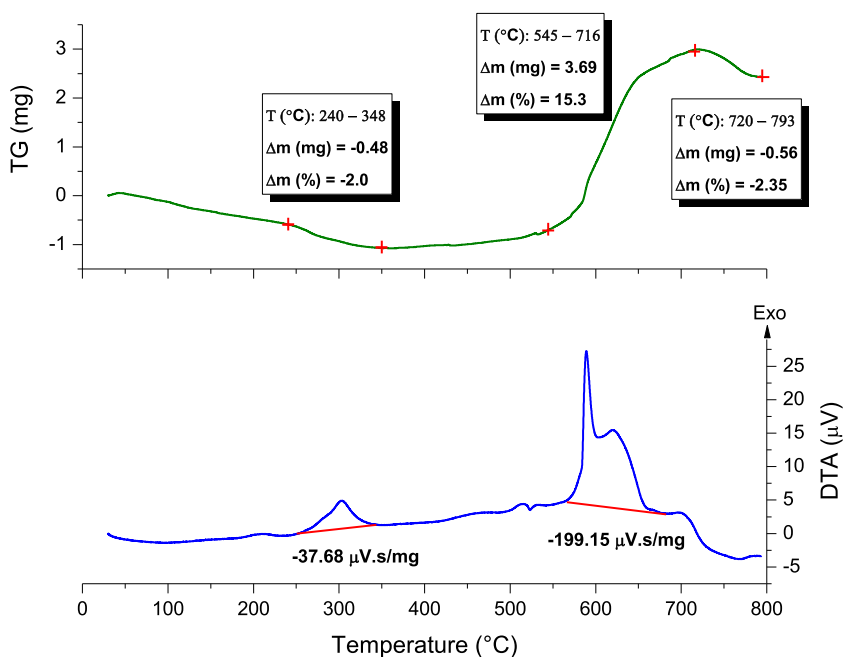


Fig. 5. TG-ATD analysis of an as-grown deposit prepared at -0.85 V/SCE.

