HAL open science

# Synthèse et caractérisation de nanomatériaux et de nanocomposites, étude de leurs propriétés électrochimique vis à vis de l'insertion du lithium

Mathieu Quintin

**To cite this version:**

Mathieu Quintin. Synthèse et caractérisation de nanomatériaux et de nanocomposites, étude de leurs propriétés électrochimique vis à vis de l'insertion du lithium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006. Français. NNT : . tel-00136201

**HAL Id: tel-00136201**

**https://theses.hal.science/tel-00136201v1**

Submitted on 12 Mar 2007

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

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

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 3299

# THÈSE

PRESENTEE A

# L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Mathieu Quintin**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

# DOCTEUR

*Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée.*

---

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NANOPARTICULES ET DE NANOCOMPOSITES, ETUDE DE LEUR COMPORTEMENT VIS-A-VIS DE L'INSERTION ELECTROCHIMIQUE DU LITHIUM**

---

Soutenue le **8 décembre 2006**

Après avis de :

| | |
|---|---|
| M. **S. Bach**, Université de Thiais | ***Rapporteur*** |
| M. **A. Etcheberry**, Université de Versailles St Quentin | ***Rapporteur*** |

Membres du Jury :

| | |
|---|---|
| M. BACH Stéphane, | Maître de conférences, HDR |
| M CAMPET Guy, | Directeur de recherche CNRS |
| M DELMAS Claude, | Directeur de recherche CNRS |
| Mme DELVILLE Marie-Hélène, | Directeur de recherche CNRS |
| M DESLOUIS Claude, | Directeur de recherche CNRS |
| M. ETCHEBERRY Arnaud, | Directeur de recherche CNRS |
| M LEVASSEUR Alain, | Professeur |
| Mme MARCEL Corinne | Ingénieur CEA |

**-2006-**

# REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Claude DELMAS (Directeur de l'Institut) et Jean ETOURNEAU, son prédécesseur, pour m'avoir accueilli à l'ICMCB et m'avoir donné la possibilité de réaliser cette thèse. Je remercie également Etienne DUGUET pour m'avoir accepté au sein de son groupe.

Je remercie Marie-Hélène DELVILLE et Guy CAMPET pour m'avoir encadré au cours de ces 3 années, pour m'avoir aidé dans la compréhension du sujet, la liberté d'action qu'ils m'ont donnée mais également pour leur disponibilité, leur patience et leur gentillesse. Je remercie Olivier DEVOS ,qui a apporté ses compétences en impédance et qui a encadré la partie consacrée à ce sujet, et Hyun JUNG qui m'a aidé dans la partie oxydes lamellaires mais aussi pour sa gentillesse et pour tout ce qu'il m'a appris.

Je remercie Jean-Daniel CAFUN, Charlotte DAVID et Lucie BUSTILLO qui ont réalisé leur stage avec moi et qui ont grandement contribué à l'avancée de ce travail.

Je tiens à remercier Laurence CROQUENNEC, Stéphane MORNET et Pierre GRAVEREAU pour les fructueuses discussions scientifiques que j'ai eues avec eux, Eric LEBRAUD, Stanislav PECHEV, Alain WATTIAUX, Stéphane TOULIN, Nathalie DARO, Christine LABRUGERE, Dominique DENUX, Philippe DAGAULT, Antoine VILLESUZANNE, Alain MARBEUF, Jérôme MAJIMEL, François GUILLEN pour m'avoir apporté leurs compétences sans lesquelles ce travail ne serait pas le même.

Plus généralement, je tiens à remercier l'ensemble du groupe Matériaux Hybrides avec lequel j'ai passé 3 années formidables : Sébastien, Sandrine, Lydia, Anne, Nicolas, Michel, David, Céline, Isabelle, Mona ainsi que d'autres personnes de l'institut Cathel, Etienne D., Nicolas P., Sandrine, Carole, Marie-France, Christine, Jacques et les membres de l'ASDEPIC et plus généralement l'ensemble des membres de l'institut.

Enfin je remercie mes amis et mes parents pour m'avoir soutenu.

# TABLE DES MATIERES

# TABLE DES MATIERES

**Introduction** ..... **1**

**Chapitre I : Etat de l'art** ..... **5**

**1. Les polymères conducteurs** ..... **5**

1.1. Généralités sur les polymères conducteurs ..... 5
1.2. Applications des polymères conducteurs intrinsèques ..... 7
1.3. Généralité sur le dopage ..... 7
1.4. Synthèse ..... 8
1.4.1. Synthèse du polypyrrole (PPy) ..... 9
1.4.2. Synthèse du PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)) ..... 10
1.5. Applications en tant que matériaux d'électrode positive ..... 11
1.5.1. Le polypyrrole ..... 11
1.5.2. Les polythiophènes ..... 11
1.5.3. La polyaniline (PAn) ..... 12

**2. Les nanohybrides** ..... **12**

2.1. Généralités ..... 12
2.2. Méthodes de synthèse ..... 15
2.2.1. Méthode classique ..... 15
2.2.2. Microémulsion ..... 16
2.2.3. Modification de surface ..... 17

**3. Insertion du lithium dans les nanomatériaux** ..... **17**

3.1. Généralités ..... 17
3.2. Avantages des nanomatériaux. ..... 18
3.3. Nanomatériaux utilisés comme matériaux d'anode ..... 19
3.3.1. Les nanotubes de carbone ..... 19
3.3.2. Les autres nanotubes ..... 20
3.3.3. Nanocomposites et nanostructures à base d'alliages intermétalliques ..... 20
3.3.4. Les poudres nanocristallines à base d'oxydes ..... 21
3.4. Les nanomatériaux utilisés en tant que matériaux de cathode ..... 21
3.4.1. V2O5 et V2O5/PEDOT ..... 21
3.4.2. LiFePO4 et LiFePO4/C ..... 22
3.4.3. LiMn2O4 ET LiMnO2 ..... 22
3.4.4. LiCoO2 ..... 22
3.4.5. Oxydes de fer ..... 23

**Références** ..... **24**

**Chapitre II : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de maghémite** ..... **31**

**1. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de maghémite γ-Fe2O3** ..... **31**

1.1. Généralités ..... 32
1.2. Synthèse du ferrofluide ionique de maghémite ..... 37
1.3. Caractérisation des nanoparticules de maghémite ..... 40
1.3.1. Détermination de la taille ..... 40
1.3.1.1. Spectroscopie de corrélation de photons. ..... 40

1.3.1.2. Microscopie électronique à transmission. ....43
1.3.1.3. Granulométrie laser ....45
1.3.2. Caractérisation structurale....48
1.3.3. Etude XPS de la maghémite....51
1.3.4. Comportement Thermique. ....54
1.4. Caractérisation de la surface des nanoparticules. ....56
1.4.1. Infrarouge à transformée de Fourrier ....56
1.4.2. Zêtamétrie ....57
1.4.2.1. Origine de la stabilité des ferrofluides ....58
1.4.2.2. Mesure du potentiel zéta. ....61
1.5. Conclusion ....62

**2. Caractérisation électrochimique des nanoparticules de maghémite .... 63**

2.1. Généralités ....63
2.2. Caractérisations ....66
2.2.1. Chronopotentiométrie ....66
2.2.2. PITT ....69
2.2.3. Diffraction des rayons X ....71
2.2.4. Mössbauer ....73
2.3. Conclusion ....75

**3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .... 75**

3.1. Théorie ....77
3.1.1. Principe ....78
3.1.2. Processus électrochimiques et éléments de circuit équivalents....82
3.1.3. Montage expérimental....86
3.2. Etude des courbes d'impédance ....87
3.2.1. Processus de transfert électronique de charge....90
3.2.2. Processus de diffusion des ions lithium au sein de l'électrode ....93
3.2.3. Interprétations ....99
3.2.3.1. Transfert électronique de charge ....100
3.2.3.2. Processus de diffusion....103

**3.3. Conclusion .... 106**

**Références .... 108**

**Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanohybrides de type 'cœur-écorce' à base de nanoparticules de maghémite et de polymères conducteurs. .... 111**

**1. Généralités .... 111**

1.1. Contexte de l'étude....111
1.2. Stratégie de synthèse ....112

**2. Synthèse et caractérisations physico-chimiques de la modification de surface .... 120**

2.1. Modification de surface par FeCl3 ....120
2.1.1. Protocole ....120
2.1.2. Zêtamétrie ....121
2.2. Modification de surface par les alkoxysilanes....121
2.2.1. Protocole de synthèse 19....121
2.2.2. Zêtamétrie ....123

2.2.3. Spectroscopie infrarouge....124
2.2.4. Analyse thermique....125
2.2.5. Spectroscopie de corrélation de photons (PCS)....128

**3. Synthèse et caractérisation physico chimique des nanohybrides.... 128**

3.1. Protocole....129
3.2. Caractérisation du nanohybride Fe2O3 modifié FeCl3@Pedot....130
3.2.1. Spectroscopie infrarouge (DRIFT)....130
3.2.2. ATG....131
3.2.3. Microscopie électronique à transmission....132
3.3. Caractérisation des nanohybrides Fe2O3@EDPS@PEDOT....133
3.3.1. Spectroscopie infrarouge (DRIFT)....133
3.3.2. Analyse thermique....134
3.3.3. Microscopie électronique à transmission....135
3.4. Nanohybride Fe2O3@γ-Py@Ppy....136
3.4.1. Spectroscopie infrarouge (DRIFT)....136
3.4.2. Analyse thermique....137
3.4.3. Microscopie électronique à transmission....138
3.5. Caractérisations électrochimiques....139
3.5.1. Matériaux Bruts....140
3.5.1.1. La maghémite....140
3.5.1.2. Le PEDOT....141
3.5.1.3. Le polypyrrole....142
3.5.2. La maghémite modifiée en surface....143
3.5.2.1. La maghémite modifiée FeCl3....143
3.5.2.2. La maghémite greffée γ-EDPS....143
3.5.2.3. Le γ-Fe2O3@γ-Py....143
3.5.2.4. Discussion....143
3.5.3. Nanohybrides à base de PEDOT....144
3.5.3.1. Echantillon 1 : [Fe2O3]0,9[PEDOT]0,1....144
3.5.3.2. Echantillon 2 : [Fe2O3]0,85[EDPS]0,05[PEDOT]0,1....145
3.5.3.3. Echantillon 3 : [Fe2O3]0,90[EDPS]0,05[PEDOT]0,05....145
3.5.3.4. Echantillon 4 : [Fe2O3]0,94[EDPS]0,05[PEDOT]0,01....145
3.5.3.5. Synthèse et discussion....146
3.5.4. Nanohybrides à base de polypyrrole....147
3.5.4.1. L'échantillon 5 : [Fe2O3]0,84[Py]0,16 avec ajout de FeCl3....147
3.5.4.2. L'échantillon 6 : [Fe2O3]0,80[Py]0,16[PPy]0,4....147
3.5.4.3. Synthèse et discussion....148
**3.6. Conclusion.... 149**

**Références.... 150**

**Chapitre IV : Synthèse de nanocomposites à base d'oxydes lamellaires.... 153**

**1. Synthèse du nanocomposite 'MoO3/TiO2'.... 155**

1.1. Exfoliation de 'MoO3'....155
1.2. Synthèse de TiO2....156
1.3. Synthèse du nanocomposite 'MoO3-TIO2'....157

**2. Caractérisations des différentes espèces nanocomposites 'MoO3-TiO2'.... 158**

2.1. Diffraction des rayons X....158
2.1.1. Nanoparticules de TiO2....158
2.1.2. Le matériau lamellaire de départ : MoO3....159
2.1.3. Le bronze LixMoO3....161
2.1.4. Le composé 'MoO3' exfolié....162

2.1.5. Le composite : 'MoO3/TiO2' ....163
2.2. Microscopies électroniques à transmission ....166
2.3. Analyse thermogravimétrique ....168
2.4. Mesure de surface (BET) ....169
2.5. XANES ....171
2.6. Chronopotentimétrie intensiostatique....175
2.6.1. α-MoO3....175
2.6.2. 'MoO3' exfolié ....177
2.6.3. Les nanoparticules de TiO2 ....179
2.6.4. Les nanocomposites 'MoO3/TiO2'....177

**3. Conclusion .... 183**

**Références .... 184**

**Conclusion .... 187**

**Annexe 1 .... 191**
**Annexe 2 .... 192**
**Annexe 3 .... 194**
**Annexe 4 .... 196**
**Table de figures et tableaux .... 201**

# Introduction

# INTRODUCTION

La maîtrise des méthodes de synthèse et le progrès dans les techniques de caractérisation telles que le microscope à force atomique et la microscopie électronique à transmission ont permis l'émergence des nanomatériaux. Dans ces matériaux la proportion des atomes de surface devient non négligeable devant celle des atomes de cœur, ce qui leur confère de nouvelles propriétés électriques, mécaniques ou encore optiques. Par exemple, les forces de surface, qui augmentent avec le carré de la taille, deviennent prépondérantes devant les forces d'inertie et le poids qui augmente avec le cube de la taille. Nous pouvons également citer l'exemple de CdSe qui fluoresce avec une longueur d'onde fonction de la taille des nanoparticules[1] alors que leur homologue macroscopique ne fluoresce pas. Du fait de leur importante surface, les nanomatériaux sont également très prometteurs dans le domaine de la catalyse[2]. La quête de nouvelles propriétés ne s'arrête pas aux nanoparticules mais nous allons aujourd'hui vers des objets intelligents fabriqués en fonction des caractéristiques désirées. Ainsi, en combinant des matériaux différents dans un nanocomposite, les propriétés des constituants peuvent être habilement mêlées.

Depuis une quinzaine d'années les universitaires[3], et plus récemment les industriels[4,5], s'intéressent aux propriétés électrochimiques des nanomatériaux vis-à-vis de l'insertion du lithium, et aux dispositifs correspondants. A titre d'exemples illustratifs, citons la compagnie Sony, laquelle en février 2005, a commercialisé une batterie de faible puissance, pour appareils photos numériques, avec une anode à base d'étain amorphe finement divisé et mélangé à l'échelle nanométrique avec d'autres composés tels que le carbone ou le cobalt[4] ; en mars 2005, Toshiba a annoncé une avancée avec une batterie basée sur les nanotechnologies qui peut être rechargée à 80 % en quelques minutes[5].

Un des intérêts majeurs des nanomatériaux vis-à-vis de l'insertion du lithium réside évidemment dans la faible taille des nanoparticules, de quelques nanomètres. Ils peuvent ainsi, sous certaines conditions, développer une importante surface de contact avec l'électrolyte ou le collecteur de courant. De plus, la surface joue un rôle dans le stockage des ions lithium en faisant intervenir les défauts structuraux qui lui sont inhérents. Il s'ensuit que, lorsque la taille des particules constituant le matériau d'électrode passe à l'échelle nanométrique, les

propriétés peuvent s'en trouver améliorées, notamment si le premier processus électrochimique intervenant est une insertion d'ions lithium[6,7]. C'est ainsi, par exemple, que $SnMn_3C$, de structure pérovskite, est normalement inactif[8] vis-à-vis du lithium mais ce matériau à l'échelle nanométrique délivre une capacité réversible de 150 mAh/g[9].

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'activité du groupe Matériaux Hybrides de l'ICMCB concernant la synthèse de nanomatériaux inorganiques ou hybrides et de leur caractérisation. Des études préliminaires avaient montré que des nanoparticules de maghémite, -un oxyde de fer en l'occurrence, pouvaient insérer réversiblement une quantité non négligeable de lithium, ce qui n'est pas le cas de leur homologue microcristallin. Une amélioration des propriétés électrochimiques de ces nanoparticules avait également été observée lorsqu'elles étaient combinées avec un polymère conducteur[10,11].

Les objectifs de ce travail étaient de compléter ces études préliminaires, d'une part, et de synthétiser de nouveaux nanomatériaux d'électrode, hybrides ou composites, d'autre part, étant ainsi fidèle à la vocation de base, chimie du solide, du laboratoire.

C'est ainsi que :

- Une partie de l'étude porte sur les nanoparticules de maghémite et sur les nanohybrides de type 'cœur/écorce' : maghémite/polymères conducteurs (Ppy et PEDOT).
- La seconde partie porte sur l'étude d'un nanocomposite 'inorganique-inorganique' à base de nanoparticules de $TiO_2$ intercalées entre les feuillets du matériau lamellaire $MoO_3$, via une méthode d'exfoliation/réassemblage. Cette étude a été menée en collaboration avec le professeur J.H. Choy de l'Université de Séoul.

Tous ces matériaux ont ensuite été caractérisés vis-à-vis de l'insertion du lithium et des propriétés originales ont été observées et que nous avons interprétées en utilisant des outils de caractérisation variés et complémentaires. Nous verrons, par exemple, que la spectroscopie d'impédance électrochimique nous a permis de mieux appréhender l'origine du comportement électrochimique très différent des nanoparticules de maghémite comparé à celui de leur homologue microcristallin.

Nous avons par la suite expliqué en quoi l'enrobage de ces nanoparticules par un polymère conducteur électronique peut en améliorer les propriétés, ce qui n'est pas le cas lorsque l'enrobage n'est pas conducteur.

Enfin nous avons tenté de comprendre en quoi l'intercalation de nanoparticules entre les feuillets de $MoO_3$ permet d'en améliorer les caractéristiques.

## Références

[1] Norris, D. J.; Nirmal, M.; Murray, C. B.; Sacra, A.; Bawendi, M. G., *Zeitschrift fuer Physik D: Atoms, Molecules and Clusters*, **1993**, *26*(1-4), 355-7
[2] Do, T.-O., Recent Res. Develop. Chem., **2004**, *2*, 29
[3] Hua, K.L. ; Guo, X.W. ; Zaiping, G. ; Jiazhao, W.; Kosta, K.; J., *Nanosc. Nanotechn.*, **2006**, *6*, 1 et réferences citées
[4] http://www.physorg.com/news3061.html
[5] http://www.physorg.com/news3539.html
[6] Quintin, M.; Murugan, A.V.; Kwon, C.W.; Devos, O.; Delville , M.H.; Hilal, H.S.; Campet, G.; published in *Electrochemical Studies of Batteries*, (Nova Scoence Publ.) Magdalena Nuñez, Editor , ISBN 1594543291, Nova Science, **2005** et références citées dans le chapitre
[7] Xie, J. ; Zhao, X.B. ; Cao, G.S. ; Su, S.F. ; *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, A601
[8] Beaulieu, L.Y. ; Dahn, J. ; *J. Electrochem. Soc.* ; **2000**, *147*, 3237
[9] Beaulieu, L.Y. ;Larcher, D. ; Dunlap, R.A. ; Dahn, J.; *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, *147*, 3206
[10] C.W. Kwon, thèse de l'Université Bordeaux 1, **2002**
[11] Kwon, C.-W.; Vadivel, A.; Campet, G.; Portier, J.; Kale, B. B.; Vijaymohanan, K.; Choy, J.-H., *Electrochem.Com.*, **2002**, *4, 384.*

# Chapitre I

# CHAPITRE I

Dans ce premier chapitre, nous nous proposons de faire un rappel succinct sur les polymères conducteurs utilisés au cours de ce travail, avant d'évoquer l'utilisation qui en est déjà faite comme matériaux d'électrode. Nous focaliserons ensuite notre attention sur la synthèse de nanomatériaux hybrides, à base d'oxydes et de polymères conducteurs, déjà répertoriés dans la littérature. Finalement, afin de mieux mettre en évidence dans les chapitres suivants l'intérêt des nouveaux matériaux d'électrode nanocomposites que nous avons synthétisés et étudiés, nous présenterons, dans la troisième partie de ce chapitre, les avantages qu'offrent certains nanomatériaux d'électrodes, bien connus, par rapport à leurs homologues microcristallins.

## 1. Les polymères conducteurs

### 1.1. Généralités sur les polymères conducteurs

Le développement des polymères conjugués commence au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique (~$10^3$ S/cm) pour le polynitrure de soufre [(-S=N-)x]. Cette propriété remarquable suscita en effet l'intérêt de la communauté scientifique, qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa[1,2] découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par un prix Nobel en 2000.

Il existe 3 principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués[3].

