

**Nom et Prénom : ZIMOU JAMAL**

**Date de soutenance : 10/06/2023**

**Directeur de Thèse : NOUNEH KHALID**

**Sujet de Thèse :**

**Élaboration, caractérisation des couches minces à base de dioxyde de cérium et étude de l'effet de dopage par des métaux de transition (Mn, Ni et Co) pour le stockage d'énergie**

**Résumé :**

L'objectif de cette étude est le développement, par Spray pyrolysis, des couches minces d'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  pour leur utilisation comme électrode électrochimique dans les dispositifs de stockage d'énergie. Dans l'objectif d'améliorer sa capacité électrochimique de stockage, l'oxyde de cérium a été dopé par différents métaux de transition (Mn, Co et Ni) et l'amélioration se fait grâce au mécanisme de création des lacunes d'oxygène dans la structure de  $\text{CeO}_2$ .

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier l'effet du dopage sur les différentes propriétés physicochimiques ainsi que sur les performances de stockage d'énergie des couches minces d'oxyde de cérium. La diffraction des Rayon X (DRX) a montré une structure polycristalline de type Fluorine des couches synthétisées avec une diminution de la taille des cristallites lorsque le taux de dopage par ces métaux de transition augmente. De même, la spectroscopie Raman a confirmé cette structure cristalline par la présence du pic caractéristique à  $461 \text{ cm}^{-1}$ , qui se déplace vers les basses fréquences sous l'effet du dopage à cause des créations lacunaires en oxygène dans le réseau de  $\text{CeO}_2$ . Un large pic caractéristique de ces lacunes d'oxygène à  $540\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$  a été bien mis en évidence avec une augmentation en intensité causée par la substitution des ions  $\text{Ce}^{4+}$  par les éléments de transition Mn, Co et Ni.

L'analyse MEB-EDX montre que les couches sont adhérentes de faible rugosité avec une faible déficience en oxygène. Cependant, l'étude optique a révélé que les couches dopées ont un taux de transmission inférieur à celui de  $\text{CeO}_2$  non dopé (60-70 %), avec la réduction du gap optique de  $3.19 \text{ eV}$  à  $2.8 \text{ eV}$  sous l'effet du dopage.

En plus, la caractérisation électrochimique utilisée pour mesurer l'insertion/désinsertion des ions  $\text{Li}^+$  réalisée en  $[-1\text{V}, 1\text{V}/\text{ECS}]$  a montré que la capacité de stockage d'électrode augmente lorsque la concentration des dopants augmente en raison des défauts  $\text{Ce}^{3+}/\text{Vo}$ . Cette étude a permis de trouver que l'électrode à base de  $\text{CeO}_2$  dopé à 6% de nickel présente la meilleure capacité de stockage de l'ordre de  $3.38 \text{ mF/cm}^2$  à  $20 \text{ mV/s}$  avec une perte 1.8% de cette capacité après 50 cycles.

Mots-clés :  $\text{CeO}_2$ , couches minces, dopage, Spray pyrolysis, stockage d'énergie.

**Abstract:**

The objective of this study is the development by Spray pyrolysis of cerium oxide  $\text{CeO}_2$  thin films in order to use them as electrochemical electrodes in energy storage devices. To improve its electrochemical storage capacity, cerium oxide has been doped with different transition metals (Mn, Co and Ni) and the improvement is done through the mechanism of creation of oxygen vacancies in the structure of  $\text{CeO}_2$ .

Several characterization techniques have been used to study the effect of doping on the different physicochemical properties as well as on the energy storage performance of cerium oxide thin films. X-ray diffraction (XRD) showed a polycrystalline structure of the synthesized layers with a decrease of the crystallite size when the transition metal doping rate increases.

Raman spectroscopy confirmed this crystalline structure by the presence of the characteristic peak at  $461 \text{ cm}^{-1}$ , which shifts towards the low frequencies under the effect of doping due to the creation of oxygen vacancies in the  $\text{CeO}_2$  lattice. A broad characteristic peak of these oxygen vacancies at  $540\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$  was clearly shown with an increase in intensity caused by the substitution of  $\text{Ce}^{4+}$  ions by the transition elements Mn, Co and Ni.

SEM-EDX analysis shows that the layers are adherent with low roughness and low oxygen deficiency. However, the optical study revealed that the doped layers have a lower transmission rate than undoped CeO<sub>2</sub> (60-70%), with the reduction of the optical gap from 3.19 eV to 2.8 eV under the effect of doping.

In addition, the electrochemical characterization used to measure the intercalation/ deintercalation of Li<sup>+</sup> ions performed in [-1V, 1V/ECS] showed that the electrode storage capacity increases when the dopant concentration increases due to Ce<sup>3+</sup>/V<sub>o</sub> defects. This study found that the CeO<sub>2</sub> electrode doped with 6% nickel has the best storage capacity of about 3.38 mF/cm<sup>2</sup> at 20 mV/s with a decrease of 1.8% of this capacity after 50 cycles.

Keywords: CeO<sub>2</sub>, thin films, doping, Spray pyrolysis, energy storage.