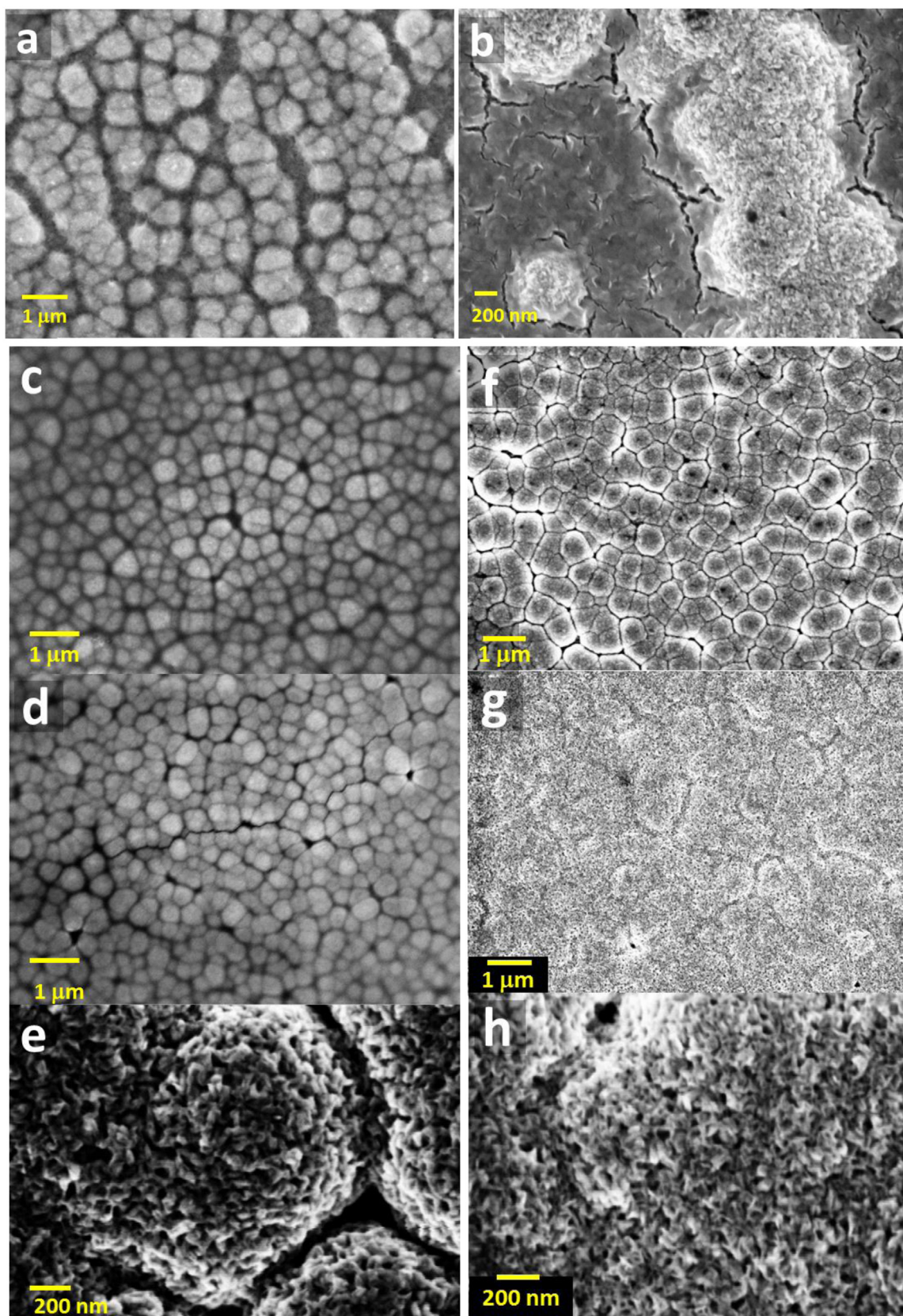


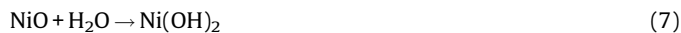
Fig. 6. SEM views of the NiO layers electrodeposited at various constant potentials. (a,b) -0.80 V/SCE, (c–e) -0.85 V/SCE and (f–h) -0.90 V/SCE. (a,c,f) are layers dried at 200 °C for 10 min., (b,d,e,g,h) are layers annealed at 450 °C for 16 h.

shown by the peak located at 31.5° and assigned to $\text{Ni}_2\text{O}_3(002)$ plane. The structural investigation points out the poor crystallinity of the dried layers. This point was confirmed by transmission electron microscopy observations of these samples which showed small grains with a size at about 3–5 nm (Fig. S1, Supplementary Content). Long annealing and rather high temperature are required for the layer crystallization and oxidation. Moreover the XRD data has shown the presence of other nickel phases than NiO. The as-grown deposit formed at -0.85 V/SCE was analyzed by TG-ATD. The TG and ATD curves in Fig. 5 show a weight loss of 2% along with an exothermic peak between 240 and 340°C . It is assigned to the elimination of DMSO trapped in the layer. A second exothermic reaction is found between 545°C to 700°C . It accompanies a weight gain of 15.3%. This gain is assigned to the oxidation of the metallic nickel present in the layer. The full oxidation of Ni^0 to NiO produces a mass gain of 27.3%. We can conclude that about 56% of the as-grown layer was composed of Ni^0 .