Le premier entre dans la classe des polymères conducteurs composites ou encore appelés polymères conducteurs extrinsèques. Ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques[4,5,6,7], soit de polymères conducteurs intrinsèques[8,9], soit de carbone[10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20] afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, les protections anticorrosion, l'emballage ou encore les supports antistatiques…

Le second groupe est constitué par les polymères dits conducteurs ioniques. Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, et utilisés comme électrolyte solide pour la première fois par Michel Armand dès les années 80 pour les applications batterie Li-polymère et Li-ion, en sont un exemple[21,22,23,2425].

La dernière classe de polymères conducteurs, qui sera davantage développée dans ce travail, fait référence aux polymères conducteurs électroniques intrinsèques. Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique. La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible, inférieure à 1 $V^{-1}s^{-1}cm^{-1}$. Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines et les polyvinyles de para-phénylène (PVPP) illustrés sur la Figure 1.1.

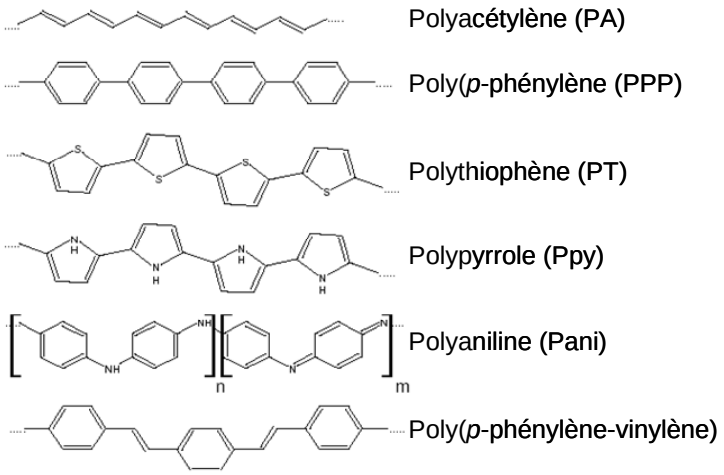



**Figure 1.1. :** Structures des polymères conducteurs intrinsèques les plus utilisés.

## 1.2. Applications des polymères conducteurs intrinsèques

Du fait de leur conductivité qui peut être élevée et de leur facilité de mise en forme, ces polymères sont particulièrement intéressants pour des applications commerciales. Les conductivités électroniques des polymères conjugués les plus connus comparées à celles des matériaux inorganiques connus sont présentées dans la Figure 1.2.

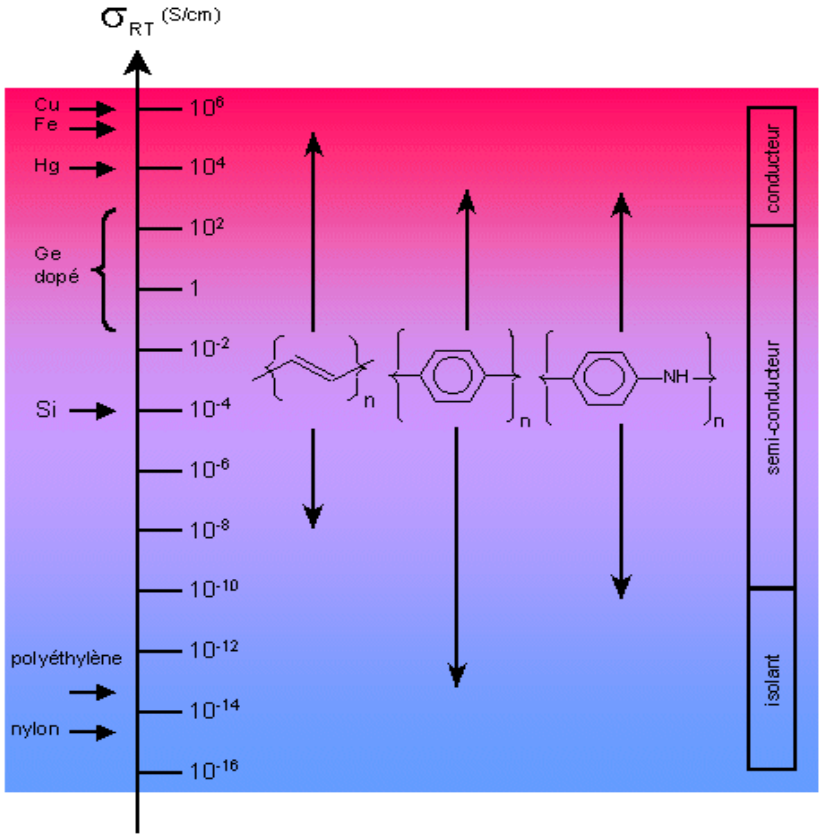



**Figure 1.2. :** Evolution de la conductivité électrique de polymères conjugués sous dopage.

Par ailleurs, leurs bonnes propriétés mécaniques et une forte résistance aux acides et aux bases leur ouvrent divers domaines d'applications:

- dans les capteurs : ces polymères peuvent servir à immobiliser des molécules biologiques[26,27,28,29], ils peuvent détecter la présence de certains ions $K^{+}$[30],$Ag^{+}$[31], pHmétrie[32], de molécules comme le méthanol[33] ou d'autres liquides ou vapeurs organiques[34],[35], de gaz[36]…

- dans la protection anticorrosion[37,38,39,40,41,42,43,44].

- dans des dispositifs électrochromes car certains polymères conducteurs changent de couleur en fonction de leur état d'oxydation. Ces matériaux sont réalisés à partir de 3 familles de molécules dérivées du pyrrole[45,46], du thiophène[47,48,49,50,51] du furane[52,53] et de l'aniline[54,55].

- dans des dispositifs électroluminescents[56,57,58,59].

- en catalyse[60,61].

- dans le domaine du stockage de l'énergie qui sera développé dans ce chapitre.

## 1.3. Généralité sur le dopage

Ces polymères sont isolants à l'état neutre mais ils peuvent être dopés par l'ajout d'un réactif chimique qui oxyde (ou réduit) le système le rendant ainsi conducteur de type p (de type n), par extraction (injection) d'électrons hors de (dans) la chaîne carbonée. Ce processus est appelé dopage par analogie à la terminologie utilisée pour les semi-conducteurs inorganiques. Les premiers résultats significatifs liés au phénomène de dopage datent de 1974 ; ils concernent la mise en évidence d'une augmentation de la conductivité de films de polyacétylène de plusieurs ordres de grandeur lorsqu'ils sont mis en réaction avec des acides ou des bases de Lewis[62,63,64].

Les dopages n et p peuvent être respectivement illustrés comme suit :

Dopage n $\quad Pol + yC = Pol^{y^-}, yC^+$

Dopage p $\quad Pol + yA = Pol^{y+}, yA^-$

Où C et A (cation, anion) représentent le réactif chimique qui dope le polymère.

Le taux maximal de dopage, c'est-à-dire le nombre de charges introduites par unité monomère sera contrôlé par le potentiel d'oxydoréduction du polymère et par celui du dopant ainsi que par les facteurs stériques qui peuvent limiter l'insertion des ions dans la matrice polymérique.

Une des caractéristiques importantes de ces matériaux est qu'ils n'ont pas un potentiel d'oxydoréduction unique. Leur potentiel varie de façon continue au cours de la réaction de dopage.

# 1.4. Synthèse

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par voie électrochimique[65],[66] et chimique suivant les applications du matériau. La première méthode est intéressante pour l'obtention de films de bonne qualité. Dans cette étude nous développerons la voie chimique puisque notre souci majeur est de créer une coque de polymère autour d'une nanoparticule d'oxyde.

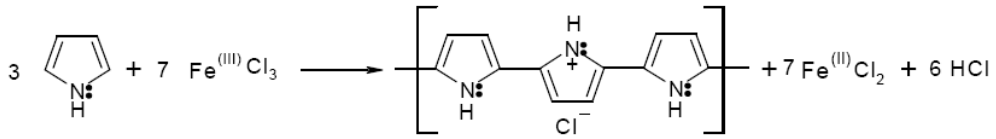
Les réactions de polymérisation en voie chimique se divisent en 2 catégories : la polymérisation par addition et la polymérisation par condensation. Hormis le cas du polyacétylène, la majeure partie des polymères conducteurs est synthétisée par condensation, c'est-à-dire que la polymérisation s'accompagne du départ de molécules de faible poids moléculaire. La polymérisation par voie oxydante est la plus utilisée pour la synthèse de ces matériaux car elle permet à la fois d'initier la polymérisation et de doper le polymère.

## 1.4.1. Synthèse du polypyrrole (PPy)

Le polypyrrole est un des polymères conducteurs, à l'état dopé, dont les propriétés électriques sont les plus stables en présence d'air. Il présente toutefois une vulnérabilité à l'atmosphère lorsqu'il est à l'état neutre.

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire.[67] Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants possibles : eau, benzène, éthanol[68,69], acide sulfonique [70]…) en y ajoutant un agent oxydant ($FeCl_3$[69,71], persulfate d'ammonium[70], $Cu^{2+}$, $AlCl_3$, $Ag^{2+}$…).

Dans un milieu suffisamment oxydant, le pyrrole polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion.




La conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques est liée à la présence d'un grand nombre d'électrons π conjugués permettant une délocalisation des fonctions d'onde correspondantes et donc la mobilité de porteurs de charges. Ceux-ci, de type polaron et/ou bipolaron sont présents en nombre beaucoup plus important que dans le cas des semi-

conducteurs ; ils portent des charges positives compensées par des anions, appelés dopants (ou contre ions), insérés dans le polymère. La valeur du taux de dopage varie en fonction de la nature de l'agent oxydant, des concentrations en réactifs et de la nature du solvant.

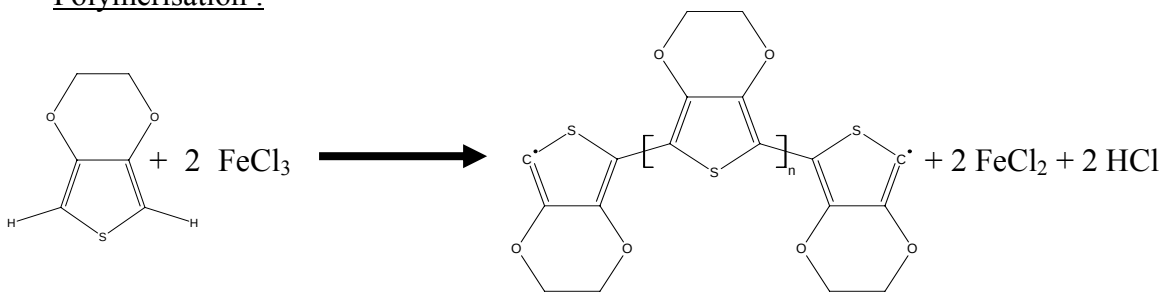
### 1.4.2. Synthèse du PEDOT (poly (3,4-éthylènedioxythiophène))

Le PEDOT est l'un des polymères les plus prometteurs[72] du fait de son excellente conductivité. Il est très stable, son potentiel d'oxydation étant élevé il est peu dégradé par l'$O_2$.

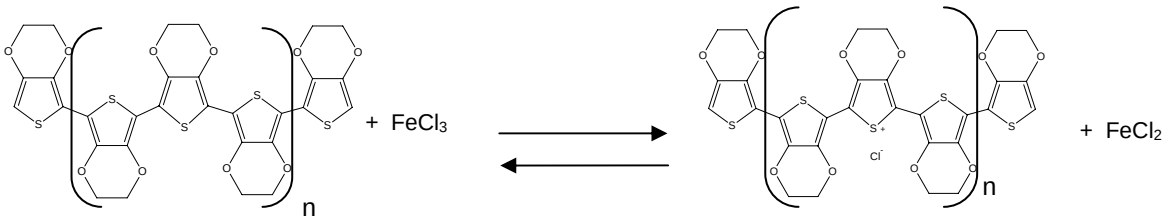
La plupart des méthodes de synthèse du PEDOT sont semblables à celles du polypyrrole[73,74,75].

Le processus de polymérisation qui s'effectue en 2 étapes, et qui est applicable au polypyrrole, est décrit ci-dessous :

Polymérisation :




Dopage/Dédopage :



## 1.5. Applications en tant que matériaux d'électrode positive

Les études sur les propriétés électrochimiques des polymères conducteurs vis-à-vis du lithium portent majoritairement sur des films déposés électrochimiquement. Parmi tous les polymères conducteurs existants, le polypyrrole, le polythiophène et la polyaniline ont été plus particulièrement étudiés du fait de leur forte électroactivité, de leur bonne réversibilité et de leur stabilité. L'utilisation de polymères conducteurs est également intéressante pour des applications dans des dispositifs flexibles. Ces polymères ont cependant un potentiel qui diminue notablement au fur et à mesure de la réduction, ce qui peut limiter les applications pour des batteries dans lesquels les matériaux présentent plutôt des pseudo paliers lors de la décharge ce qui permet d'avoir une différence de potentiel quasi fixe lors de la décharge de la batterie.

### 1.5.1. Le polypyrrole

Comme nous l'avons vu précédemment le taux de dopage, donc les propriétés électrochimiques du matériau, est dépendant de la méthode de synthèse employée. Panero et al. ont mesuré une énergie spécifique de 151 Wh/kg dans une cellule Li/$LiClO_4$-PC/Ppy avec un film de polypyrrole de 1 µm d'épaisseur et un taux de dopage de y = 0,24[76]. Une énergie spécifique plus importante (390 Wh/kg) a été reportée pour le même type de cellule après optimisation des conditions de synthèse[77]. Les diverses études ont montré que le dépôt dans l'acétonitrile et l'eau donnait les meilleurs résultats[78] et que, dans certains cas, les capacités spécifiques étaient inversement proportionnelles à l'épaisseur des films[79].

### 1.5.2. Les polythiophènes

Du polythiophène avec un taux de dopage de l'ordre de y = 0,16 a montré une capacité de 52 mAh/g[80,81]. D'autres études ont été menées sur des polythiophènes substitués tels que le poly3-méthyl-thiophène qui présente une capacité de l'ordre de 100 mAh/g pour un taux de dopage de y = 0,38[82].

### 1.5.3. La polyaniline (PAn)

Plusieurs études[83,84,85] ont porté sur la polyaniline et il a été montré que les capacités spécifiques étaient très dépendantes du type d'électrolyte. La capacité est de l'ordre de 100 mAh/g dans $LiClO_4$/PC.

# 2. Les nanohybrides

## 2.1. Généralités

Les nanoparticules sont aujourd'hui de plus en plus étudiées par des chercheurs travaillant dans différentes disciplines. Le terme nanoparticule peut représenter des objets de taille très variable. Nous avons choisi de l'utiliser pour désigner des particules élémentaires de taille inférieure à 10 nm.

Les nanohybrides forment une classe de matériaux constitués d'une partie inorganique et d'une partie organique et dont la connexion entre les constituants se fait à l'échelle nanométrique.[86] Plusieurs structures peuvent alors être envisagées suivant les taux des constituants. On aura, par exemple, une dispersion de nanoparticules dans une matrice si l'un des constituants est très dilué. Pour des mélanges équimolaires, deux cas se présentent : l'intercalation de molécules ou macromolécules entre les feuillets d'un matériau lamellaire et l'encapsulation de nanoparticules dans une couche donnant lieu à une structure cœur-écorce (Figure 1.3).

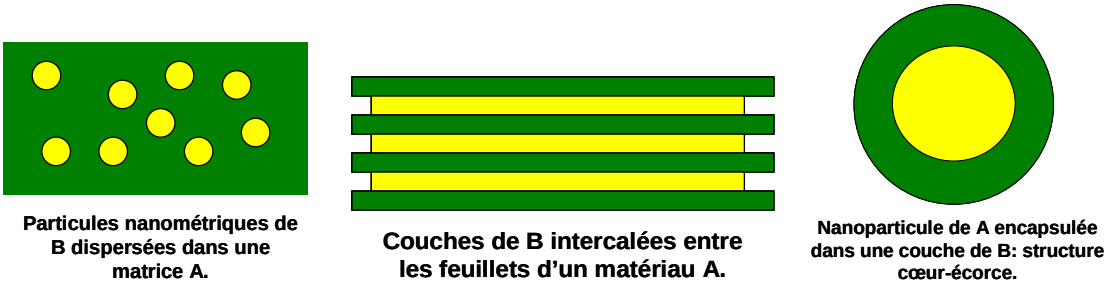



**Figure 1.3. :** Différentes structures pouvant être qualifiées de nanohybrides.

La majeure partie[87] des études réalisées sur les nanohybrides porte sur des polymères conventionnels. Les polymères sont, par exemple, solubilisés ou fondus et mélangés par la suite aux matériaux inorganiques ce qui permet un contact intime des deux

constituants[88,89,90,91]. Une matrice est généralement obtenue par cette voie de synthèse. La polymérisation de monomères dans une solution contenant des nanoparticules dispersées peut permettre, quant à elle, d'obtenir la structure cœur-écorce[92,93,94].

Nous nous intéresserons plus particulièrement dans ce chapitre aux nanohybrides de type particules inorganiques / polymères conducteurs et plus spécifiquement aux voies de synthèse permettant l'obtention d'une structure cœur-écorce. Les méthodes de synthèse avec les polymères conducteurs sont délicates car ils sont infusibles et insolubles dans la plupart des cas.

Il est important de noter que ce type de nanohybride peut également être synthétisé par voie électrochimique, mais cette méthode mène à des matrices et nous ne nous intéresserons donc pas à cette méthode de synthèse[86] car elle n'est pas adaptée à notre étude.

Ces nanohybrides trouvent diverses applications, par exemple dans le domaine biomédical avec le polypyrrole[95,96,97] car ce dernier présente une forte affinité avec des molécules biologiques telles que l'ADN. Les propriétés catalytiques de métaux tels que le Pt et Au peuvent être améliorées lorsqu'ils sont impliqués dans un hybride avec un polymère conducteur[98,99,100,101]. Ces dernières années, de nombreux groupes de recherche sont également intéressés aux propriétés photovoltaïques[102,103,104].

De nouvelles propriétés, dues aux diverses interactions possibles entre les constituants, peuvent également apparaître et on parlera alors d'effet de synergie.

Le Tableau 1.1 reprend quelques exemples de nanohybrides inorganiques/organiques de type cœur/écorce à base de polymères conducteurs obtenus par voie chimique. Ces nanohybrides sont sous forme de films ou de structure cœur-écorce.

| écorce organique | coeur inorganique | Caractérisations/applications | références |
|---|---|---|---|
| PPy et PAn | $SiO_2$ (1 µm, 35 nm, 20 nm) $SnO_2$-Sb (10 nm) $SiO_2$ (40-300 nm long) | Particules montrant une morphologie en framboise sous forme colloïdale stable. | 105,106,107,108,109, 110,111,112,113,114, 115,116,117,118 |
| PEDOT, PPy, PMEH-PPV, PTh | Bleu de Prusse, Si, CdSe | Applications électrochromes, photovoltaïques | 102,103,104,119,120, 121,122,123 |
| PPy et PAn | $CeO_2$ (0,52 µm), CuO (1,6 µm), $Fe_2O_3$, NiO (3,8 µm), $SiO_2$ (0,46 µm) | Nanocomposites en solution colloïdale stable avec une faible conductivité électrique obtenue sans initiateur de polymérisation. | 124,125,126,127 |
| PPy et PAn | $BaSO_4$ (20 nm), Au (7-9 nm) recouvert de $Al_2O_3$ | Formation in situ du nanocomposite dans une microémulsion ou à l'intérieur de la membrane de $Al_2O_3$. | 128,129,130,131 |
| PPy, Pan, NVC et PPV | $ZrO_2$ (20-30 nm), $Fe_2O_3$ (25-50 nm), $SiO_2$, n-$TiO_2$ (10 nm), $Al_2O_3$ (35-50 nm), MgO (2-4 µm), CB | Nanocomposites de taille assez importante et une faible stabilité colloïdale mais montrant des propriétés thermiques et électriques améliorées et des nouvelles propriétés de transport. | 132,133,134,135,136, 137,138 |
| PPy, PAOABSA, PTh | $SiO_2$@$Fe_2O_3$ (5-30 nm), $Fe_xO_y$ (14 nm), $Fe_2O_3$ (15-50 nm), $Fe_2O_3$ (85 nm) ZnO, Ni | Nanocomposites avec une susceptibilité magnétique améliorée. | 139,140,141,142,143, 144,145,146,147,148, 149 |
| PPy et PAn | $BaTiO_3$ (1 µm), $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $MnO_2$ $V_2O_5$, *â*-$MnO_2$, $PMo_{12}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, CB, $Fe_2O_3$ (4-40 nm) | Nanocomposites avec des propriétés de stockage de charge et diélectrique améliorées. | 150,151,152,153,154, 155,156,157, |
| PPy, PAn, PTh, PEDOT | Pt (4 nm), $PtO_2$, Pt, Cu, Pd, $SiO_2$ (20 nm), Au | Matériaux présentant des propriétés catalytiques intéressantes. | 98,99,100,101,158, 159,160,161,162,163, 164 |
| PPy et PAn | $SiO_2$, CdS | Nanocomposites intéressants pour des applications biomédicales. | 95,96,97,165,166,167 ,168,169,170,171,172 |

**Tableau 1.1. :** Nanohybrides inorganiques/organiques à base de polymères conducteurs obtenus par voie chimique. (PTh : polythiophène, PAOABSA : poly(aniline-*co*-*o*-acide aminobenzènesulfonique), NVC : vinylkarbazole, PMEH-PPV : poly[o(p)-phénylènevinylène-alt-2-méthoxy-5-(2-éthylhéxyloxy)-p-phénylènevinylène]. Tiré de [86] et mis à jour.