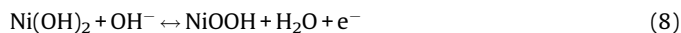
Fig. 6 shows micrographs of the prepared layers. The one deposited at -0.80 V/SCE was inhomogeneous. The substrate was covered by large rounded grains with a fibrous aspect and a size ranging from 350 to 700 nm (Fig. 6a). The substrate between the grains was covered by a thin featureless layer. The layer was not well-conducting and images with poor resolution were recorded. After annealing, the grains appeared porous and the layer between them was dense, featureless, with some cracks (Fig. 6b). The film deposited at -0.85 V/SCE was made of more homogeneous grains which fully covered the substrate (Fig. 6c). Their size ranged between 400 and 800 nm. The global aspect of the layer was not changed after the annealing treatment at 450°C (Fig. 6d). On zoom views, for a treatment time of either 2 h (Fig. S2, Supplementary Content) or 16 h (Fig. 6e), it was clearly observed that the grains were mesoporous with pore size in the tens of nanometers range. The pores may be developed due to the full elimination by the thermal treatment of the DMSO remaining in the layer. The aspect of a layer deposited at -0.90 V/SCE is shown in Fig. 6f. It was made of grains that covered the substrate. After annealing (Fig. 6g), its aspect was more homogeneous with grains being more difficult to distinguish. The layer had also a mesoporous morphology. The zoom view (Fig. 6h) shows that the layer aspect was similar to that found at lower deposition overvoltage.

The layer electrochemical activity was investigated by CV in 0.5 M NaOH solution. The CV curves shown in Fig. 7 are typical of the NiO electrochemical response in this medium [18–20]. For the layer deposited at -0.85 V/SCE and dried at 200°C (Fig. 7A), the oxidation peak, observed before the oxygen evolution reaction (OER), was centered at about 0.46 V/SCE and the reduction one at 0.13 V/SCE. Color changes were noticed upon the redox process with a darkening upon oxidation and a bleaching upon reduction. The measured current density was rather high at about 7 mA cm^{-2} and -7 mA cm^{-2} for oxidation and reduction, respectively. It slightly increased first before to decreases after 3 cycles. We can suppose that some degradation occurred upon cycling.

NiO is unstable in alkaline NaOH solution because its surface undergoes a chemical conversion into $\text{Ni}(\text{OH})_2$.



The redox peaks are then assigned to the reaction.



The dark state corresponded to Ni(III) formation and the bleached one to Ni(II). After drying, the deposit was formed of small NiO crystallites and contained nickel. The surface was highly reactive but the layer had a poor stability upon cycling.

Fig. 7B shows the electrochemical activity of the layer annealed 16 h at 450°C . The redox peaks were better-defined, centered at

0.38 V/SCE (oxidation) and at 0.26 V/SCE (reduction) and the reaction was more reversible. We noted that the current was much lower and increased with the cycling number. It started at $0.27/-0.18\text{ mA cm}^{-2}$ for the first scan and increased up to $1.4/-1.2\text{ mA cm}^{-2}$ for the 20th scan. The annealed layer was much better-crystallized and made of larger grains. Reaction (8) mainly occurred at the surface and near-surface of the oxide grains. The peak intensity continuously increased with the number of cycles due to the progressive hydration of NiO. The reacting layer at the surface of the grains increased in thickness with the cycle number. The observed CV response is thus in agreement with our structural study.

To further illustrate the interest of the present electrodeposition technique for the preparation of NiO layers of high application interest, organized layers were prepared using a template. In the literature, inverse opal structures of NiO have been investigated for applications in supercondensators, batteries, catalysis and so on [30–35,39,40]. A template of polystyrene macrospheres with a mean diameter of 527 nm and functionalized by surface COOH groups was first deposited on the FTO substrate. The obtained uniform hexagonal compact structure is shown in Fig. 8a. In a second step NiO was deposited at -0.85 V/SCE. The spheres were eliminated by the thermal drying treatment at 200°C for 10 min

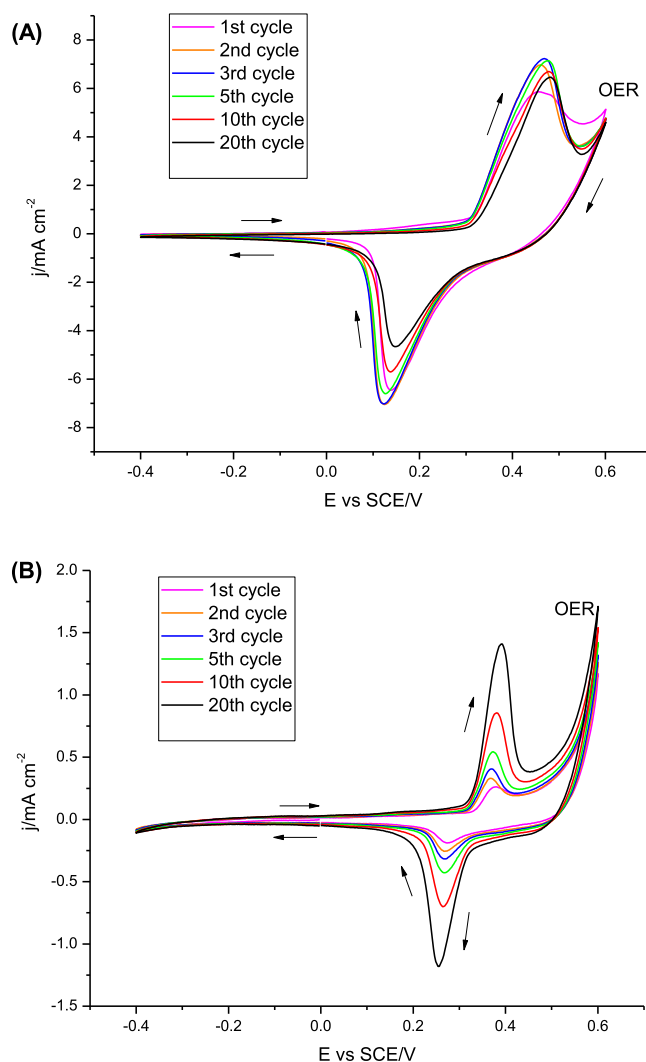


Fig. 7. Cyclic voltammograms in 0.5 M NaOH solution of NiO layer electrodeposited at -0.85 V/SCE (scan rate of 10 mV s^{-1}). (a) After drying at 200°C ; (b) after thermal annealing at 450°C for 16 h. OER: oxygen evolution reaction.