## 2.2. Méthodes de synthèse

Les méthodes de synthèse pour déposer une couche de polymère conducteur à la surface des nanoparticules inorganiques sont plus compliquées que les méthodes d'encapsulation traditionnelles du fait de l'insolubilité des polymères conducteurs. La voie de synthèse à partir du polymère est donc rarement utilisée. Elle peut cependant être utilisée, dans de rares cas, en utilisant une grande quantité de surfactant. Wan et al.[144-146] ont ainsi formé un nanohybride en incorporant du $Fe_xO_y$ nanocristallin (14 nm) dans une solution de polyaniline avec du $FeSO_4$ dans du N-méthylpyrrolidone sous atmosphère de $N_2$. D'autres études[147] considèrent également cette méthode de synthèse mais elles mènent cependant souvent à des nanoparticules dispersées dans une matrice de polymère.

### 2.2.1. Méthode classique

La méthode classique de synthèse des nanohybrides cœur-écorce de type particule inorganique-polymère conducteur consiste à polymériser le monomère en présence d'un sol de nanoparticules inorganiques en utilisant un agent oxydant soluble.

Les travaux ont tout d'abord porté sur le maintien de la stabilité colloïdale lors de la synthèse afin d'éviter l'agglomération du matériau, ce qui est fondamental pour l'obtention de la structure désirée. Armes et al.[105] ont ainsi réussi à encapsuler des particules de $SiO_2$ d'environ 1 µm dans du polypyrrole et de la polyaniline en suivant une méthode consistant à ajouter les monomères à la solution colloïdale de particules et à ajouter l'agent oxydant par la suite. Les pourcentages massiques étaient respectivement de 5,73 et 3,73 % en polypyrrole et polyaniline. Une faible concentration en monomère et en agent oxydant fut nécessaire pour obtenir un hybride avec une structure cœur-écorce et une stabilité colloïdale satisfaisante. Cette technique diminue la vitesse et le degré de polymérisation mais permet d'initier une polymérisation en surface des particules plutôt qu'en masse.

La silice a souvent été utilisée du fait de sa bonne stabilité colloïdale, Maedes et Armes[111,112] ont par la suite essayé de diversifier le matériau de cœur et ont réussi à obtenir des solutions colloïdales de nanohybrides avec $SnO_2$ mais ils ont échoué avec $TiO_2$, $Sb_2O_3$, $ZrO_2$ et $Y_2O_3$ sans évoquer de raisons particulières à cet échec.

La stabilité du nanohybride peut également être améliorée en utilisant des monomères substitués par des groupements améliorant la solubilité. Des nanoparticules de $Fe_2O_3$ ont été encapsulées en polymérisant du pyrrole-N-propylsulfonate avec du $FeCl_3$[143]. McCarthy et al.[169] ont copolymérisé autour de particules de $SiO_2$ du pyrrole et de l'acide acétique-3-pyrrole en utilisant du $H_2O_2$ comme oxydant. La stabilité colloïdale du nanohybride obtenu est améliorée par la présence de groupements COOH en surface. Dans la même optique, Goller et al.[170] ont réalisé le même type d'étude en copolymérisant du pyrrole et du 1-(3-aminopropylpyrrole) avec du $FeCl_3$.

Une variante de cette technique a été introduite par Matijevic et al.[124] qui n'utilisent pas d'agent oxydant mais les propriétés catalytiques de $CeO_2$, $Fe_2O_3$ et de $SiO_2@Fe_2O_3$. Ils ont trouvé que, pour initier la polymérisation, les particules de $Fe_2O_3$ et de $SiO_2@Fe_2O_3$ devaient être activées par un traitement avec HCl tandis que les particules de $CeO_2$ ne nécessitaient pas de traitement particulier, le pouvoir oxydant de ces dernières étant suffisamment fort pour initier la polymérisation.

Des structures cœur-écorce M-polypyrrole (M = Pt et Au) ont récemment été obtenues par sonochimie. Dans leur étude[164], les auteurs partent d'une solution de précurseur contenant du $HAuCl_4$ ou du $H_2PtCl_6{\cdot}6H_2O$ avec du pyrrole et un surfactant (dodécylsulfate de sodium). Le cœur inorganique et la coque polymérique sont respectivement formés en réduisant puis oxydant la solution à l'aide d'ultrasons.

### 2.2.2. Microémulsion

La technique dite de 'microémulsion' est moins classique que la précédente mais elle conduit également à des nanohybrides de structure cœur-écorce. Ainsi, deux microémulsions formées en stabilisant dans de l'oligo oxyde d'éthylène de l'aniline avec du $BaCl_2$ et du $(NH_4)_2S_2O_8$ dans du $H_2SO_4$ ont donné, après mélange, des nanoparticules de $BaSO_4$ (20 nm) enrobées de polyaniline[128]. Des nanoparticules d'or enrobées de polypyrrole[129,130] ont été obtenues dans les cavités d'un copolymère à bloc. Du pyrrole a été introduit dans les cavités du polystyrène-block-poly(2-vinylpyridine) dans du toluène et la polymérisation initiée par ajout de $HAuCl_4$[129].

### 2.2.3. Modification de surface

Même si la méthode de synthèse classique décrite ci-dessus est facile à mettre en œuvre, elle mène cependant souvent à des composites dans lesquels la quantité de polymère en surface est faible.[95,100,105,115] C'est pourquoi, le groupe de Perruchot[96,101] a envisagé d'utiliser la chimie des alkoxysilanes pour fonctionnaliser la surface des particules de $SiO_2$ afin d'améliorer l'adhésion du polymère en surface[97,98]. Ils ont tout d'abord modifié la surface des particules en y greffant l'aminopropyltriméthoxysilane et ont ainsi obtenu des particules avec des groupements $NH_2$ en surface. Le nanohybride a ensuite été obtenu en ajoutant du pyrrole et l'agent oxydant dans les proportions adéquates.

# 3. Insertion du lithium dans les nanomatériaux

## 3.1. Généralités

Les batteries au lithium, et plus particulièrement les batteries 'lithium-ion', sont des dispositifs de stockage d'énergie très importants du fait de leur haut potentiel (3,6 V), de leur importante puissance (150 $W.h.kg^{-1}$) et de leur grande durée de vie (> 1000 cycles). Ces propriétés sont supérieures à celles des autres dispositifs de stockage d'énergie conventionnels tels que les batteries au plomb[173], Ni-Cd, Ni-MH[174] ou encore Ag-Zn.[175] L'importance des dispositifs au lithium augmente constamment du fait de la demande pour les téléphones portables, appareils photos, ordinateurs portables[176] et, plus récemment, pour les véhicules électriques. Ainsi pas moins de 217 revues ont été trouvées dans Scifinder entre 2000 et 2006 en introduisant les mots clés « Li batteries ».

Ces batteries sont constituées d'une anode et d'une cathode séparées par un électrolyte, isolant électronique, et conducteur des ions lithium. La décharge, ou la charge, de la batterie consiste en la migration des ions lithium de l'anode vers la cathode, ou inversement, en traversant l'électrolyte tandis que les électrons transitent par un circuit extérieur en allant de l'anode vers la cathode ou inversement.

Le lithium métallique a une capacité spécifique élevée mais n'est employé que dans les batteries 'lithium-polymère' à base de PEO, du fait des problèmes de sécurité dus à sa forte réactivité[25]. Les matériaux d'anode les plus utilisés aujourd'hui sont à base de graphite[177,178], et les batteries correspondantes sont dites 'lithium-ion'. Les scientifiques ont, depuis quelques années, également commencé à utiliser des nanomatériaux à base d'oxydes comme matériau d'anode. [179,180]

Les matériaux de cathode peuvent être classés en plusieurs familles en fonction de leur structure. Nous distinguerons notamment les matériaux lamellaires $LiMO_2$ ($LiMnO_2$, $LiCoO_2$ et $LiNiO_2$), les spinelles à base d'oxydes de lithium et de manganèse $LiMn_2O_4$ et les structures olivine $LiMPO_4$ avec plus particulièrement $LiFePO_4$.[181,182]. Des efforts ont été menés pour diminuer le coût et palier la toxicité de $LiCoO_2$ en substituant le cobalt par d'autres éléments tels que Ni, Cr, Al, et Mn[183],[184]. Les composés de type $LiNi_xCo_yO_2$ sont prometteurs mais ne peuvent cependant pas atteindre les propriétés de $LiCoO_2$[185]. Il en est de même des composés de type $LiMnO_2$, moins toxiques cependant que $LiCoO_2$. Enfin $LiFePO_4$ est très intéressant du fait de son faible coût et de sa non toxicité mais il montre une faible conductivité électrique et une faible diffusion des ions lithium[186]. Nous reviendrons sur ce dernier matériau par la suite.

## 3.2. Avantages des nanomatériaux.

Les matériaux cités précédemment sont microcristallins et des groupes de recherche de plus en plus nombreux s'intéressent aujourd'hui aux nanomatériaux en raison de leur importance technologique croissante[180,187,188]. C'est ainsi, par exemple, que, en février 2005, Sony a commercialisé la première batterie avec une anode à base d'étain amorphe finement divisé et mélangé à l'échelle nanométrique avec d'autres composés tels que le carbone ou le cobalt[189]. En mars 2005, Toshiba a annoncé une avancée avec une batterie basée sur les nanotechnologies qui peut être rechargée à 80 % en quelques minutes[190] soit 10 fois plus rapidement environ que les batteries conventionnelles.

Un des intérêts majeurs des nanomatériaux vis-à-vis de l'insertion du lithium est que la longueur de diffusion du lithium est généralement réduite. Par ailleurs, de par leur taille les nanomatériaux peuvent présenter également une importante surface de contact avec l'électrolyte ou le collecteur de courant. De plus, la surface joue un rôle dans le stockage des

ions lithium en faisant intervenir les défauts structuraux qui lui sont inhérents[191]. Il s'ensuit que, lorsque la taille des particules constituant le matériau d'électrode passe à l'échelle nanométrique, les performances électrochimiques, notamment la puissance spécifique, s'en trouvent souvent améliorées[192]. C'est ainsi, par exemple, que $SnMn_3C$, de structure pérovskite, est normalement inactif[193] vis-à-vis du lithium mais ce matériau à l'échelle nanométrique délivre une capacité réversible de 150 mAh/g[194]. Il a été montré que les joints de grains agissent comme un 'canal' facilitant l'insertion des ions $Li^+$ à l'intérieur des nanoparticules. Ortiz et al. ont caractérisé l'insertion du lithium dans des nanotubes de carbone par RMN du lithium[195]. Ils ont mis en évidence la présence de 2 sortes de lithium : des lithiums purement ioniques localisés à la surface des particules et des lithiums avec un caractère moins ionique insérés dans le matériau.

Par soucis de clarté nous présenterons ci-dessous séparément les principaux nanomatériaux d'électrode (autres que ceux que nous venons de citer), utilisés comme matériaux d'anode, d'une part, et comme matériau de cathode, d'autre part.

## 3.3. Nanomatériaux utilisés comme matériaux d'anode

### 3.3.1. Les nanotubes de carbone

La découverte des nanotubes simples et multiples parois a ouvert le champ à de nombreuses applications dont l'utilisation en tant que matériaux d'anode.[180,196]

Goa et al. ont montré que des nanotubes simple paroi pouvaient avoir une grande capacité spécifique réversible entre 450 et 650 mAh/g qui peut être élevée à 1000 mAh/g quand ces nanotubes sont broyés dans un moulin à billes[197]. Selon nous, cette augmentation de capacité est liée à l'accroissement des défauts structuraux précédemment évoqués, et résultant ici du broyage, qui favorisent l'insertion des ions lithium. Frackowiack et al. ont reporté que des nanotubes de carbone à parois multiples avaient une capacité de 100 à 400 mAh/g dépendant du mode de synthèse[198].

La littérature reporte aussi des composites contenant des nanotubes de carbone. Des composés à base d'Ag-Fe-Sn mélangés avec des nanotubes ont montré une capacité de 420 mAh/g après 300 cycles[199]. Chen et al. ont montré que le composite à base de $SnSb_2$ et de

nanotubes de carbone avait une meilleure capacité que les nanotubes seuls et une meilleure cyclabilité que $SnSb_2$[200]. Dans tous les cas, l'amélioration des propriétés est due à la bonne dispersion des alliages dans la matrice de carbone.

### 3.3.2. Les autres nanotubes

Des nanotubes de $WS_2$, obtenus en frittant du $WS_3$ amorphe à haute température sous flux de $H_2$, ont montré des propriétés électrochimiques différentes de celles de $WS_3$ et une cyclabilité améliorée[201]. Goa et al. ont préparé des nanotubes de $TiO_2$ par synthèse hydrothermale en partant de $TiO_2$ rutile. Les nanotubes, de structure anatase, ont une capacité spécifique de 120 mAh/g après 100 cycles[202]. Des nanotubes de $NiO_x$, synthétisés par voie chimique en utilisant un masque d'oxyde d'aluminium poreux, ont une capacité spécifique de 300 mAh/g[203].

### 3.3.3. Nanocomposites et nanostructures à base d'alliages intermétalliques

Les alliages à base de lithium sont des matériaux d'anode prometteurs du fait de leur grande capacité de stockage. De nombreux métaux forment réversiblement avec le lithium des alliages mais le problème principal est que l'insertion du lithium s'accompagne d'une importante expansion volumique du matériau ce qui provoque une détérioration de ce dernier. Une solution consiste à utiliser des nanomatériaux afin de limiter les phénomènes de craquelures. Des nanostructures peuvent également être envisagées comme les alliages intermétalliques de type MM', où M est un élément inactif (Fe, Co, Ni, et Cu) et M' est un élément actif (B, Mg, Si, As, Al, Sn, Sb et Pb). Plus explicitement, l'élément M' forme un alliage $Li_xM'$ dans une matrice composée de M qui va servir à atténuer l'expansion volumique du matériau. Certains composés montrent une forte capacité lors des premiers cycles, 800 mAh/g pour $FeSn_2$[204] et 610 mAh/g pour $Cu_6Sn_5$[205], qui diminue cependant rapidement par la suite.

Des nanocomposites ont également été étudiés ; ainsi un matériau synthétisé en mélangeant du Si nanocristallin avec du noir de carbone a une capacité supérieure à 1000 mAh/g[206,207].

### 3.3.4. Les poudres nanocristallines à base d'oxydes

Les poudres à base d'oxydes nanocristallins peuvent offrir une capacité de stockage de l'ordre de 700 mAh/g [208,209,210,211,212].

A titre d'exemple, les poudres de $SnO_2$[211] (20-50 nm), synthétisées en utilisant une technique de micelle inverse, ont montré une capacité de 630 mAh/g après plusieurs cycles. Nous pouvons également citer les nanoparticules de $Co_3O_4$, obtenues par dépôt chimique, pour lesquelles une capacité de 780 mAh/g au 1er cycle a été mesurée[212]. Dans les deux cas, la composition du matériau d'origine n'est pas conservée après cyclage.

## 3.4. Les nanomatériaux utilisés en tant que matériaux de cathode

### 3.4.1. $V_2O_5$, $V_2O_5$/PEDOT et $Cr_{0.11}V_2O_{5.16}$

Des films de $V_2O_5$, synthétisés par CVD, dont la taille des cristallites est de 65 nm ont montré une capacité spécifique supérieure à 300 mAh/g, lorsqu'il est cyclé entre 3,8 et 2V vs. Li[213]. Le même matériau avec une taille de cristallite de 95 nm a donné une capacité de 250 mAh/g ce qui souligne, ici encore, l'intérêt de la réduction de taille. Des nanofilaments de $V_2O_5$ ont également montré des résultats intéressants[214].

Chai-Won Kwon, qui a réalisé sa thèse dans le groupe Matériaux Hybrides de l'ICMCB de 1999 à 2002, a réussi à intercaler du PEDOT entre les feuillets de $V_2O_5$[215,216]. Dans cette étude, le matériau hybride est synthétisé par polymérisation directe, les vanadiums de $V_2O_5$ sont suffisamment oxydants pour pouvoir oxyder l'EDOT et ainsi initier la polymérisation de l'EDOT. La capacité spécifique réversible de ce nanohybride, cyclé entre 3.8V et 2V vs. Li, est de 340 mAh/g et est supérieure aux 250 mAh/g du $V_2O_5$ utilisé pour la préparation de l'hybride. Cette augmentation de capacité est attribuée à une meilleure conductivité électronique et ionique dans le matériau ainsi qu'à la disparition des transitions de phase dans $V_2O_5$ qui sont normalement la cause d'une perte de capacité au cours du cyclage, la disparition des transitions de phase étant liée au désordre structural dans le nanohybride. Les électrodes à base de $Cr_{0.11}V_2O_{5.16}$ ont été obtenues par voie sol-gel.[217] Les auteurs ont également montré que la présence du Cr stabilise la phase ω sur un large domaine

de composition $Li_xCr_{0.11}V_2O_{5.16}$ avec $0.4 \leq x \leq 3.2$.[218] Ces valeurs correspondent à une capacité spécifique réversible d 350mAh/g obtenue dans le domaine de potentiel : 3,8-1,5 V vs. Li, lorsque l'électrode est cyclée à C/20

### 3.4.2. $LiFePO_4$ et $LiFePO_4$/C

Le matériau massif $LiFePO_4$ a des propriétés électrochimiques limitées par une faible conductivité électronique et par une faible diffusion du lithium.[219] Réduire la taille des particules peut donc être très intéressant pour diminuer la longueur de diffusion des ions lithium dans le matériau.

Des nanoparticules de $LiFePO_4$, synthétisées par traitement thermique de $LiFePO_4$ amorphe, ont montré une capacité spécifique de 170 mAh/g à C/10[220] ce qui correspond à la capacité théorique.[221]

Des nanocomposites $LiFePO_4$/C formés à partir de nanofilaments de $LiFePO_4$ dans une matrice en carbone ont montré une capacité spécifique de 170 mAh/g à 3C et délivrent 36% de cette capacité à 65C[222].

### 3.4.3. $LiMn_2O_4$ et $LiMnO_2$

Des nanoparticules de $LiMn_2O_4$, synthétisées par voie solide, ont montré une capacité réversible de 120 mAh/g environ lorsqu'ils sont cyclés à 8 mA/g[223], ce qui est légèrement supérieur au $LiMn_2O_4$ commercial (110 mAh/g). Lu et Fey ont également reporté la synthèse de nanoparticules de $LiMn_2O_4$ et ont mesuré une capacité de 115 mAh/g sur les 125 premiers cycles[224].

Des études sur des nanotubes[225] de ce matériau ont montré que le cyclage électrochimique pouvait être effectué à de plus importantes densités de courant.

Il a été montré que sous certaines conditions de synthèse, $LiMnO_2$ forme des nanodomaines lorsqu'il est cyclé, ce qui en améliore la cyclabilité[226].

### 3.4.4. $LiCoO_2$

L'utilisation de nanoparticules (5 nm) de $LiCoO_2$ a permis d'améliorer la vitesse de cyclage du matériau comparé à son homologue microcristallin[227]. Caballero et al. ont reporté

une méthode simple pour synthétiser des nanoparticules de $LiCoO_2$ en utilisant une technique dans laquelle des oxalates nanocristallins sont décomposés thermiquement. Une capacité de 140 mAh/g a été mesurée[228].