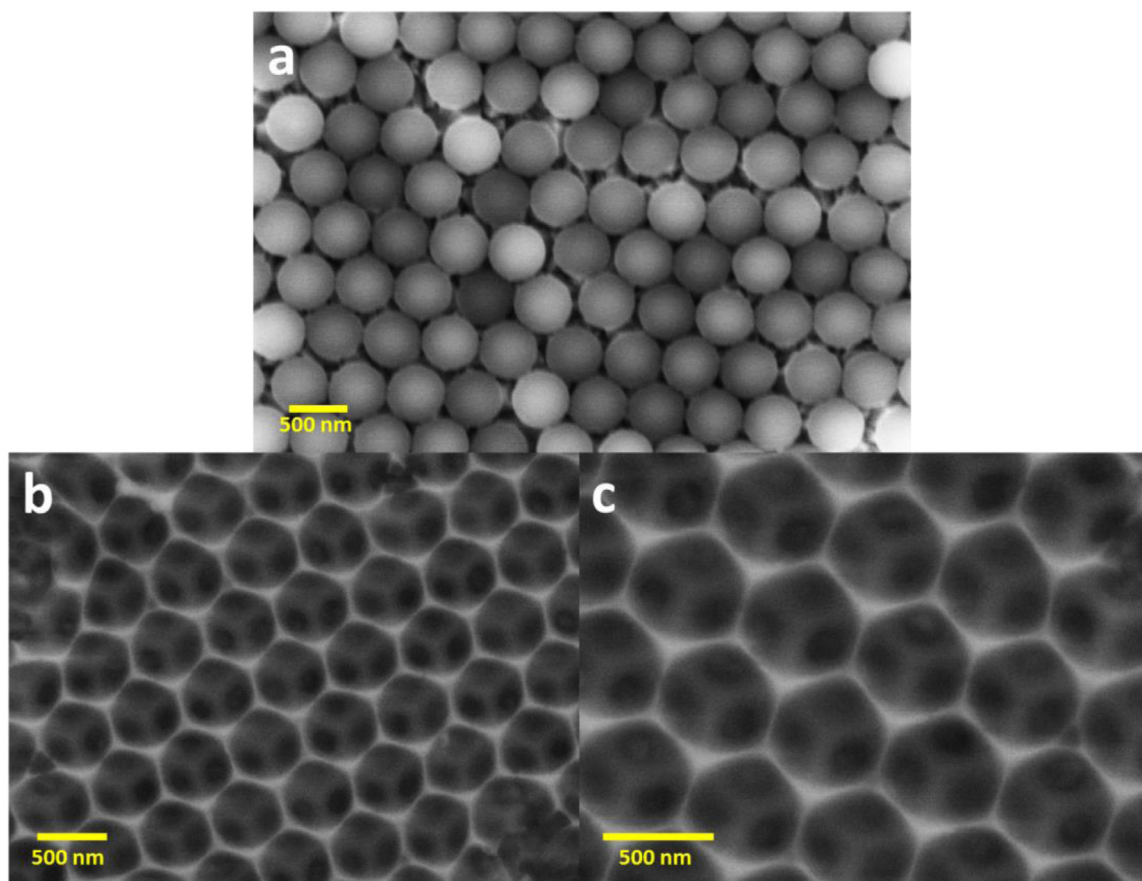


Fig. 8. SEM images of (a) opal PS macrosphere template, hexagonally self-organized on the glass/FTO substrate. (b,c) Inverse opal macroporous layer of electrodeposited NiO.

and it resulted in the inverse opal macroporous structure presented in Fig. 8b and c. NiO was deposited on the sphere surface and filled the free space available in-between the template. This shows that, in spite of the use of an organic solvent, the presently described technique allows the use of PS macrospheres as a template. Moreover, we note in Fig. 8 that the size of the pores was defined by the diameter of the initial PS spheres, *i. e.* ~ 500 nm.

4. Conclusions

We have investigated the electrodeposition of nickel oxide from a nickel nitrate hexahydrate electrolyte in DMSO. The electrochemical phenomena involved in the deposition process have been analyzed by CV. We have shown that the electrodeposition of the layer occurs below -0.80 V/SCE. The gas atmosphere for the deposition and salt dissolution was found an important parameter for the electro-activity of the system. In our experiments, the precursor salt was dissolved in an argon purged vial and the electrodeposition was performed without argon or oxygen gas bubbling. Raman spectroscopy has shown the direct electrodeposition of amorphous NiO over -0.80 V/SCE to -0.90 V/SCE. Crystallization, oxidation and higher ordering occurred through thermal annealing above 300°C and was followed by the 2-magnon Raman peak of NiO. The difficulty of obtaining a well-crystallized pure phase was stressed by the X-ray diffraction study of the layers. The thermogravimetric data showed that the as-grown film contained about 56% of metallic nickel. The scanning electron microscopy imaging showed a transition towards a mesoporous morphology of the layer after annealing at 450°C . The electrochemical reactivity and electrochromism of the electrodeposited layers was investigated by CV in alkaline aqueous

solution. High currents, but decreasing with cycling, were measured for a dried layer whereas the one annealed at 450°C exhibited a lower current density which increased with cycling, in good agreement with the crystallinity of these samples. Finally, we successfully prepared opal inverse organized structures with a perfectly defined macropore organization and size starting from a hexagonal compact macrosphere polystyrene template. Our work illustrates the high interest of using a DMSO/nickel nitrate medium for the cathodic preparation of nickel oxide layers with enhanced properties.

Acknowledgements

The authors are grateful to the French National Agency for Research (ANR) for its financial support through the POSITIF project (ANR-12-PRGE-0016). Dr. M. Hosni (LSPM, Villetaneuse, Paris XIII, France) is acknowledged for the TEM observation.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.074>.

References

- [1] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, Transparent conducting p-type NiO thin-films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 236 (1993) 27–31.
- [2] H.L. Chen, Y.M. Lu, W.S. Hwang, Characterization of sputtered NiO thin films, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 138–142.

- [3] R.K. Gupta, K. Ghosh, P.K. Kahol, Fabrication and characterization of NiO/ZnO p-n junctions by pulsed laser deposition, *Physica E* 41 (2009) 617–620.
- [4] X.-M. Liu, X.-G. Zhang, S.-Y. Fu, Preparation of urchinlike NiO nanostructures and their electrochemical capacitive behaviors, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 620–627.
- [5] Z.-H. Liang, Y.-J. Zhu, X.-L. Hu, Beta-nickel hydroxide nanosheets and their thermal decomposition to nickel oxide nanosheets, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 3488–3491.
- [6] Y. Wu, Y. He, T. Wu, T. Chen, W. Weng, H. Wan, Influence of some parameters on the synthesis of nanosized NiO material by modified sol-gel method, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3174–3178.
- [7] T. Sreethawong, S. Chavadej, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, A modified sol-gel process-derived highly nanocrystalline mesoporous NiO with narrow pore size distribution, *Colloid. Surfaces A* 296 (2007) 222–229.
- [8] V. Srinivasan, J.W. Weidner, An electrochemical route for making porous nickel oxide electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L210–L213.
- [9] K.R. Prasad, N. Miura, Electrochemically deposited nanowhiskers of nickel oxide as a high-power pseudocapacitive electrode, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4199–4201.
- [10] K.W. Nam, K.B. Kim, A study of the preparation of NiOx electrode via electrochemical route for supercapacitor applications and their charge storage mechanism, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A346–A354.
- [11] S. Koussi-Daoud, T. Pauporté, Electrochemical deposition and characterizations of adherent NiO porous films for photovoltaic applications, *Proc. SPIE* 9364 (2015) 936425.
- [12] M.-S. Wu, Y.-A. Huang, J.-J. Jow, W.-D. Yang, C.-Y. Hsieh, H.-M. Tsai, Anodically potentiostatic deposition of flakey nickel oxide nanostructures and their electrochemical performances, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 2921–2926.
- [13] T. Pauporté, L. Mendoza, M. Cassir, M.C. Bernard, J. Chivot, Direct low-temperature deposition of crystallized CoOOH films by potentiostatic electrolysis, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C49–C53.
- [14] V.M. Guérin, J. Rathousky, T. Pauporté, Electrochemical design of ZnO hierarchical structures for dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 102 (2012) 8–14.
- [15] P.A. Nelson, J.R. Owen, A high-performance supercapacitor/battery hybrid incorporating templated mesoporous electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1313–A1317.
- [16] Y.-M. Wang, D.-D. Zhao, Y.-Q. Zhao, C.-L. Xu, H.-L. Li, Effect of electrodeposition temperature on the electrochemical performance of a Ni(OH)₂ electrode, *RSC Advances* 2 (2012) 1074–1082.
- [17] M.-S. Wu, Y.-A. Huang, C.-H. Yang, Capacitive behavior of porous nickel oxide/hydroxide electrodes with interconnected nanoflakes synthesized by anodic electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A798–A805.
- [18] G. Su, M. Song, W. Sun, L. Cao, W. Liu, D. Ma, N. Chen, L. Zhao, J. Wang, X.Y. Liu, Electrodeposition in organic system and properties of NiO electrochromic films, *Sci. China Tech. Sci.* 55 (2012) 1545–1550.
- [19] Y.F. Yuan, X.H. Xia, J.B. Wu, Y.B. Chen, J.L. Yang, S.Y. Guo, Enhanced electrochromic properties of ordered porous nickel oxide thin film prepared by self-assembled colloidal crystal template-assisted electrodeposition, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1208–1212.
- [20] A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition, *J. Alloys Comp.* 489 (2010) 667–673.
- [21] M.-S. Wu, Y.-A. Huang, C.-H. Yang, J.-J. Jow, Electrodeposition of nanoporous nickel oxide film for electrochemical capacitors, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4153–4159.