### 3.4.6. Oxydes de fer

Du fait de leur non toxicité, les oxydes de fer ont également été étudiés. Ils ont cependant un potentiel trop faible pour être utilisés en tant que matériaux de cathode dans des dispositifs de forte puissance. Komaba et al. puis Larcher et al. ont étudié l'insertion du lithium dans la structure $\alpha$-$Fe_2O_3$[229,230,231]. Dans le composé microcristallin, l'insertion du lithium provoque rapidement une transition de phase de la structure hexagonale vers une structure cubique désordonnée ($Li_2Fe_2O_3$). Le composé nanocristallin se comporte différemment, l'insertion est réversible et topotactique et on peut insérer jusqu'à 1 Li dans la structure $\alpha$-$Fe_2O_3$ sans observer de changement de structure. Ceci est dû au fait que la maille accepte une expansion, de l'ordre de 1 %, plus facilement que dans le composé microcristallin. Le même type d'étude a également été mené par Jain et al.[232] Une observation a également été réalisée par Kanzaki et al.[233] dans le cas du composé $\gamma$-$Fe_2O_3$ pour lequel une transition de la structure type spinelle vers une structure NaCl est observée dans le composé microcristallin alors qu'elle est absente dans le composé nanocristallin (nanoparticules de 7 nm de diamètre). Les auteurs observent une capacité initiale de 220 mAh/g qui diminue rapidement pour atteindre 40 mAh/g au 20ième cycle.

## Références


[1] Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C. K.; Heeger, A.J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, (16), 578.
[2] Chiang, C.K.; Fincher, C.R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S.C.; MacDiarmid, Alan G. *Phys. Rev. Let.* **1977**, 39(17), 1098.
[3] Wise, D.L.; Wnek, G.E.; Trantolo, D.J.; Cooper, T.M.; Gresser, J.D.; *Marcel Dekker, NY.*, **1997**, 167.
[4] Pinto, G.; Maaroufi, A.-K.; *J. Appl. Polym. Science*, **2005**, 96(6), 2011.
[5] Pinto, G.; Maidana, M. B.; *J Appl. Polym. Science*, **2001**, 82(6), 1449.
[6] Roldughin, V. I.; Vysotskii, V. V.; *Progress in Organic Coatings*, **2000**, 39(2-4), 81.
[7] del Rio, C.; Acosta, J. L.; *J. Appl. Polym. Science*, **1996**, 60(3), 399.
[8] Kim, Y.-T.; Kim, W.-S.; Rhee, H.-W.; Song, M.-K; *Mol. Crystals and Liquid Crystals*, **2006**, 445, 193.
[9] Lima Pacheco, Ana P.; Araujo, Elmo S.; de Azevedo, Walter M.; *Materials Characterization,* **2003**, 50(2/3), 245.
[10] Seymour, R.B.; (éd.) *Conductive Polymers. Plenum Press : New York*, **1981**, 23-47.
[11] Grunlan, J.C.; Ma, Y.; Grunlan, M.A.; Gerberich, W.W.; Francis, L.F., *Polymer*, **2001**, 42, 6913.
[12] Grunlan, J.C.; Gerberich, W.W.; Francis, L.F., *Polym. Eng. Sci.*, **2001**, 41, 1947.
[13] Malette, J.G., Quej, L.M.; Marquez, A.; Manero, O.; *J. Appl. Polym. Sci.,* **2001**, 81, 582.
[14] Wu, G.; Zhang, C.; Miura, T.; Asai, S.; Sumita, N.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 80, 1063.
[15] Chen, G.H.; Wu, D.J.; Weng, W.G.; Yan, W.L.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 82, 2506.
[16] Damasceni, A.; Dei, L.; Guasti, F.; *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2001**, 66, 223.
[17] Bhat, N.V.; Gadre, A.P.; Bambole, V.A.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 80, 2511.
[18] Seagal, E.; Haba, Y.; Narkis, M.; Siegmann, A.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 79, 760.
[19] Tan, L.S.; Simko, S.R.; Bai, S.J.; Vaia, R.A.; Taylor, B.E.; Houtz, M.D.; Alexaxander Jr, M.D.; Spry, R.J.; *J. Polym. Sci. B*, **2001**, 39, 2539.
[20] Jousseaume, V.; Bonnet, A.; Morsali, M.; Cattin, L.; *Eur. Phys. J.*, **1999**, AP-6, 7.
[21] Scrosati, B.; *Polymer International*, **1998**, 47(1), 50
[22] Gray, F.; Armand, M.; *New Trends in Electrochemical Technology*, **2000**, 351.
[23] Kurian, Mary; Galvin, Mary E.; Trapa, Patrick E.; Sadoway, Donald R.; Mayes, Anne M. *Electrochim. Acta*, **2005**, 50(10), 2125.
[24] Ogata, N.; *Functional Monomers and Polymers (2nd Edition)*, **1997**, 387.
[25] Armand, M.,B.; Duclot, M.J.; Rigaud, P.; *Solid State Ionics*, **1981,** 429.
[26] Ramanavicius, A.; Ramanaviciene, A.; Malinauskas, A.; *Electrochim. Acta*, **2006**, 51(27), 6025.
[27] Nien, P.-C.; Tung, T.-S.; Ho, K.-C.; *Electroanalysis,* **2006**, 18(13-14), 1408
[28] Entezami, A. A.; Massoumi, B.; *Current Trends in Polymer Science*, **2004**, 9, 81.
[29] Peng, H.; Soeller, C.; Cannell, M. B.; Bowmaker, G. A.; Cooney, R. P.; Travas-Sejdic, J., *Biosensors & Bioelectronics,* **2006**, 21(9), 1727.
[30] Pawlowski, P.; Michalska, A.; Maksymiuk, K.; *Electroanalysis*, **2006**, 18(13-14), 1339.
[31] Ousavi, Z.; Bobacka, J.; Lewenstam, A.; Ivaska, A.; *J. Electroanal. Chem.*, **2006**, 593(1-2), 219.
[32] Malkaj, P.; Dalas, E.; Vitoratos, E.; Sakkopoulos, S.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 101(3), 1853.
[33] Liang, S.-H.; Liu, C.-C.; Tsai, C.-H..; *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, 153(7), H138.
[34] Miller, L.L. ; Bankers, J.S. ; Schmidt, A.J. ; Boyd, D.C. ; *J. Phys. Org. Chem.*, **2000**, 13, 808.

[35] Hwang, B.J.; Yang, J.A.; Lin, C.W.; *J. Electrochem, Soc.*, **1999**, 146, 1231.
[36] Srivastava, A.; Singh, V.; Dhand, C.; Kaur, M.; Singh, T.; Witte, K.; Scherer, U. W.; *Sensors*, **2006**, 6(4), 262.
[37] Wang, S.; Whisenhunt, D. W.; Xiao, J.; Wei, C.; Zheng, Z.; Zhu, Y.; *U.S. Pat. Appl. Publ.*, **2006,** US 2006134339.
[38] Kim, Y.-T.; Kim, W.-S.; Rhee, H.-W.; Song, M.-K..; *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2006**, 445, 193.
[39] Rahman, S. U.; Abul-Hamayel, M. A.; Aleem, B. J. Abdul.; *Surface and Coatings Techn.*, **2006**, 200(9), 2948.
[40] Biallozor, S.; Kupniewska, A.; *Syn. Met.*, **2005**, 155(3), 443.
[41] Bereket, G.; Huer, E.; Sahin, Y.; *Prog. in Org. Coat.*, **2005**, 54(1), 63.
[42] Calvo, E. J.; Bossi, M. L.; Bronstein, L. A.; Barbero, C. A.; Trevani, L. N.; Perez, T. E.; Castro, P.; *U.S. Pat. Appl. Publ*, **2005,** US 2005176592.
[43] Ocampo, C.; Armelin, E.; Liesa, F.; Aleman, C.; Ramis, X.; Iribarren, J. I.; *Prog. in Org. Coat.,* **2005**, 53(3), 217.
[44] Nguyen, T. Dung; Nguyen, T. Anh; Pham, M. C.; Piro, B.; Normand, B.; Takenouti, H., *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 572(2), 225.
[45] Tarkuc, S.; Sahmetlioglu, E.; Tanyeli, C.; Akhmedov, I. M.; Toppare, L.; *Electrochim. Acta*, **2006**, 51(25), 5412.
[46] Walczak, Ryan M.; Reynolds, John R.; *Adv. Mat.*, **2006**, 18(9), 1121.
[47] Eisley, S.; Dubois, C. J. Jr.; Hsu, C.-H.; Shuey, S. W.; Shen, Y.; Skulason, H.; *PCT Int. Appl.*, **2006,** WO 2006073968.
[48] Mert, O.; Sahin, E.; Ertas, E.; Ozturk, T.; Aydin, E. A.; Toppare, L.; *J. Electroanal. Chem.*,, **2006**, 591(1), 53.
[49] Sacan, L.; Cirpan, A.; Camurlu, P.; Toppare, L.; *Synthetic Metals*, **2006**, 156(2-4), 190.
[50] Goto, H.; Akagi, K.; *Chem. Mater.*, **2006**, 18(2), 255.
[51] Kerman, I.; Toppare, L.; Yilmaz, F.; Yagci, Y.; *J. Macromol. Sc., Pure and Appl. Chem.*, **2005**, A42(4), 509.
[52] Kumar, A.; Buyukmumcu, Z.; Sotzing, G. A.; *Macromol.* **2006**, 39(8), 2723.
[53] Xu, J.; Zhou, W.; Chen, B.; Pu, S.; Wang, J.; Wan, Y.; *J. Polym. Sc., Part A: Polymer Chem.*, **2006**, 44(3), 1125.
[54] Lin, D.-S.; Chou, C.-T.; Chen, Y.-W.; Kuo, K.-T.; Yang, S.-M.; *J. Appl.Polym. Science*, **2006**, 100(5), 4023.
[55] Kim, E.; Kim, Y.; *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2006**, 447, 491.
[56] Huby, N.; optimisation d'OLED à base de dérivés silole par le contrôle des structures moléculaires et supramoléculaires**,** Thèse de l'Université de Bordeaux I, 2006.
[57] Eisley, S.; Dubois, C. J. Jr.; Hsu, C.; Shuey, S. W.; Shen, Y.; Skulason, H.; *PCT Int. Appl.,* **2006**, WO 2006073968.
[58] Lee, T.-W.; Kwon, O.; Kim, M.-G.; Park, S. H.; Chung, J.; Kim, S. Y.; Chung, Y.; Park, J.-Y.; Han, E.; Huh, D. H.; Park, J.-J.; Pu, L.; *Appl. Phys. Let.*, **2005**, 87(23), 231106.
[59] Kim, S.-K.; Lee, J.-H.; Hwang, D.-H.; *Synth. Met.*, **2005**, 152(1-3), 201.
[60] Malinauskas, A.; *Synth. Met.*, **1999**, 107, 75.
[61] Takano, N.; Nakade, A.; *Electrochem.*, **1999**, 67, 463.
[62] Ito, T. ; Shirakawa, H. ; Ikeda, S. ; *J. Polym. Chem.*, **1974**, 12, 11.
[63] Shirakawa, H. ; Louis, E.J. ; MacDiarmid, A.G. ; Chiang, C.K. ; Heeger, A.J. ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578
[64] Clarke, T.C. ; Geiss, R.H. ; Kwak, J.F. ; Street, G.B. ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 489.
[65] Sabouraud, G.; Sadki, S.; Brodie, N.; *Chem.l Soc. Rev.*, **2000**, 29(5), 283-293.

[66] Audebert, P.; Hapiot, P.; *Synth. Met.*,, **1995**, 75(2), 95.
[67] Kazuyoschi, T.; Tokushige, S.; Michio, T. *Synth. Met.*, **1989**,30, 271.
[68] C.W. Kwon, thèse de l'Université Bordeaux 1, **2002**.
[69] Lei, J.; Cai, Z.; Martin, C.R. , *Synth. Met.*, **1992**, 46, 53.
[70] Shen, Y.; Wan, M.; *Synth. Met.*, **1998** ,96 127.
[71] Toshima, N.;Ihata, O.; *Synth. Met.*, **1996**, 79, 165.
[72] Kirchmeyer, S.; Reuter, K., *J. Mat. Chem.y*, **2005**, 15(21), 2077.
[73] Kudoh, Y.; Akami, K.;Matsuya, Y.; *Synth. Met.*, **1998**, 98, 65.
[74] Corrardi, R.; Armes, S.P.; *Synth. Met.*, **1997**, 84, 453.
[75] Choi, J.W.; Han, M. G.; Kim, Y. S.; Oh, G. S.; Im, S. S.; *Synth. Met.*, **2004**, 141, 293.
[76] Panero, S. ; Prosperi, P.; Bonino, F.; Scrosati, B.; *Electrochim. Acta*, **1987**, 32, 1007.
[77] Naegele, D.; Bittihn, R.; *Solid State Ionics*, **1988**, 28-30, 983.
[78] Otero, T.F.; Cantero, I.; *J. Pow. Sour.*, **1999**, 81-82, 828.
[79] Wang, J.; Chen, J.; Wang, C.Y.; Zhou, D.; Too, C.O.; Wallace, G.C.; *Synth. Met.*, **2005**, 153, 117.
[80] Yamamoto, T.; Zama, M.; Hishinuma, M.; Yamamnmoto, A.; *J. Appl. Electrochem.*, **1987**, 17, 607.
[81] Corradini, A.; Masreagostino, M.; Panero, A.; Preosperi, P.; Scrosati, B.; *Synth. Met.*, **1987**, 18, 625.
[82] Nagamoto, T.; Omoto, O.; *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, 135, 2124.
[83] Tanaka, K.; Shichiri, T.; Yamabe, T.; *Synth. Met.*, **1986**, 16, 207.
[84] MacDiarmid, A.G.; Yang, L.S.; Huang, W.S.; Humphrey, B.D.; *Synth. Met.*, **1987**, 18, 393.
[85] Desilvestro, J.; Scheifele, W.; Haas, O.; *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, 139, 2727.
[86] Gangopadhay, R.; De, A.; *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 608.
[87] Special Issue on Nanostructured Materials. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (8), 1569.
[88] Tasi, H.-L.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Kanatzidis,G. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 875.
[89] Nazar, L. F.; Zhang, Z.; Zinkweg, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**,*114*, 6239
[90] Beecroft, L. L.; Ober, C. K. *Chem. Mater.* **1999**, *9*, 1302 and references therein
[91] Cao, G.; Garcia, M. E.; Aleala, M.; Burgess, L. F.; Mallouk, T.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7574.
[92] Gravano, Stefanie M.; Dumas, Randy; Liu, Kai; Patten, Timothy E.; *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry*, **2005**, 43(16), 3675.
[93] Bourlinos, A.B.; Simopoulos, A.; Petridis, D.; *Chem. Mater.,* **2002**, 14, 899.
[94] Mizutani, T.; Arai, K.; Miyamoto, M.; Kimura, Y.; *J.f Appl. Polym. Science*, **2006**, 99(3), 659
[95] Chriswanto, H.; Ge, H.; Wallace, G. G. *Chromatographia* **1993**,37, 423.
[96] Perruchot, C.; Chehimi, M. M.; Delamar, M.; Fievet, F. *Surf. Interface Anal.* **1998**, 26, 689.
[97] Faverolle, F.; Le Bars, O.; Attias, A. J.; Bloch, B. *OrganicCoatings*; Lacaze, P. C., Ed.; Woodbury: New York, **1996**; p. 267.
[98] Faverolle, F.; Le Bars, O.; Attias, A. J.; Bloch, B. *J. Chim. Phys.* **1995**, 92, 943.
[99] Philipse, A. P.; Vrig, A. *Colloid Interface Sci.* **1994**, 165, 519.
[100] Chriswanto, H.; Wallace, G. G. *Chromatographia* **1996**, 42, 191.
[101] Perruchot, C.; Chehimi, M. M.; Mordenti, D.; Briand, M.;Delamar, M. *Surf. Interface Anal.* **1998**, 8, 2185.
[102] Roux, S.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Demoustier-Champagne, S.; Audebert, P.; Sanchez, C. *Adv. Mat.*, **2003**, 15(3), 217
[103] Suh, D.J. ; Park, O. O.; Ahn, T.; Shim, H.-K.; *Opt. Mat.,* **2003**, 21(1-3), 365
[104] Gebeyehu, D.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N.S.; Vangeneugden, D.; Kiebooms, R.; Vanderzande, D.; Kienberger, F.; Schindler, H., *Synth. Met.*, **2002**, 125(3), 279

[105] Armes, S.P.; Gottesfeld, S.; Beery, J.G.; Garzon, F.; Agnew, S.F. *Polymer* **1991**, 32, 2
[106] Gill, M.; Mykytiuk, J.; Armes, S.P.; Edwards, J.L.; Yeats, T.; Moreland, P.; Mollett, C. *J. Chem Soc., Chem Commun.* **1992**,108.
[107] (a) Gill, M.; Armes, S.P.; Fairhurst, D.; Emmett, S.N.; Idzorek,G.; Pigott, T. *Langmuir* **1992**, 8, 2178. (b) Stejskal, J.; Kratochvil,P.; Armes, S.P.; Lascelles, S.F.; Riede, A.; Helmstedt, M.;Prokes, J.; Krivka, I. *Macromolecules* **1996**, 29, 6814.
[108] Terrill, N. J.; Crowley, T.; Gill M.; Armes, S. P. *Langmuir* **1993**, 9, 2093.
[109] Maeda, S.; Armes, S. P. *J. Mater Chem* **1994**, 4, 935.
[110] Maeda, S.; Armes, S. P. *J. Colloid Interface Sci*. **1993**, *159*, 257.
[111] Maeda, S.; Armes, S. P. *Synth. Met*. **1995**, 69, 499.
[112] Maeda, S.; Armes, S. P. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 171.
[113] Flitton, R.; Johal, J.; Maeda S.; Armes, S P. *J. Colloid InterfaceSci* **1995**, 173, 135.
[114] Maeda, S.; Armes, S.P. *Synth. Met*. **1995**, 73, 151.
[115] Perruchot, C.; Chehimi, M.M.; Delamar, M.; Lascelles, S.F.; Armes, S.P. *J. Colloid Interface Sci*. **1997**, 193, 190.
[116] Maeda, S.; Gill, M.; Armes, S.P.; Fletcher, I.W. *Langmuir* **1995**, *11*, 1899.
[117] Azioune, A.; Pech, K.; Soudi, B.; Chehimi, M.M.; McCarthy, G.P.; Armes, S.P. *Synth. Met*. **1999**, 102, 1419.
[118] Maeda, S.; Armes, S.P. *J. Colloid Interface Sci*. **1995**, 174, 510. (b) Lascelles, S.F.; McCarthy, G.P.; Butterworth: M.D.; Armes, S P. *Colloid Polym. Sci*. **1998**, 276, 893.
[119] Lisowska-Oleksiak, A.; Nowak, A.P.; Jasulaitiene, V., *Electrochem. Commun.*, **2006**, 8(1), 107
[120] Williams, E.L.; Jabbour, G. E.; Wang, Q.; Shaheen, S. E.; Ginley, D. S.; Schiff, E. A.; *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87(22), 23504/1
[121] Roux, S.; Soler-Illia, G.J.A.A.; Demoustier-Champagne, S.; Audebert, P.; Sanchez, C. *Adv. Mat*, **2003**, 15(3), 217
[122] Suh, D.J.; Park, O.O.; Ahn, T.; Shim, H.-K., *Opt. Mat.*, **2003**, 21(1-3), 365
[123] Gebeyehu, D.; Brabec, C.J.; Sariciftci, N.S.; Vangeneugden, D.; Kiebooms, R.; Vanderzande, D.; Kienberger, F.; Schindler, H., *Synth. Met.*, **2002**, 125(3), 279
[124] Partch, R.; Gangolli, S. G.; Matijevic, E.; Cai, W.; Arajs, S.; *J.Colloid Interface Sci*. **1991**, 144, 27.
[125] Huang, C. L.; Partch, R.E.; Matijevic, E.; *J. Colloid InterfaceSci.* **1995**, 170, 275
[126] Huang, C. L.; Matijevic, E.; *J. Mater. Res.* **1995**, 10, 1327.
[127] Biswas, M.; Ray, S. S.; Liu, Y. *Synth. Met*. **1999**, 105, 99.
[128] Gan, L. M.; Zhang, L. H.; Chan, H. S. O.; Chew, C. H. *Mater.Chem. Phys.* **1995**, 40, 94.
[129] Selvan, S.T. *Chem. Commun.* **1998**, 351.
[130] Selvan, S.T.; Spatz, J.P.; Klok, H.A.; Moller, M.; *Adv. Mater.***1998**, 10, 132.
[131]Marinakos, S.M.; Brousseau, L.C., III; Jones, A.; Feldheim, D.L. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1214.
[132] Bhattacharya, A.; Ganguly, K. M.; De, A.; Sarkar, S.; *Mater. Res.Bull.* **1996**, 31, 527.
[133] Gangopadhyay, R.; De, A.; *Eur. Polym. J.* **1999**, 35, 1985
[134] Ray, S. S.; Biswas, M.; *Mater. Res. Bull.* **1998**, 33, 533.
[135] Baraton, M. I.; Merhari, L.; Wang, J.; Gonsalves, K.E.; *Nanotechnology***1998**, 9, 356.
[136] Hori, T.; Kuramoto, N.; Tagaya, H.; Karasu, M.; Kadokawa, J.I.; Chiba, K.; *J. Mater. Res.* **1999**, 14, 5.
[137] (a) Wampler, W. A.; Rajeshwar, K.; Pethe, R. G.; Hyer, R. C.;Sharma, S. C. *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 1811. (b) Wampler, W.A.; Basak, S.; Rajeshwar, K. *Carbon* **1996**, *34*, 747.
[138] Peiro, A. M.; Ravirajan, P.; Govender, K.; Boyle, D. S.; O'Brien, P.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J.; Durrant, J. R., *J. Mat. Chem.*, **2006**, 16(21), 2088