- [22] E. Azaceta, S. Chavhan, P. Rossi, M. Paderi, S. Fantini, M. Ungureanu, O. Miguel, H.J. Grande, R. Tena-Zaera, NiO cathodic electrochemical deposition from an aprotic ionic liquid: Building metal oxide n-p heterojunctions, *Electrochim. Acta* 71 (2012) 39–43.
- [23] E. Azaceta, N.T. Tuyen, D.F. Pickup, C. Rogero, J.E. Ortega, O. Miguel, H.J. Grande, R. Tena-Zaera, One-step wet chemical deposition of NiO from the electrochemical reduction of nitrates in ionic liquid based electrolytes, *Electrochim. Acta* 96 (2013) 261–267.
- [24] G.-F. Cai, J.-P. Tu, C.-D. Gu, J.-H. Zhang, J. Chen, D. Zhou, S.-J. Shi, X.-L. Wang, J. One-step fabrication of nanostructured NiO films from deep eutectic solvent with enhanced electrochromic performance, *Mater. Chem. A* 1 (2013) 4286–4292.
- [25] G.F. Cai, C.D. Gu, J. Zhang, P.C. Liu, X.L. Wang, Y.H. You, J.P. Tu, Ultrafast electrochromic switching of nanostructured NiO films electrodeposited from choline chloride-based ionic liquid, *Electrochim. Acta* 87 (2013) 341–347.
- [26] X. Qi, G. Su, G. Bo, L. Cao, W. Liu, Synthesis of NiO and NiO/TiO₂ films with electrochromic and photocatalytic activities, *Surf. Coatings Technol.* 272 (2015) 79–85.
- [27] V.M. Guérin, J. Elias, T.T. Nguyen, L. Philippe, T. Pauporté, Ordered networks of ZnO-nanowire hierarchical urchin-like structures for improved dye-sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 12948–12955.
- [28] H.W. Yan, C.F. Blanford, B.T. Holland, W.H. Smyrl, A. Stein, General synthesis of periodic macroporous solids by templated salt precipitation and chemical conversion, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1134–1141.
- [29] V.Q. Nguyen, D. Schaming, P. Martin, J.C. Lacroix, Highly resolved nanostructured PEDOT on large areas by nanosphere lithography and electrodeposition, *ACS Appl. Mater. Interf.* 7 (2015) 21673–21681.
- [30] A.G. Xiao, J.F. Yang, W.Q. Zhang, Hierarchically porous-structured nickel oxide film prepared by chemical bath deposition through polystyrene spheres template, *J. Porous Mater.* 17 (2010) 283–287.
- [31] V.O. Williams, E.J. DeMarco, M.J. Katz, J.A. Libera, S.C. Riha, D.W. Kim, J.R. Avila, A.B.F. Martinson, J.W. Elam, M.J. Pellin, O.K. Farha, J.T. Hupp, Fabrication of transparent-conducting-oxide-coated inverse opals as mesostructured architectures for electrocatalysis. Applications: A case study with NiO, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 12290–12294.
- [32] Y.F. Yuan, X.H. Xia, J.B. Wu, Y.B. Chen, J.L. Yang, S.Y. Guo, Enhanced electrochromic properties of ordered porous nickel oxide thin film prepared by self-assembled colloidal crystal template-assisted electrodeposition, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1208–1212.
- [33] H. Zhang, X. Yu, P.V. Braun, Three-dimensional bicontinuous ultrafast-charge and -discharge bulk battery electrodes, *Nature Nanotech.* 6 (2011) 277–281.
- [34] X.-H. Xia, J.G.-P. Tu, X.-L. Wang, C.-D. Gu, X.-B. Zhao, Hierarchically porous NiO film grown by chemical bath deposition via a colloidal crystal template as an electrochemical pseudocapacitor material, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 671–679.
- [35] Y.F. Yuan, X.H. Xia, J.B. Wu, J.L. Yang, Y.B. Chen, S.Y. Guo, Hierarchically ordered porous nickel oxide array film with enhanced electrochemical properties for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 890–893.
- [36] R.E. Dietz, G.I. Parisot, A.E. Meixner, Infrared absorption and Raman scattering by 2-Magnon processes in NiO, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 2302–2310.
- [37] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärs, Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO, *J. Physics; Conf. Series* 93 (2007) 012039.
- [38] L.J. Oblonsky, T.M. Devine, A Surface-enhanced Raman-spectroscopic study of the passive films formed in borate buffer on iron nickel, chromium and stainless steel, *Corr. Sci.* 37 (1995) 17–41.
- [39] J.H. Kim, S.H. Kang, K. Zhu, J.Y. Kim, N.R. Neale, A.J. Frank, Ni-NiO co-shell inverse opal electrodes for supercapacitors, *Chem. Commun.* 47 (2011) 5214–5216.
- [40] M.S. Wu, M.J. Wang, J.J. Jow, Fabrication of porous nickel oxide film with open macropores by electrophoresis and electrodeposition for electrochemical capacitor, *J. Power Sources* 195 (2010) 3950–3955.