[139] Kryszewski, M.; Jeszka, J. K. *Synth. Met*. **1998**, 94, 99.
[140] Butterworth: M.D.; Armes, S.P.; Simpson, A.W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2129.
[141] Butterworth, M.D.; Bell, S.A.; Armes, S.P.; Simpson, A.W. *J. Colloid Interface Sci*. **1996**, 183, 91.
[142] Philipse, A.P.; van Bruggen, M.P.B.; Pathmamonoharan, C.; *Langmuir* **1994**, 10, 92.2799.
[143] Nguyen M.T.; Diaz, A.; *Adv. Mater.* **1994**, 6, 858.
[144] Wan, M.; Zhou, W.; Li, J.; *Synth. Met*. **1996**, 78, 27.
[145] Wan, M.; Li, J.; J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **1998**, 36,
[146] Wan, M.; Fan, J. ;*J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*,749.
[147] Tang, B.Z.; Geng, Y.; Lam, J.W.Y.; Li, B.; Jing, X.; Wang, X.; Wang, F.; Pakhomov, A.B.; Zhang, X.X.; *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1581.
[148] Pokhodenko, V.D.; Krylov, V.A.; Kurys, Y.I.; Posudievsky, O.Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 905.
[149] Park, D.H.; Shim, J. H.; Kim, B.H.; Bae, K.Y.; Kim, K.; Joo, J.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2006**, *445*, 101
[150] Miyauchi, S.N.; Abiko, H.; Sorimachi, Y.; Tsubata, I.; *J. Appl.Polym. Sci.* **1989**, 37, 289.
[151] (a) Somani, P.; Kale, B.B.; Amalnerkar, D.P. *Synth. Met*. **1999**, 106, 53. (b) Somani, P. R.; Marimuthu, R.; Mulik, U.P.; Sainkar, S.R.; Amalnerkar, D.P. *Synth. Met*. **1999**, 106, 53.
[152] Cantu, M.L.; Romero, P. G. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 698.
[153] Gemeay, A.H.; Nishiyama, H.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H. *J.Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 4190.
[154] Kuwabata, S.; Idzu, T.; Martin, C.R.; Yoneyama, H. *J. Electrochem.Soc.* **1998**, *145*, 2707.
[155] Kulesza, P.J.; Skunik, M.; Baranowska, B.; Miecznikowski, K.; Chojak, M.; Karnicka, K.; Frackowiak, E.; Beguin, F.; Kuhn, A.; Delville, M.H.; Starobrzynska, B.; Ernst, A., *Electrochim. Acta*, **2006**, 51(11), 2373
[156] Cuentas-Gallegos, A. K.; Gomez-Romero, P., *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, **2005**, 8(3), 181
[157] Adamczyk, L.; Kulesza, P.J.; Miecznikowski, K.; Palys, B.; Chojak, M.; Krawczyk, D., *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152(3), E98
[158] Qi, Z.; Pickup, P.G. *Chem. Commun.* **1998**, 15.
[159] Qi, Z.; Pickup, P.G. *Chem. Commun.* **1998**, 2299.
[160] Qi, Z. Lefebvre, M.C.; Pickup, P.G. *Electroanal. Chem.* **1998**,459, 9.
[161] (a) Huang, S.; Neoh, K.; Kang, E..; Han, H.; Tan, K.L. *J. Mater Chem*. **1998**, *8*, 1743. (b)Huang, S. Neoh, K.; Shih, C.; Lim, D.S.; Kang, E.T.; Han, H.S.; Tan. K.L., *Synth. Met*., **1998**, 96, 117.
[162] Neoh, K.G.; Tan, K.K.; Goh, P.L.; Huang, S.W.; Kang, E.T.;Tan, K.L., *Polymer,* **1999**, 40, 887.
[163] Drelinkiewicz, A.; Hasik, M.; Choczynski, M., *Mater. Res. Bull.,* **1998**, *33*, 739.
[164] Park, J.E.; Atobe, M.; Fuchigami, T., *Electrochim. Acta*, **2005**, *51*(5), 849
[165] Goodwin, J.W.; Habron, R.S.; Reynolds, P.A. *Colloid Polym.Sci.* **1990**, *268*, 766.
[166] Tarcha, P.J.; Misun, D.; Finley, D.; Wong, M.; Donovan, J., *J. Polymer Latexes, Preparation, Characterisation and Applications*; Daniels, E.S.; Sudol, E.; El-assar, M.S.; Eds.; ACSSymp. Ser. 492, American Chemical Society: Washington, DC, **1992**; p 347.
[167] Pope, M.R.; Armes, S.P.; Tarcha, P.; J. *Bioconjugate Chem.* **1996**, *7*, 436.
[168] Saoudi, B.; Jammul, N.; Chehimi, M. M.; McCarthy, G.P.; Armes, S.P. *J. Colloid Interface Sci*. **1997**, 192, 269.
[169] McCarthy, G.P.; Armes, S.P.; Greaves, S.J.; Watts, J.F. *Langmuir* **1997**, 13, 3686.

[170] Goller, M.I.; Barthet, C.; McCarthy, G. P.; Corradi, R.; Newby, B.P.; Wilson, S.A.; Armes, S.P.; Luk, S.Y. *Colloid Polym. Sci.* **1998**, 276, 1010.
[171] Chen, Y.; Chong, S.C., *J. Phys.: Conference Series*, **2006**, 34, 204
[172] Peng, H.; Soeller, C.; Cannell, M.B.; Bowmaker, G.A.; Cooney, R.P.; Travas-Sejdic, J., *Biosens. Bioelectron.* **2006**, *21(9*), 1727
[173] Wang, J.; Zhong, H.; Liu, H.K.; Dou, S.X.; *J. Pow. Sour.*, **2003**, 113, 371
[174] Luan, B.; Liu, H.K. ; Dou, S.X. ; *J. Mater. Sci.*, **1997**, 32, 2629
[175] Ritchie, A.G. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **1996**, 354(1712), 1643.
[176] Scrosati, B.; *Nature*, **1995**, 373, 557
[177] Imanishi, N.; Kashiwagi, H.; Ichikawa, T.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; *J. Electrochem. Soc.*; **1993**, 140, 315
[178] Basenhard, J.O.; Wagner, M.W.; Winter, M.; *J. Pow. Sour.*, **1993**, *43-44,* 413
[179] Stura, E.; Nicolini, C., *Anal. Chim. Acta*, **2006**, *568*(1-2), 57.
[180] Liu, H.K.; Wang, G.X.; Guo, Z.; Wang, J.; Konstantinov, K., *J. Nanosci. Nanotech.*, **2006**, 6(1), 1.
[181] Yang, S.-H.; Croguennec, L.; Delmas, C.; Nelson, E. C.; O'Keefe, M. A., *Nat. Mat.*, **2003**, *2*(7), 464-467.
[182] Li, C.; Zhang, H. P.; Fu, L.J.; Liu, H.; Wu, Y.P.; Rahm, E.; Holze, R.; Wu, H.Q., *Electrochim. Acta,* **2006**, *51*(19), 3872.
[183] Garcia, B.; Farcy, J.; Pereira Ramos, J.P.; Perichom, J.; Baffier, N.; *J. Pow. Sour.*, **1995**, 54, 373
[184] Li, W.; Reimers, J.N.; Dahn, J.R.; *Sol. Stat. Ion.*, **1993**, 67, 123
[185] Ueda, A.; Ohzuku, T.; *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, 2010
[186] Guo, Z.P. ; Liu, H. ; Bewlay, S. ; Liu, H.K.; Dou, S.X.; *J. New Mat. Electrochem. System,* **2003**, 6, 259
[187] Stura, E.; Nicolini, C., *Analyt. Chim. Acta*, **2006**, 568 (1-2), 57.
[188] Li, W.Y.; Xu, L.-N.; Chen, J.,; *Adv. Funct. Mat.*, **2005**, 15(5), 851.
[189] http://www.physorg.com/news3061.html
[190] http://www.physorg.com/news3539.html
[191] Campet, G.; Treuil, N.; Portier, J.; Deshayes, A.; Frison, J.C.; *J. Act. And Pass. Mat.*, **1997**, 3, 1
[192] Xie, J.; Zhao, X.B.; Cao, G.S.; Su, S.F.; *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152, A601
[193] Beaulieu, L.Y.; Dahn, J.; *J. Electrochem. Soc.* ; **2000**, 147, 3237
[194] Beaulieu, L.Y.; Larcher, D.; Dunlap, R.A.; Dahn, J.; *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147, 3206
[195] Ortiz, G.F.; Alcántara, R., Lavela, P.; Tirado, J.L.; *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152, A1797
[196] Wu, Y. P.; Rahm, E.; Holze, R., J. Pow. Sour., **2003**, 114(2), 228.
[197] Goa, B. ; Kleinhammes, A. ; Tang, X.P. ; Bower, C. ; Flemming, L.; Wu, Y.; Zhou, O.; *Chem. Phys. Lett.,* **1999**, 307, 153
[198] Frackowiack, E.; Gautier, S.; Gaucher, H.; Bonnamy, S.; Beguin, F.; *Carbon* **1999**, 37, 61
[199] Yin, J.; Wada, M.; Kinato, Y.; Tanase, S.; Kajita, O.; Sakai, T.; *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A1341
[200] Chen, W.X.; Lee, J.Y.; Liu, Z.; *Carbon*, **2003**, **41**, 959
[201] Wang, G.X.; Bewlay, S.; Yao, J.; Liu, H.K.; Dou, S.X.; *Electrochem. Solid-State Lett.,* **2004**, *7*, A321
[202] Gao, X.P.; Lan, Y.; Zhu, Y.; Liu, J.W.; Ge, Y.P.; Wu, F.; Song, D.Y.; *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8, A26
[203] Needham, S.A.; Wang G.X.; Liu, H.K.; *J. Pow. Sour.*; in press

[204] Mao, O.; Turner, R.L.; Courtney, I.A.; Fredericksen, B.D.; Buckett, M.I.; Kausee, L.J.; Dahn, J.R.; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1999**, *2*, 3
[205] Kepler, K.D.; Vaughey, J.T.; Michael, M.; Thackeray, M.; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1999**, 2, 307
[206] Li, H., Huang, L.; Chen, L.; Wu, Z.; Liang, Y.; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1999**, *2*, 547
[207] Wang, G.X.; Yao, J.; Liu, H.K.; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2004**, 7, A250
[208] Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J.M. ; *Nature*, **2000**, 407, 496
[209] Poizot, P. ; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J.M.; *J. Pow. Sources.,* **2001**, 97, 235
[210] Badway, F.; Plitz, I. ; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Dolle, M.; Gozdz, A.S.; Tarascon, J.M.; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2002**, *5*, A115
[211] Wang, G.X.; Chen, Y.; Yang, I.; Yao, J.; Needham, S.; Liu, H.K.; Ahn, J.H.; *J. Pow. Sources*, **2005**, 146, 487
[212] Wang, G.X.; Chen, Y.; Konstantinov, K.; Yao, J.; Ahn, J.H.; Liu, H.K.; Dou, S.X.; *J. Alloys and Comp.,* **2002**, 340, L5
[213] Mantoux, A.; Groult, H. ; Balnois, E.; Doppelt, P.; Gueroudji, L. ; *J. Electrochem. Soc.,* **2004**, 151, A368
[214] Patririssi, C.J.; Martin, C.R.; *J. Electrochem. Soc.,* **1999**, 146, 3176
[215] Murugan, V.A.; Kale, B.B.; Kwon, C.W.; Campet, G.; Vijaymohanan, K. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2470
[216] Chai-Won Kwon, thèse Université de Bordeaux I « Nouveaux matériaux d'électrodes hybrides ou nanocristallins pour batteries au lithium » 1999-2002
[217] Soudan, P.; Pereira-Ramos, J.P.; Farcy, J.; Grégoire G.; Baffier,N. *Solid State Ionics,* **2000**, 135, 291.
[218] Leger, C.; Bach, S.; Soudan P.; Pereira-Ramos J.P.; *Solid State Ionics,* **2005**, 176, 1365
[219] Whittingham, M.S.; Song, Y.; Lutta, S.; Zavalij, P.Y.; Chernova, N.A., *J. Mat. Chem*., **2005**, 15(33), 3362.
[220] Prosini, P.P.; Carewska, M.; Scaccia, S.; Wisniewski, P.; Passerini, S.; Pasquali, M.; *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*, A886
[221] Pasquali, M.; Passerini, S.; Pistoia, G.; *Lithium Batteries*, **2004**, 315.
[222] Sides, C.R.; Croce, F.; Young, V.Y.; Martin, C.R.; Scrosati, B.; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**, 8, A484
[223] Guo, Z.P.; Ahn, J.H.; Liu, H.K.; Dou, S.X.; *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2004**, 4, 162
[224] Lu, C.Z.; Fey, G. T.K., *J. Phys. Chem. Sol.*, **2006**, *67*(4), 756
[225] Li, N.; Patrissi, J.; Che, G.; Martin, C.R.; *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, *147*, 2044
[226] Paterson, A.J.; Armstrong, A.R.; Bruce, P.G.; *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*, A1552
[227] Kawamura, T.; Makidera, M.; Okada, S.; Koga, K.; Miura, N.; Yamaki, J.I.; *J. Pow. Sourc*., **2005**, 146, 27
[228] Caballero, A.; Cruz, M.; Hernan, L.; Melero, M.; Morales, J.; Castellon, E.R.; *J. Pow. Sour.*, **2005**, 150, 192
[229] Komaba, S.; Suzuki, K.; Kumagai, N.; *Electrochemistry*, **2002**, *70*, 506
[230]Larcher, D.; Masquelier, C.; Bonnin, D.; Chabre, Y.; Masson, V.; Leriche, J.B.; Tarascon, J.M.; *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150, A133
[231] Larcher, D.; Bonnin, D.; Cortes, R.; Rivals, I.; Personnaz, L.; Tarascon, J.M.; *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, *150*, A1643
[232] Jain, G.; Balasubramanian, M.; Xu, J.J.; *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 423
[233] Kanzaki, S.; Inada, T.; Matsumura, T.; Sonoyama, N.; Yamada, A.; Takano, M.; Kanno, R.; *J. Pow. Sour.*, **2005**, *146*, 323.

# Chapitre II

# CHAPITRE II

# SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NANOPARTICULES DE MAGHEMITE

## 1. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de maghémite $\gamma$-$Fe_2O_3$

Lors de sa thèse dans le groupe matériaux hybrides, Stéphane Mornet[1] a mis au point une méthode de synthèse, adaptée de celle développée par Massart[2], permettant l'obtention d'une solution colloïdale de nanoparticules de maghémite appelée ferrofluide du fait de ses propriétés magnétiques.

Notre objectif est de synthétiser des matériaux nanohybrides en encapsulant ces nanoparticules dans des polymères conducteurs afin d'en améliorer certaines propriétés, notamment électrochimiques. Cette synthèse nécessite de réaliser la polymérisation sur des nanoparticules bien dispersées en solution de manière à pouvoir les encapsuler individuellement. L'utilisation de la dispersion colloïdale de maghémite se prête donc bien à notre étude.

# 1.1. Généralités

Le ferrofluide :

Un ferrofluide est une suspension de nanoparticules magnétiques qui sous l'action d'un champ magnétique, se comporte comme un liquide magnétique. Ceci peut donner lieu à des structures aussi belles que complexes, dont un exemple est donné en Figure 2.1. Les applications de ces liquides sont multiples : encre magnétique (billet de 1 dollar), amortissement des vibrations dans les hauts parleurs, freins de camion, joints magnétiques…

Pour qu'un ferrofluide soit stable, c'est-à-dire ne décante pas, il faut que les particules soient suffisamment petites pour que l'agitation thermique compense l'effet gravitationnel. La taille typique des particules est de quelques nanomètres. Pour que les particules ne s'agglomèrent pas, en particulier sous l'action d'un champ magnétique, il faut qu'elles se repoussent à courte distance. Ce point sera repris au 1.4.2.1. Cette stabilisation est illustrée en Figure 2.2 sur laquelle on peut observer un mélange de nanoparticules de maghémite stabilisées en solution aqueuse, ces deux phases forment un ensemble homogène attiré par l'aimant : un ferrofluide. Lorsque la suspension est déstabilisée, l'attraction de l'aimant provoque une séparation des deux phases.

**Figure 2.1. :** Ferrofluide recouvrant un barreau aimanté. On peut voir l'intensité du champ magnétique au bord (pics) et un gradient au centre.

**Figure 2.2. :** Différence de comportement entre une suspension de nanoparticules de maghémite stabilisées (à gauche) et la même suspension une fois déstabilisée.

Les particules magnétiques utilisées pour élaborer un ferrofluide ont un diamètre typiquement compris entre 3 et 20 nm. Le diamètre des particules colloïdales est de ce fait inférieur à l'épaisseur nécessaire à la formation d'une paroi de Bloch, limitant dans le matériau massif deux domaines magnétiques d'orientations différentes.

En présence d'un champ magnétique extérieur de faible amplitude, on distingue deux types de comportements pour des grains fins : les grains ferromagnétiques et les grains superparamagnétiques. Le mode d'alignement de leur moment magnétique parallèlement au champ appliqué dépend du rapport de l'énergie d'anisotropie $KV$ à l'énergie d'agitation thermique $kT$ ; $K$ est la constante d'anisotropie, qui dépend du matériau magnétique et de la forme de la particule, V le volume de la particule ; $k$ est la constante de Boltzmann et $T$ la température thermodynamique.

Pour un grain ferromagnétique ($KV > kT$) le moment magnétique est bloqué dans une direction de facile aimantation de la matrice du grain : une rotation du moment magnétique entraîne donc, en solution, une rotation mécanique de l'ensemble de la particule.

Au contraire, dans un grain superparamagnétique ($KV < kT$), l'agitation thermique l'emporte et le moment magnétique est libre de tourner par rapport à sa matrice.

Pour une énergie donnée $KV$, la température de Néel est définie, comme la limite entre ces deux comportements. La nature superparamagnétique ou ferromagnétique des grains n'a pas d'influence sur les propriétés magnétiques statiques d'un liquide magnétique mais devient importante dès lors que l'on a affaire à des problèmes dynamiques ou que l'on considère une application optique qui nécessite une rotation mécanique du grain et non une simple rotation du moment magnétique.

Matériaux utilisés dans les ferrofluides :

Les oxydes ferrofluides les plus communément rencontrés sont les oxydes de fer $Fe_2O_3$ ou $Fe_3O_4$, qui cristallisent en une structure cubique, spinelle, de groupe de symétrie $Fd\overline{3}m$. Ces derniers sont synthétisés par coprécipitation d'ions $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ en milieu basique. Précisons que dans la ferrite $Fe_3O_4$, on peut remplacer aisément les cations $Fe^{2+}$ par

d'autres éléments bivalents et on obtient une formule générique du type : $M^{II}Fe_2O_4$ avec $M^{II}$ = $Fe^{II}$, $Co^{II}$, $Ni^{II}$, $Cd^{II}$, $Mn^{II}$, $Zn^{II}$. Le moment magnétique de la ferrite résultante peut ainsi être adapté selon la propriété recherchée. Toutefois, il n'est guère aisé d'obtenir des ferrofluides à base de $M^{II}Fe_2O_4$, compte tenu de la taille généralement trop importante des particules correspondantes.

Les métaux ferromagnétiques peuvent également constituer des ferrofluides (Fe-α, Co-α, Ni) ainsi que leurs alliages. Leur moment magnétique volumique est généralement supérieur à celui des oxydes. Cependant ces métaux ferromagnétiques s'oxydent facilement à l'air ou en milieu aqueux et sont donc très peu utilisés.

*Les solvants :*

Le solvant porteur peut être apolaire ou polaire en fonction de l'application visée.
Les solvants apolaires généralement utilisés sont les hydrocarbures aliphatiques ($C_nH_{2n+2}$), les diesters carboxyliques, les huiles de silicone ou encore les polyphényléthers.[3,4] Leurs propriétés de viscosité sont généralement très recherchées.
Les solvants polaires généralement utilisés sont des alcools ou l'eau ; cette dernière est utilisée pour les applications biomédicales. La stabilisation des nanoparticules y est assurée, soit par la présence de charges de surface créant des interactions électrostatiques répulsives, soit par stabilisation stérique générée par un agent dispersant (tensioactif ou macromolécules) adsorbé en surface. Ces ferrofluides seront respectivement appelés ferrofluides ioniques et ferrofluides surfactés.

Nous avons concentré notre attention sur les ferrofluides obtenus et stabilisés en milieu polaire et qui plus est aqueux. En effet les réactions de synthèse en milieu aqueux sont relativement simples. Cette méthode évite l'utilisation de macromolécules organiques stabilisantes dont il faudrait gérer le comportement électrochimique par la suite la contribution en terme de poids lors de la préparation des échantillons. Lors de la stabilisation ionique de la solution, il est également possible de choisir des ions électrochimiquement neutres.

*La magnétite :*

Comme nous l'avons vu précédemment, nous nous sommes intéressés dans cette étude à la maghémite. Cet oxyde peut être obtenu sous forme de ferrofluide à partir de l'oxydation d'un ferrofluide de magnétite $Fe_3O_4$.

**Figure 2.3. :** Minerai de magnétite.

La magnétite, représentée en Figure 2.3., est un minerai ferromagnétique de couleur noire fréquent dans les roches magmatiques (surtout basiques) et métamorphiques. Elle tire son nom du mot grec magnes : «aimant » et est encore appelée pierre d'aimant. C'est l'un des principaux minerais de fer. Elle est de structure spinelle et de groupe d'espace $Fd\overline{3}m$.

La première synthèse de la magnétite est due aux études de Le Fort[5], qui en 1852, prépara de la magnétite colloïdale par coprécipitation alcaline de sels ferreux et ferriques.

Les premiers ferrofluides de magnétite ont été synthétisés beaucoup plus tard. C'est en 1938 que Elmore[6] a obtenu une dispersion de magnétite en phase aqueuse en lavant plusieurs fois de la magnétite colloïdale par une solution d'acide chlorhydrique à 0,01 N. Puis, en 1966, Rosenweig[7] a présenté une autre méthode qui consiste à broyer le matériau massif jusqu'à l'obtention de grains de taille submicronique qui sont dispersés ensuite dans un solvant organique, à l'aide d'un tensioactif. Cependant cette méthode lente (plusieurs semaines) et donc coûteuse est mal adaptée pour la production à l'échelle industrielle. Plus tard, Reimers et Khalafalla[8] ont développé des ferrofluides stabilisés dans des hydrocarbures (alcanes, kérosène) au moyen de tensioactifs comme l'acide oléique.

Puis, Massart[2] a établi le procédé chimique reposant sur la méthode esquissée par Elmore, 43 ans auparavant, qui permet d'obtenir des liquides magnétiques stables, en milieu aqueux, sans l'intervention d'agent de stabilisation organique. Les dispersions colloïdales de magnétite, préparées par coprécipitation alcaline de chlorures ferreux et ferriques, sont alors obtenues après peptisation par un acide ($HCl$, $HNO_3$, $HClO_4$) ou par une base ($N(CH_3)_4OH$…).

Une voie découverte plus récemment consiste à préparer les sols de magnétite en milieu hétérogène comme les microémulsions inverses (eau dans huile). Les précurseurs ferreux et ferriques sont dissous dans des microgouttelettes d'eau, stabilisées par un tensioactif dans un solvant organique. Les précurseurs sont ensuite coprécipités par l'ajout

d'une base dans le milieu ou par addition d'une microémulsion contenant la base[9]. Cette méthode présente l'avantage de réduire la largeur de la distribution en taille des nanoparticules.

D'autres procédés ont permis d'obtenir de la magnétite comme l'oxydation de sels de Mohr ($FeSO_4$) par du nitrite de sodium[10], l'oxydation de gels d'hydroxydes ferreux en milieu alcalin par l'air[11] ou par les ions nitrates[12] ou encore par réaction des ions ferreux sur la lépidocrocite $\gamma FeOOH$[13].

L'utilisation de macromolécules hydrophiles comme le dextran[14,15] ou l'alcool polyvinylique[16], permet aussi d'obtenir des ferrofluides stables, soit directement par coprécipitation des précurseurs dans le milieu contenant les macromolécules solubilisées, soit par leur adsorption à la surface des particules d'oxyde stabilisées en milieu aqueux.

*La maghémite $\gamma$-$Fe_2O_3$ :*

**Figure 2.4. :** Minerai de maghémite.

La magnétite a tendance à s'oxyder facilement par chimisorption d'oxygène à l'air ou bien en suspension neutre ou alcaline. Elle peut s'oxyder également en suspension acidifiée, par élimination des ions ferreux du réseau de la particule. Dans ce dernier cas, c'est la mobilité des électrons dans le réseau qui est responsable du renouvellement des sites ferreux de surface[17]. De ce fait, la magnétite est généralement sous stœchiométrique en $Fe^{II}$ et on obtient la maghémite en l'oxydant totalement. Ce matériau conserve la même structure cubique et prend une couleur rouge-orange comme on peut le voir sur la Figure 2.4.

Outre le fait qu'elle contienne plus de $Fe^{III}$ par maille que la magnétite, ce qui peut être intéressant au niveau de la capacité électrochimique, la maghémite a une structure plus stable.

# 1.2. Synthèse du ferrofluide ionique de maghémite

Toutes les nanoparticules de $\gamma$-$Fe_2O_3$ étudiées ici proviennent de ferrofluides obtenus en suivant le protocole mis au point par Massart[18] et adapté par Mornet.[1] Ce protocole permet l'obtention de nanoparticules en grande quantité avec une bonne reproductibilité de taille et de structure.[18,19,20,21] La synthèse comporte quatre étapes schématisées en Figure 2.5.

***Mode opératoire de la synthèse du ferrofluide acide :***

***Etape 1 : formation de la magnétite :***

*0.156 mole de chlorure ferreux, dissous dans 170 ml d'acide chlorhydrique 1.5 M, est versé dans un bêcher de 5 L contenant 0.312 mole de chlorure ferrique dissous au préalable dans 3.5 L d'eau. Le ratio* $Fe^{II}/Fe^{III}$ *est de 0.5. Les sels sont coprécipités par ajout rapide sous vive agitation de 300 mL d'ammoniaque à température ambiante ce qui mène à la magnétite. Après décantation des floculats de magnétite, le surnageant est éliminé.*

***Etape 2 : Désorption des contre ions ammonium et oxydation de surface :***

*Elles sont réalisées par ajout de 200 mL d'acide nitrique 2 M pendant un court moment. Après décantation de quelques minutes, le surnageant est éliminé.*

***Etape 3 : Oxydation du cœur des nanoparticules :***

*Elle consiste à ajouter, à ébullition, 600 mL d'une solution de nitrate ferrique 1M à la maghémite jusque là partiellement oxydée. Après 30 minutes d'agitation magnétique sous chauffage à ébullition, le floculat de maghémite est décanté magnétiquement et le surnageant éliminé.*

***Etape 4 : Peptisation des nanoparticules de maghémite :***

*200 mL d'acide nitrique 2M sont ajoutés à la maghémite et l'ensemble est maintenu sous agitation magnétique pendant 15 minutes. Après décantation, le floculat est lavé à l'acétone afin d'enlever les acides et bases en excès. La dispersion est obtenue en ajoutant 500 mL d'eau désionisée. L'acétone résiduelle est éliminée par évaporation sous vide à 50°C. Le ferrofluide obtenu est ramené à un volume de 1 L.*

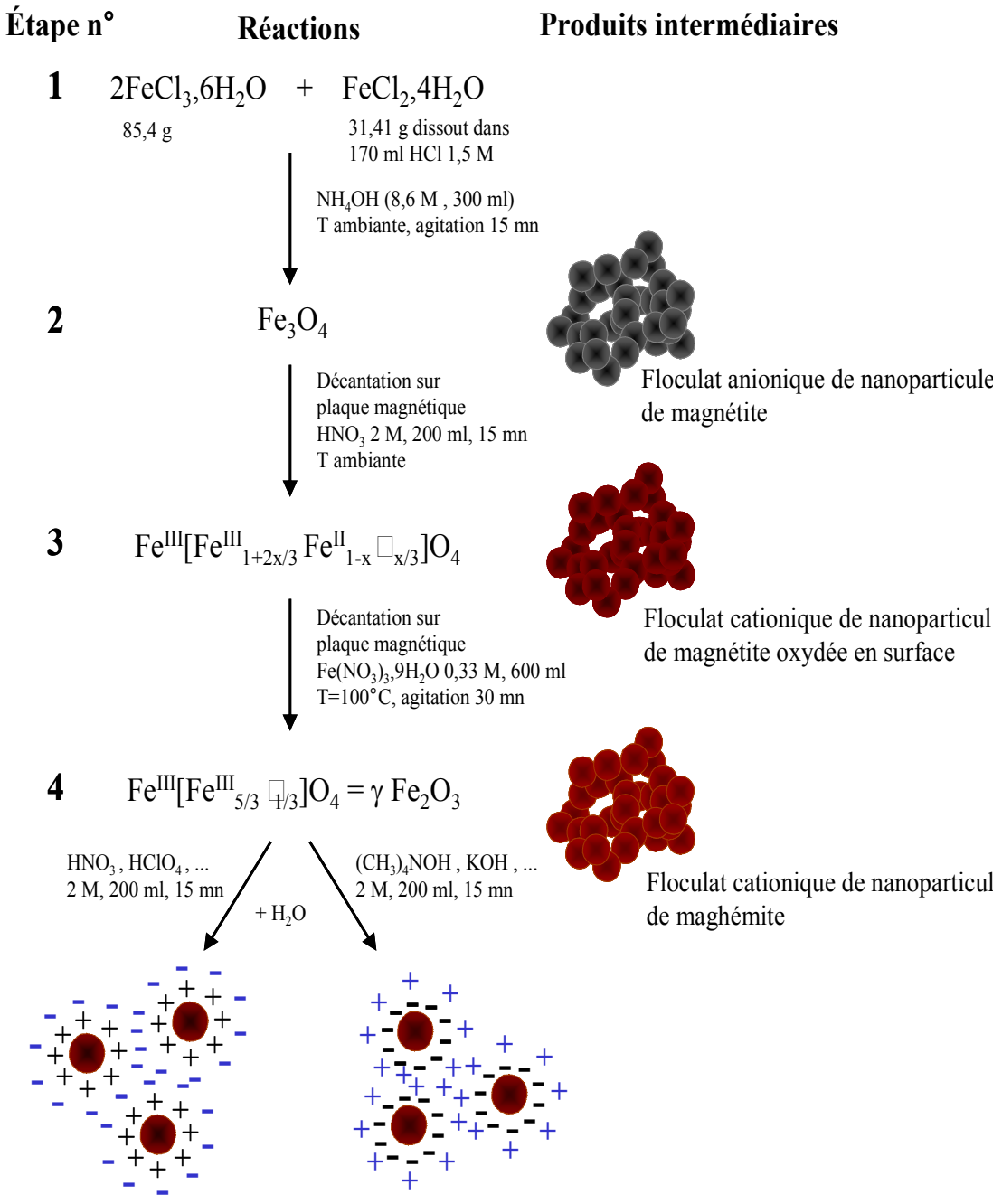



**Figure 2.5. :** Représentation schématique du protocole de synthèse du ferrofluide de maghémite.

La quantité relative ions ferreux / ions ferriques de départ est importante car le meilleur rendement est obtenu pour une fraction molaire en $Fe^{2+}$ correspondant à la stœchiométrie de la maghémite, i.e. 0,33.

L'ammoniaque doit être ajoutée rapidement de manière à favoriser la germination par rapport à la croissance et contrôler ainsi la taille.

La deuxième étape permet à la fois d'acidifier la surface des nanoparticules en désorbant les contre-ions floculants $NH_4^+$, qui sont remplacés par les ions $NO_3^-$ et de solubiliser les ions ferreux par oxydation superficielle.

La troisième étape conduit à l'obtention de la maghémite. L'apport des ions $Fe^{3+}$ en solution provoque l'oxydation du $Fe^{II}$ de la magnétite. En effet le potentiel redox du couple $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ en solution est supérieur à celui du même couple dans l'oxyde. Cette réaction d'oxydation se produit en deux étapes[22] : 1) oxydation des $Fe^{II}$ restant en $Fe^{III}$ et 2) diffusion de 1/6 des $Fe^{II}$ vers la surface afin de conserver l'électroneutralité du composé.

La quatrième étape permet l'obtention du ferrofluide. La surface des nanoparticules se charge par adsorption de protons en milieu acide, ces charges surfaciques sont nécessaires à la répulsion électrostatique entre les particules. La redispersion du floculat, appelée peptisation, peut se faire également par voie basique. On utilise alors généralement des bases fortes dont le contre ion n'est pas floculant vis-à-vis de la surface de l'oxyde (hydroxyde de tétraméthylammonium, hydroxyde de potassium). Les sols acides sont beaucoup plus stables d'un point de vue thermodynamique et seront donc préférés pour le suite de ce travail.

Le rendement de cette synthèse, déterminé par dosage analytique (annexe 1), est de l'ordre de 60%. Ce faible rendement est essentiellement dû aux étapes 2 et 4 durant lesquelles on ajoute de l'acide qui solubilise une partie de l'oxyde de fer.

# 1.3. Caractérisation des nanoparticules de maghémite

## 1.3.1. Détermination de la taille

L'obtention de structures cœur-écorce nécessite d'avoir des particules de taille contrôlée et bien séparées les unes des autres en solution. Nous avons donc été amenés à mesurer la taille et l'état d'agrégation des nanoparticules de maghémite. Pour ce faire nous avons utilisé des méthodes granulométriques telles que la spectroscopie de corrélation de photons (SCP), la microscopie électronique à transmission (MET) et la granulométrie laser. La SPC donne des indications sur le rayon hydrodynamique en solution tandis que la MET donne accès à la taille et à la morphologie de ces nanoparticules.

Enfin la granulométrie laser nous a permis de connaître l'état d'agglomération de la maghémite sous forme de poudre ce qui peut être un paramètre important pour l'exploitation des données électrochimiques.

### 1.3.1.1. Spectroscopie de corrélation de photons.

La granulométrie par spectroscopie de corrélation de photons est une technique fondée sur la mesure du mouvement brownien des particules (mouvement aléatoire des particules provoqué par les impacts des molécules de solvant sur la surface de la particule). Cette méthode permet de mesurer les dimensions des particules de suspensions colloïdales de 1 nanomètre à quelques micromètres.

La vitesse de déplacement des particules est définie par le coefficient de diffusion translationnel D qui, d'après l'équation de Stokes-Einstein, est lui-même proportionnel au diamètre hydrodynamique de la particule sphérique selon (1):

$$r(H)=\frac{kT}{6\pi\eta D} \qquad (1)$$

où r(H) est le rayon hydrodynamique, D le coefficient de diffusion, η la viscosité du solvant, k la constante de Boltzmann et T la température.

Physiquement, le rayon hydrodynamique représente le cœur de la particule entouré de sa double couche de contre-ions (couches de solvatation). Toutes ces notions sont

approfondies dans la partie 1.4.2.1. En augmentant la force ionique du milieu environnant, on comprime cette double couche ionique au point de faire varier le diamètre hydrodynamique. Les mesures sont donc réalisées en absence d'électrolyte. La température dans la cellule doit être stabilisée avec précision afin d'éviter les courants de convection pouvant engendrer des mouvements parasites superposés au mouvement brownien. La viscosité doit aussi être connue et dépend elle même de la température. Les sols doivent rester stables durant la mesure sinon le mouvement vertical des agglomérats se superpose aux mouvements browniens et la mesure devient inexploitable.

***Appareillage utilisé et principe de fonctionnement :*** *Les mesures ont été effectuées avec un instrument Zêtasizer 3000HS de Malvern qui combine un spectroscope de corrélation de photons avec une méthode de mesure de potentiel zêta (décrite dans la partie1.4.2.2). Le spectroscope est constitué d'un montage optique (Figure 2.6.) comprenant : une source laser He-Ne ($\lambda$ = 633 nm) équipé d'un filtre spatial et d'une optique de focalisation du faisceau au milieu d'une cellule de mesure ; un photomultiplicateur placé à 90° du faisceau incident permet la mesure d'intensités diffusées très faibles générées par des particules de très petites tailles.*

*Le signal mesuré par le photomultiplicateur correspond aux fluctuations de la lumière diffusée dues aux mouvements Browniens des particules. Ce signal est ensuite traité par un corrélateur numérique, afin d'obtenir la fonction d'autocorrélation du signal. Les conditions opératoires sont fixées depuis un logiciel de commande.*

***Mode opératoire de la préparation des échantillons et des mesures PCS :*** *100 µl de ferrofluide fraîchement préparé est dilué 1000 fois, le pH égal à 3,0, étant maintenu constant par addition d'acide nitrique dilué. 3 mL de ce sol sont versés dans une cellule en quartz. La température est ajustée à 25 °C in situ par un Peltier et une viscosité de 0,89 cP est saisie dans le logiciel pour les calculs.*

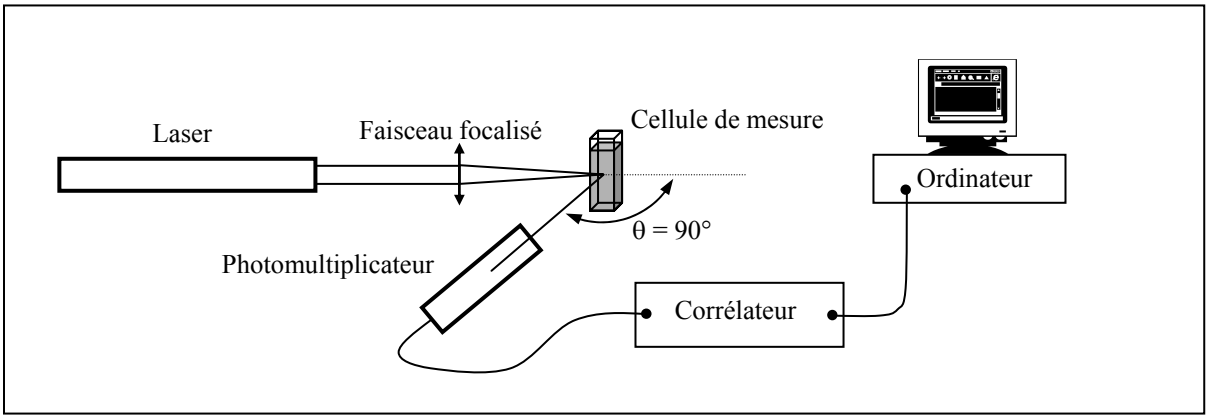



**Figure 2.6. :** Représentation schématique du montage optique.

L'histogramme du diamètre en nombre obtenu par SCP est représenté en Figure 2.7.a. Le diamètre moyen est de 15 nm ce qui est supérieur de 7 nm à celui obtenu par MET (vide supra). Cette différence est due à la présence d'une importante couche de solvatation. La mesure du diamètre hydrodynamique est également très sensible à la valeur du pH car il est possible que certaines particules soient agglomérées en solution[1].