Préparation électrochimique et caractérisation de films nanostructurés de semiconducteurs de type p pour cellules photovoltaïques hybrides

Résumé : Cette thèse visait à développer des techniques de croissance électrochimiques d'oxydes pour obtenir des semi-conducteurs de type p utilisables comme photocathodes dans les cellules solaires à colorant (p-DSSC). Dans la littérature, la méthode d'électrodépôt n'a pas été explorée pour l'application p-DSSC. Les conditions de synthèse de films de NiO avec une épaisseur contrôlée ont été définies. Des couches de NiO ont été obtenues par électrodépôt en milieu aqueux, en milieu éthanol, en milieu diméthylsulfoxyde DMSO et en milieu mixte DMSO/eau. Ces couches ont été caractérisées par DRX, spectroscopie Raman, MEB, mesures optiques, etc... puis testées comme photocathode dans des p-DSSC. L'électrodépôt de l'oxyde cuivreux Cu_2O en milieu aqueux a été également étudié. Les rendements de conversion photovoltaïques des dispositifs ont été déterminés. Une nanostructuration des couches d'oxyde de nickel et d'oxyde cuivreux a aussi été réalisée en utilisant comme agent structurant des sphères de polystyrène fonctionnalisées par des groupements carboxyles. Enfin, nous avons exploré l'électrodépôt de la delafossite de cuivre CuFeO_2 en milieu DMSO.

Mots clés : Electrodépôt, semi-conducteur de type p, oxyde de nickel, DMSO, oxyde cuivreux, nanostructure, cellule solaire à colorant de type p

Electrodeposition and characterization of p-type nanostructured semi-conductor films for hybrid photovoltaic solar cells

Abstract : The objective of this thesis was the electrochemical deposition (ECD) of p-type semiconductors for the fabrication of p-Dye Sensitized Solar Cells (p-DSSCs). The electrodeposition method remained unexplored for the p-DSSC applications. The best conditions for ECD of nickel oxide layers with a controlled thickness have been defined. Nickel oxide has been deposited in water medium, in ethanol, in dimethyl sulfoxide (DMSO) medium and in a mixture of DMSO/water solvent. The layers have been characterized by XRD, Raman spectroscopy, SEM, optical measurements... then have been tested as a photocathode in p-DSSCs. The cuprous oxide (Cu_2O) electrodeposition in an aqueous bath has also been investigated. The photovoltaic efficiency of the various prepared layers has been evaluated in p-DSSCs. We have also prepared inverse opal organized structures with a perfectly defined macropore organization and size using a macrosphere polystyrene template. Finally, we have explored the ECD of a copper delafossite CuFeO_2 in DMSO medium.

Keywords : Electrodeposition, p-type semi-conductor, nickel oxide, DMSO, copper oxide, nanostructure, p-type dye-sensitized solar cells