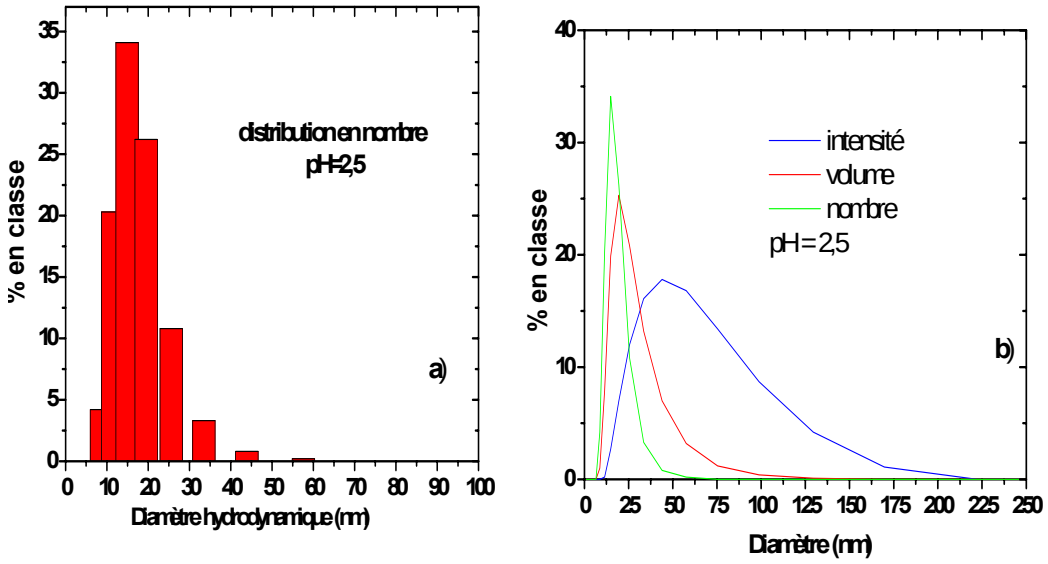



**Figure 2.7. :** histogramme a) en nombre, b) en nombre, volume et intensité de nanoparticules de $\gamma$-$Fe_2O_3$.

L'algorythme de calcul utilisé calcule également les diamètres pondérés en volume et en intensité dont la distribution est donnée en Figure 2.7.b. Le diamètre pondéré en intensité, connu sous le nom de diamètre de Stokes ou diamètre PCS, permet de nous renseigner sur l'état d'agrégation des nanoparticules. D'après la théorie de Rayleigh, l'intensité diffusée est proportionnelle au diamètre de la particule[2] : une particule de 100 nm diffuse un million de fois plus qu'une particule de 10 nm. Le diamètre pondéré en intensité est donc particulièrement sensible à la présence d'agglomérats qui seront alors davantage pris en compte dans la population. Les diamètres moyens hydrodynamiques obtenus sont repris dans le Tableau 2.1.

Généralement, $\bar{d}_z \geq \bar{d}_v \geq \bar{d}_n$ et la différence entre ces diamètres moyens augmente avec la polydispersité.

| Appelation | Définition | Facteur pondéré | $\bar{d} \pm \Delta d$ (nm) |
|---|---|---|---|
| Diamètre moyen en nombre | $\bar{d}_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$ | Classe en nombre | 15,1 ± 12,3 |
| Diamètre moyen en volume | $\bar{d}_v = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$ | Classe en volume | 25,1 ± 21,8 |
| Diamètre PCS | $\bar{d}_Z = \frac{\sum n_i d_i^6}{\sum n_i d_i^5}$ | Intensité de la lumière diffusée | 53,7 ± 76,2 |

**Tableau 2.1. :** Diamètres moyens de nanoparticules de $\gamma$-$Fe_2O_3$ dispersées en milieu acide calculés par PCS. Le $\Delta$d correspond à la largeur à mi-hauteur.

### 1.3.1.2. Microscopie électronique à transmission.

*Préparation des grilles de microscopie : une goutte du ferrofluide, dilué au 1/1000ème, est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone. Le solvant est évaporé lentement à température ambiante.*
*Les analyses MET ont été réalisées avec un microscope électronique à transmission JEOL 2000 FX opérant sous une tension d'accélération de 200 kV.*

On peut observer sur le cliché MET de la Figure 2.8. une image représentative des nanoparticules de maghémite obtenues après évaporation d'une solution ferrofluide diluée. Malgré les conditions de dilution, la densité de nanoparticules est élevée. Il est cependant possible de constater que ces particules sont peu agglomérées et relativement sphériques.

Nous avons mesuré la distribution en taille des nanoparticules de maghémite. Elle suit une loi de type log-normal. Cette loi LN($\mu$,$\sigma^2$) est la loi d'une variable aléatoire à valeurs positives, dont le logarithme suit la loi normale N($\mu$,$\sigma$).Sa densité s'écrit (2) :

$$f(x) = \frac{1}{x\sigma_{Ln}\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{(\ln(x) - \mu_{Ln})^2}{2\sigma_{Ln}^{\ 2}}\right] \qquad (2)$$

Où x est la variable aléatoire, $\mu_{Ln}$ est la moyenne logarithmique de la variable aléatoire définie par (3) et $\sigma_{Ln}$ est l'écart type logarithmique défini par (4):

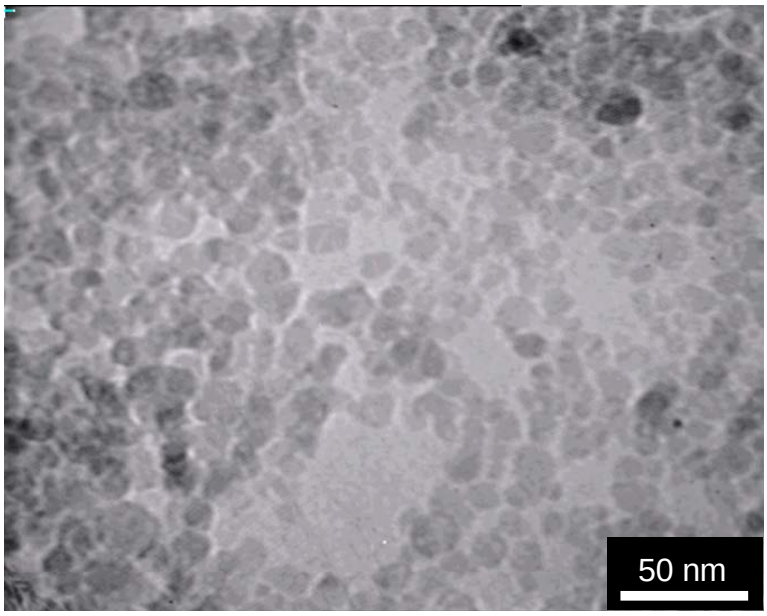



**Figure 2.8. :** Cliché TEM de nanoparticules de maghémite

$$\mu_{Ln} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \ln x_i \tag{3}$$

$$\sigma_{Ln}^2 = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \left(\ln x_i - \mu_{Ln}\right) \tag{4}$$

Où n est le nombre d'échantillons.

Dans notre cas, la variable aléatoire est le diamètre des nanoparticules. L'écart type rend compte de la dispersion des valeurs des diamètres des nanoparticules autour de la valeur la plus probable $d_p$ (équation 5). Un écart type faible correspondra à une distribution resserrée autour de la valeur la plus probable tandis qu'un écart grand correspondra à une dispersion importante des diamètres. Dans le cas d'un écart type important, l'utilisation du diamètre médian (équation 6) peut être plus représentative de la population.

$$d_p = d_0 \exp(-\sigma^2) \tag{5}$$

Où $d_0$ est le diamètre médian défini par :

$$d_0 = \exp(\mu_{LN}) \tag{6}$$

Les diamètres des nanoparticules de maghémite ont été mesurés sur une population de 500 nanoparticules. La distribution en taille, donnée en Figure 2.9. nous indique que la distribution est unimodale. Le diamètre le plus probable est de 7,9 nm et l'écart type de 0,23. La courbe en noir correspond à la densité f(x) (équation 2) obtenue avec un diamètre probable de 7,9 nm et un écart type σ de 0,23 et nous pouvons voir que cette courbe correspond bien à la distribution expérimentale.

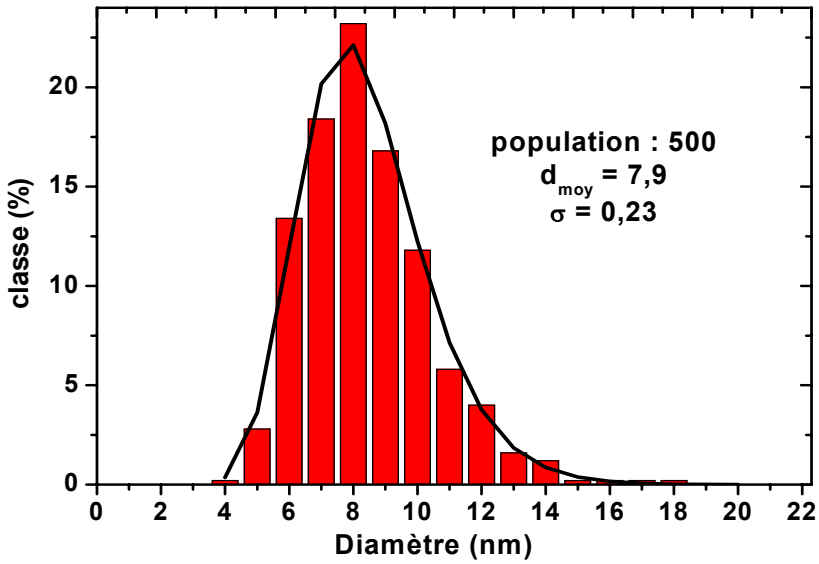



**Figure 2.9. :** Distribution des diamètres des nanoparticules de γ-$Fe_2O_3$ obtenue par MET, loi log-normale ayant pour diamètre le plus probable 7,9 nm et écart type σ = 0,23

Ce dénombrement a été réalisé après chaque nouvelle synthèse de ferrofluide et les résultats obtenus sont similaires à ceux présentés ici, ce qui montre que la méthode de synthèse permet de contrôler la taille des nanoparticules.

Cette technique est la plus appropriée pour mesurer le diamètre moyen car elle permet de s'affranchir des différents paramètres (couche d'hydratation, agrégation) qui faussent les résultats de PCS.

### 1.3.1.3. Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique qui permet la mesure de la taille des particules, ou plus exactement de leurs rayons, et qui permet également de déterminer leur fréquence statistique en fonction de leur taille. La granulométrie laser permet la mesure de tailles comprises entre quelques dizaines de nanomètres à 1 millimètre. Elle convient donc particulièrement aux suspensions de polymères, à tout type de poudres minérales,

émulsions… Dans notre cas, elle a été utilisée pour mesurer l'état d'agrégation d'une poudre de $\gamma$-$Fe_2O_3$ après une étape de précipitation suivie d'un séchage.

Le principe de cette méthode d'analyse est repris en annexe 3.

*Appareillage utilisé : les mesures ont été effectuées avec un Mastersizer 2000S de Malvern qui utilise un laser rouge et bleu afin de couvrir une large gamme de taille.*
*Mode opératoire de la préparation des échantillons et des mesures granulométriques : la poudre est récupérée en faisant floculer les nanoparticules de maghémite par ajout de KOH 0,1 M. La poudre est ensuite finement broyée dans un mortier. La poudre est introduite dans l'appareil et est soumise à des ultrasons pendant quelques minutes afin de casser les agrégats faiblement liés. On observe ensuite un temps de repos de 5 minutes avant de faire la mesure.*

La distribution des diamètres des agrégats de la poudre de nanoparticules de maghémite obtenue par granulométrie laser est donnée en Figure 2.10. La différence entre les méthodes de calcul conduisant à ces trois distributions a été abordée au 1.2.1.1.

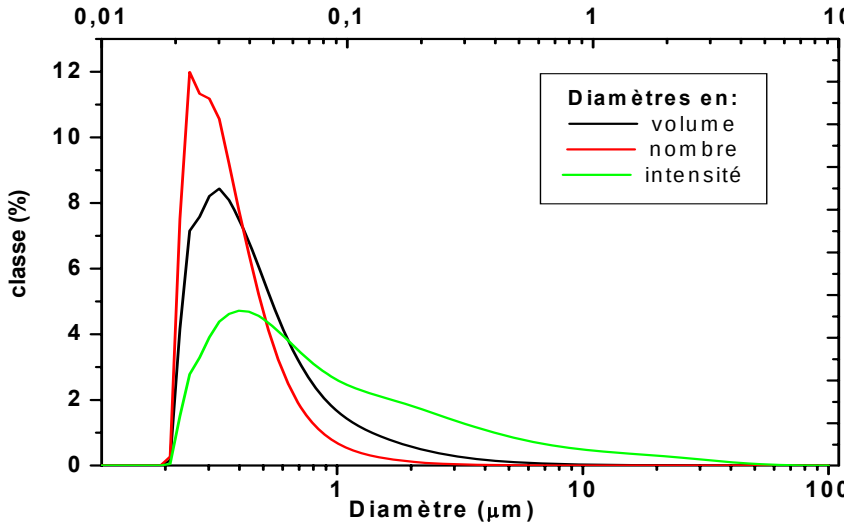



**Figure 2.10. :** Distribution du diamètre des agrégats de nanoparticules de maghémite.

La forme des courbes nous indique que la distribution des diamètres suit également une loi de type log-normale qui a été expliquée au 1.2.1.1. Les valeurs médianes ainsi que les écarts types sont reprises dans le Tableau 2.2. La majeure partie des agrégats ont un diamètre compris entre 300 et 400 nm : des écarts types relativement importants indiquent que même si

la distribution en taille est unimodale, elle est large et donc que les agrégats ont des tailles irrégulières.

| Appellation | Diamètre médian (µm) | Ecart type σ |
|---|---|---|
| Diamètre moyen en nombre | 0,37 | 3,08 |
| Diamètre moyen en volume | 0,48 | 2,28 |
| Diamètre moyen en intensité | 0,97 | 1,47 |

**Tableau 2.2 :** Valeurs médianes du diamètre avec leurs écarts type de la distribution log-normale des agrégats de nanoparticules de $\gamma$-$Fe_2O_3$.

La granulométrie laser sur poudre a permis de mettre évidence que la maghémite sous forme de poudre ne se présente pas sous forme de particules élémentaires mais plutôt sous forme d'agrégats irréguliers d'un diamètre moyen situé entre 300 et 400 nm avec une distribution en taille irrégulière.

**Ces résultats sont confirmés par des mesures de MET sur ces mêmes échantillons de poudre ( Figure 2.11.). En effet, si après avoir précipité et séché un échantillon de maghémite, on essaie de le remettre en suspension dans l'eau pour obtenir des images en MET on obtient des clichés tels que celui de la**

Figure 2.11.

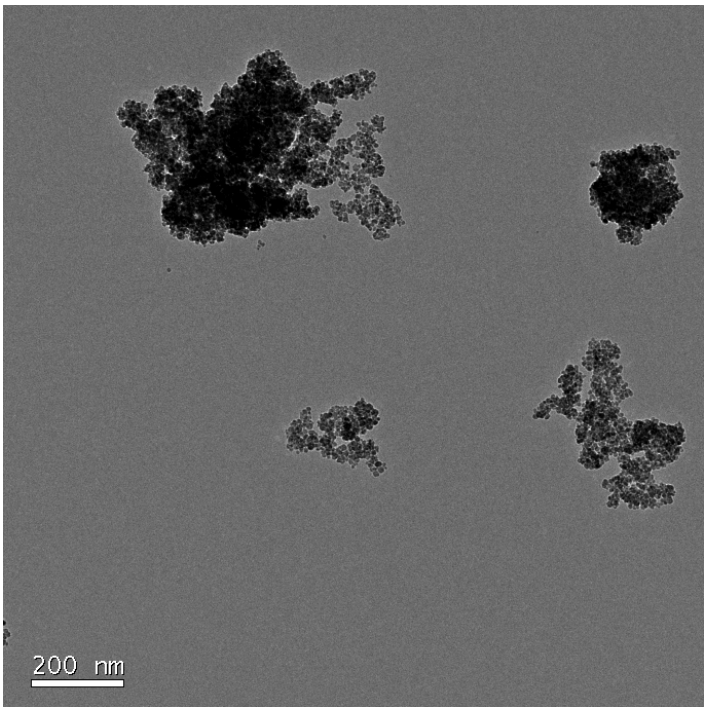



**Figure 2.11. :** Cliché de $\gamma$-$Fe_2O_3$ obtenu après précipitation et redispersion en milieu aqueux.

Les particules s'agrègent de façon définitive sans possibilité de séparation sous forme de particules individuelles. Cette image confirme la taille moyenne ainsi que la forme irrégulière de ces agrégats.

## 1.3.2. Caractérisation structurale

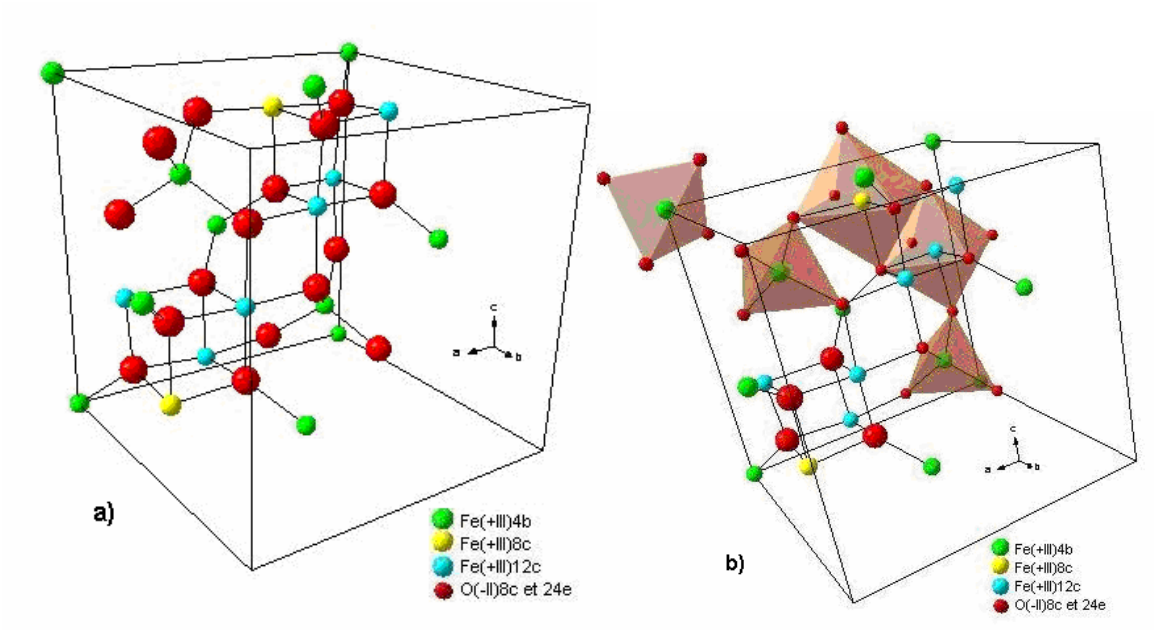
Rappel sur la structure spinelle $A[B_2]O_4$ :

La maghémite a une structure type spinelle inverse. La structure spinelle peut être décrite par une association de 8 mailles cubiques à faces centrées. Dans cette structure la moitié des 32 sites octaédriques et le 1/8 des 64 sites tétraédriques sont occupés par des cations A ou B. Il existe deux formes différentes de spinelles $A[B_2]O_4$ selon le type d'occupation des sites octaédriques et tétraédriques de la structure. Dans un spinelle normal, l'élément A occupe un site tétraédrique tandis que les deux cations B occupent des sites octaédriques, placés conventionnellement entre crochets, d'où la formule $A[B_2]O_4$. En revanche, si la moitié des cations B va se placer sur les sites tétraédriques et que les cations A sont en sites octaédriques, on obtient un spinelle inverse de formule $B[AB]O_4$.

Structure de la maghémite :

Rappelons que la maghémite est obtenue par oxydation partielle de la magnétite $Fe_3O_4$ qui a une structure de type spinelle inverse. Cette dernière est un composé à valence mixte, les $Fe^{III}$ (B) occupent tous les sites tétraédriques et la moitié des sites octaédriques, l'autre moitié de ces sites étant occupée par les $Fe^{II}$. Lors de l'étape d'oxydation, des cations métalliques $Fe^{II}$ doivent diffuser vers l'extérieur de la structure afin de conserver l'électroneutralité du composé[23]. On obtient de la maghémite avec une structure de type spinelle inverse déficitaire, représentée en Figure 2.12.a. et b., que l'on peut alors écrire : $Fe^{III}_{tétra}[Fe^{III}_{5/3}\square_{1/3}]_{octa}O_4$ où $\square$ représente les lacunes, générées en quelque sorte par le départ des $Fe^{II}$ lors de l'étape d'oxydation et illustrant ainsi la sous-stœchiométrie cationique par rapport à $Fe_3O_4$. Il a été montré que ces lacunes étaient majoritairement localisées en site octaédrique[24].

.




Figure

**Figure 2.12. :** Représentation schématique a) de la demi-maille spinelle inverse de la maghémite et b) de quelques octaèdres et tétraèdres occupés dans la structure de la maghémite.

Le diffractogramme de poudre obtenu avec les nanoparticules de maghémite est donné en Figure 2.13. Les raies de diffraction des rayons X sont très larges comparées à celles d'un matériau massif. Ce phénomène est observé avec les matériaux nanométriques et est dû à une faible cristallinité.

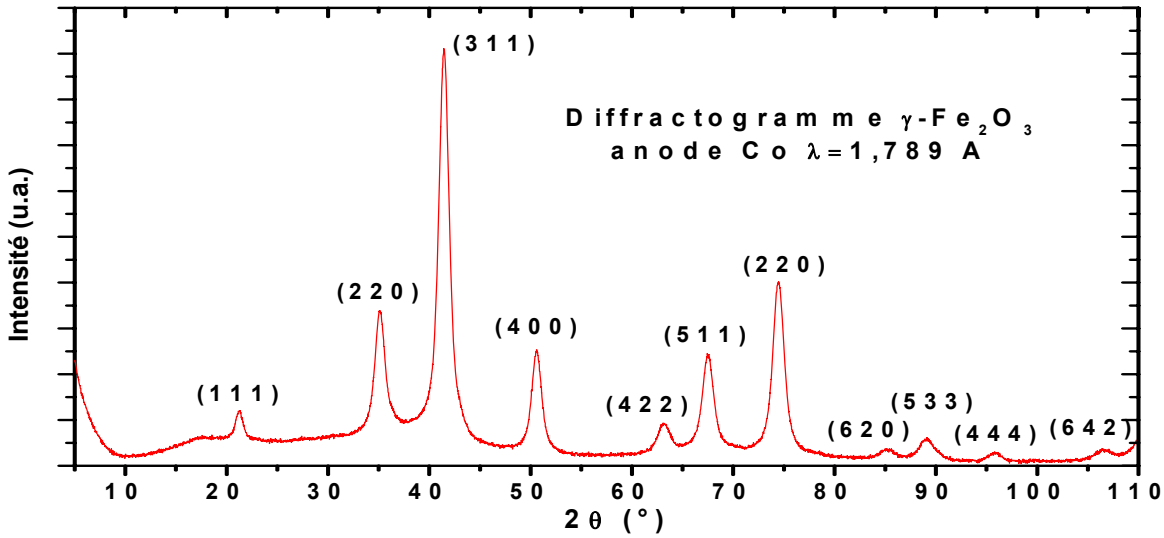



**Figure 2.13. :** Diffractogramme de la maghémite.

Le diffractogramme de la maghémite a été indexé dans une maille cubique de groupe d'espace $P4_332$. Le paramètre de maille est de 8.35 Å. Cette valeur est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature (8.35 Å)[25,26]. Elle ne dépend pas de la taille des particules[27].

La densité de la maghémite déduite du contenu de la maille ($Fe_{21.16}O_{32}$ correspondant à 8 motifs $Fe^{III}[Fe^{III}_{5/3}\square_{1/3}]O_4$) est de 4.81.

L'arrangement des lacunes qui a été observé dans le cas des particules microcristallines de maghémite[30] n'a pas pu être mis en évidence pour les nanoparticules. Le diffractogramme peut cependant être indexé avec le groupe d'espace tétragonal $P4_12_12$ (a = 8.35 Å et c = 25.00 Å). Il correspond à celui de la maghémite avec cependant des raies supplémentaires de surstructure, dues à la périodicité des lacunes. Ces raies, d'intensité très faible, seraient difficiles à observer car les raies de diffraction sont diffuses.

Il est possible de calculer la taille des monodomaines cristallins à partir de l'élargissement des raies de diffraction X en utilisant la relation de Scherrer (équation 7). Dans la maghémite microcristalline la taille de ces domaines est de l'ordre de 160 nm[28]. Les nanoparticules de maghémite d'une dizaine de nm de diamètre sont donc monodomaines et la valeur obtenue à partir du profil des raies correspond à leur taille.

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \qquad (7)$$

Où t est le diamètre du cristallite, K le facteur de forme égal à 1 si l'on utilise la largeur intégrale de la raie de diffraction et 0,89 si l'on utilise la largeur à mi-hauteur, θ l'angle de Bragg et β la largeur corrigée de la contribution instrumentale : $\beta = (B^2+b^2)1/2$, où B est la largeur à mi-hauteur d'une raie de diffraction de la maghémite étudiée et b cette même largeur pour un échantillon de maghémite bien cristallisé. Cette mesure se fait sur plusieurs raies en choisissant les plus intenses.

La taille moyenne des nanoparticules obtenue par cette méthode est de l'ordre de 8 nm ce qui est en accord avec les résultats obtenus en MET.

Cette valeur n'est qu'approximative car il faut également avoir accès aux micro-contraintes qui participent également à l'élargissement des raies de diffraction et que nous avons négligées ici.

### 1.3.3. Etude XPS de la maghémite

***Appareillage et exploitation des spectres XPS :*** *Les analyses XPS sont réalisées sur un instrument ESCALAB 220i-XL. La source est composée d'une anode en magnésium à 200 W, émettant un rayonnement X monochromatique (raie Kα du Mg, hν = 1253,6 eV). Les photoélectrons proviennent d'une zone de 150 µm de diamètre sur l'échantillon et les spectres haute résolution sont enregistrés en opérant à une énergie de passage de 20 eV, dans l'analyseur (CHA). Les spectres ont été recalés par rapport au carbone $C_{1s}$ pris à 284,6 eV. Les opérations de désommation des raies d'énergie sont réalisées en utilisant des fonctions combinant des composantes Lorentziennes et Gaussiennes.*

***Préparation des échantillons :*** *L'échantillon de maghémite a été floculé à son PIE, lavé à l'acétone puis broyé dans un mortier. La maghémite étant isolante, une attention particulière a été prise pour déposer une fine couche de matériau sur le portoir en pressant une faible quantité de poudre sur un adhésif en carbone.*

La maghémite étant isolante nous avons dû porter une attention particulière à déposer une très fine couche de maghémite de manière à ce que le maximum de poudre soit en contact avec le porte-échantillon conducteur. Nous avons également étudié l'effet du canon de compensation qui permet de rendre l'échantillon plus conducteur en lui injectant des électrons.

Le spectre général de la maghémite est représenté Figure 2.14. et les résultats repris dans le Tableau 2.3.

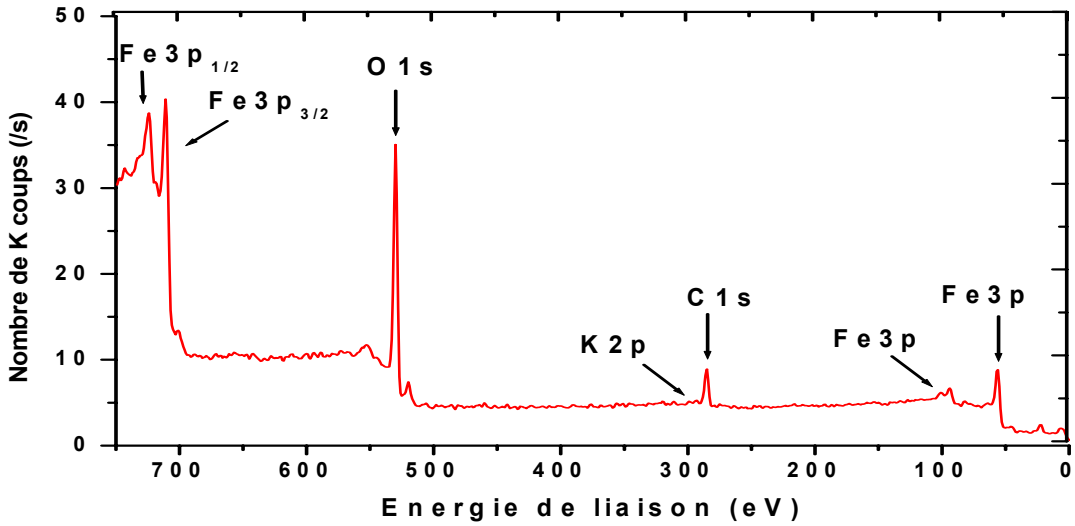



**Figure 2.14. :** Spectre général de la maghémite.

| | pics | E (eV) ± 0.2 eV | %[At] |
|---|---|---|---|
| | Fe2p1/2 | 723.6 | 31.2 |
| | Fe2p3/2 | 710.4 | |
| **maghémite** | O1s | 529.7 | 52.01 |
| **$\gamma$-$Fe_2O_3$** | K2p | 293.4 | 0.36 |
| | C1s | 284.8 | 16.42 |
| | Fe3s | 93.8 | |
| | Fe3p | 55.8 | |

**Tableau 2.3. :** Pics relevés sur le spectre général de la maghémite avec leurs énergies de liaison et leurs pourcentages atomiques respectifs.

La maghémite présente une pollution de surface par le carbone et le potassium. Le potassium (pic K2p à 293.4 eV) provient de KOH qui est utilisé pour faire floculer le ferrofluide. Il est présent en très faible quantité. La contamination par le carbone (pic C1s à 284.6 eV) est une pollution inhérente au conditionnement des échantillons et se produit par adsorption d'espèces carbonées lors de l'étape de séchage sous air. Le pourcentage atomique est relativement élevé car la surface développée par les nanoparticules est importante.

Le rapport Fe/O est de 0,6 contre 0,67 pour la stœchiométrie $Fe_2O_3$, pouvant indiquer une légère sur stœchiométrique en oxygène de l'échantillon. Cette sur stœchiométrie doit cependant être considérée avec précaution car une partie de l'oxygène peut provenir du $CO_2$ adsorbé en surface comme le montre l'étude ci-dessous du pic de l'oxygène. Nous avons alors entrepris une étude plus fine de chacun des éléments :

<u>Pic du fer</u>

Les pics photoélectrons $Fe2p_{3/2}$ et $Fe2p_{1/2}$ sont représentés sur la Figure 2.15. Ils sortent pour des valeurs d'énergie de liaison de 723,6 eV pour le pic $Fe2p_{3/2}$ et 710,4 eV pour le pic $Fe2p_{1/2}$, ils présentent une asymétrie généralement observée pour le fer[29].

L'étude de la valeur des énergies de liaison des pics photoélectron n'est pas suffisante pour déterminer l'état d'oxydation du fer, il faut également s'intéresser aux pics satellites des pics $Fe2p_{3/2}$ et $Fe2p_{1/2}$ que nous pouvons observer sur la Figure 2.15. à 731,8 et 718,3 eV. Ces pics satellites correspondent à un processus inélastique dans lequel on a un autre processus de recombinaison après l'éjection des électrons $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$.

La présence ainsi que la position de ces pics satellites près des pics de photoélectron donne des indications sur le degré d'oxydation du fer.[29] Dans un composé où le fer est à l'état d'oxydation (+II) le satellite du pic $Fe2p_{3/2}$ donne un épaulement dans le pic de photoélectron. Ce même satellite est distinct du pic photoélectron dans le cas d'un $Fe^{III}$. Dans les composés à valence mixte, tels que $Fe_3O_4$, le pic satellite disparaît du spectre.

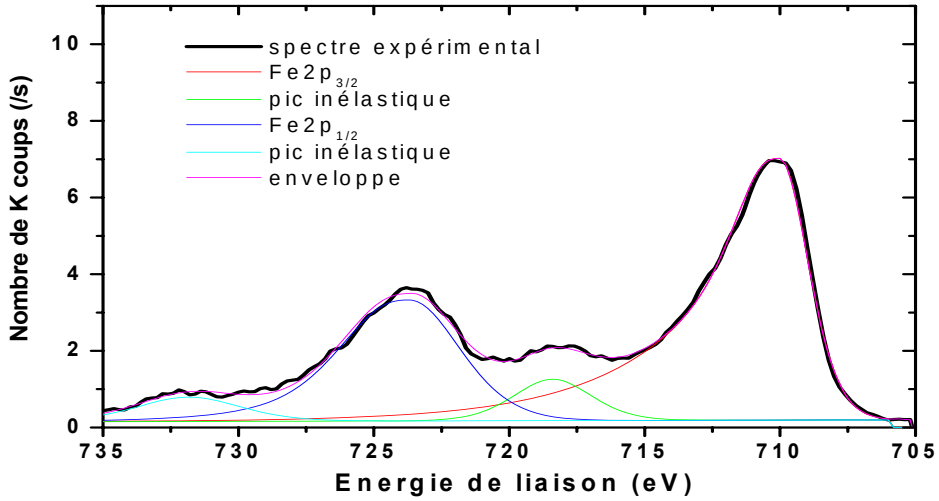



**Figure 2.15. :** Zoom sur les pics Fe2p du spectre de la maghémite avec la désommation en différentes contribution.

Les valeurs des différentes énergies de liaison sont reprises dans le Tableau 2.4. pour quelques oxydes de fer[30].

| Composé | Degré d'oxydation | $Fe2p_{1/2}$ | $Fe2p_{1/2}$ satellite | $Fe2p_{3/2}$ | $Fe2p_{3/2}$ satellite | Fe3p | $\Delta$ $Fe2p_{3/2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe | 0 | 719.65 | - | 706.50 | - | 52.25 | - |
| FeO | +II | 723.15 | 729.15 | 709.65 | 715.30 | 53.30 | 5.65 |
| $Fe_3O_4$ | +8/3 | 723.50 | - | 710.60 | - | ?? | - |
| FeOOH | +III | 723.60 | 732.40 | 710.00 | 718.50 | 55.60 | 8.50 |
| $Fe_2O_3$ | +III | 724.20 | 732.70 | 710.75 | 718.80 | 55.55 | 8.05 |
| nano $Fe_2O_3$ | | 723.89 | 732.39 | 710.4 | 718.88 | 55.5 | 8.48 |

**Tableau 2.4. :** Energies de liaison des pics photoélectron $Fe2p_{1/2}$, $Fe2p_{3/2}$ ainsi que de leurs satellites et de Fe3p en fonction de leur degré d'oxydation du fer et de la nature chimique du composé. Valeurs corrigées pour C1s = 284,6 eV.

La comparaison des énergies de liaison pour différents oxydes de fer a permis de mettre en évidence que le matériau ne correspondait pas à du FeO ou à du $Fe_3O_4$ et que le fer est à son degré d'oxydation (+III).

Il est cependant délicat de conclure entre la présence de $Fe_2O_3$ et de FeOOH, ce dernier provenant de l'hydroxylation des fers de surface, qui sont dans notre cas très nombreux. La réponse du matériau est alors la superposition des réponses de $Fe_2O_3$ et des FeOOH de surface. L'étude de la surface de $\gamma$-$Fe_2O_3$ par Mansour et Brizzolara[31] a conduit aux mêmes conclusions.

Pic de l'oxygène

Le pic photoélectron 1s de l'oxygène représenté en Figure 2.16., sort à une énergie de liaison de 529.80 eV ce qui correspond à la liaison Fe-O-Fe. Il est légèrement asymétrique. Ceci est dû à une composante sortant à une énergie légèrement supérieure et qui est due aux formes oxydées de carbones de pollution[31].

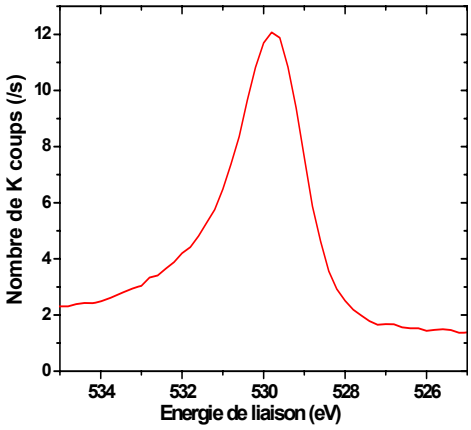



**Figure 2.16. :** Pic photoélectron 1s de l'oxygène.

## 1.3.4. Comportement Thermique.

La maghémite est thermiquement instable et se transforme spontanément et de manière irréversible en hématite $\alpha$-$Fe_2O_3$, de symétrie rhomboédrique[32], par chauffage entre 300 et 500 °C. Il est à noter que cette température de transition varie en fonction du mode de synthèse de la maghémite. On observe sur les diffractogrammes de rayons X de la maghémite de l'ambiante à 700 °C, représenté en Figure 2.17., une diminution de l'élargissement des raies de diffraction pour l'hématite, traduisant un effet de frittage et donc une taille de cristallite

plus importante. Cette figure montre que la température de transition de la phase $\gamma$-$Fe_2O_3$ vers $\alpha$-$Fe_2O_3$ se situe entre 400°C et 500°C.

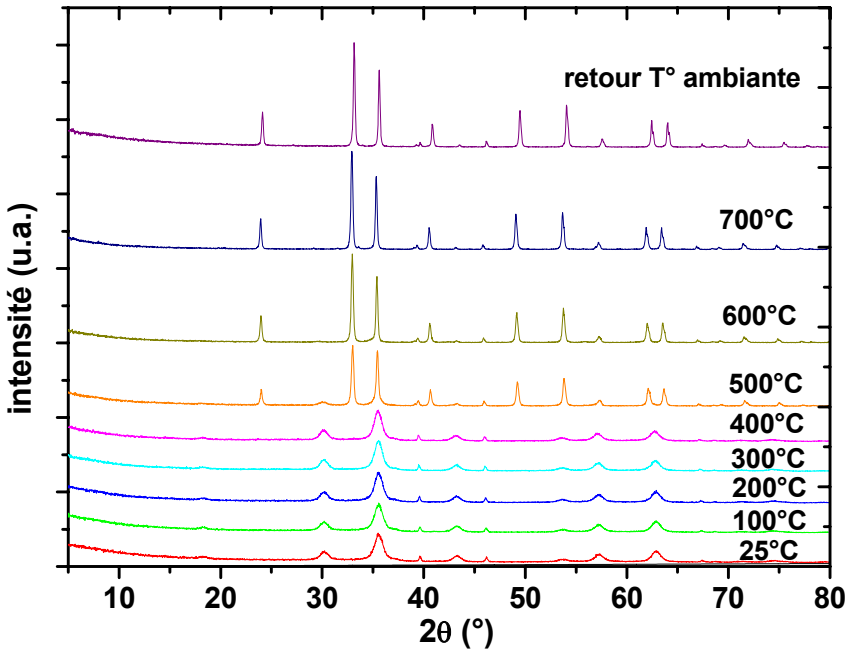



Figure 2.17. : Diffractogrammes de RX de la maghémite traitée à différentes températures.

La courbe ATG des nanoparticules est donnée sur la Figure 2.18. La perte de masse entre la température ambiante et 200 °C est attribuée au départ de l'eau physisorbée et correspond à la majeure partie de la perte de masse. Pour des températures plus élevées, (> 200°C), le processus inverse de la chimisorption s'opère et les groupements hydroxyles adjacents réagissent entre eux pour former des molécules d'eau qui s'éliminent.

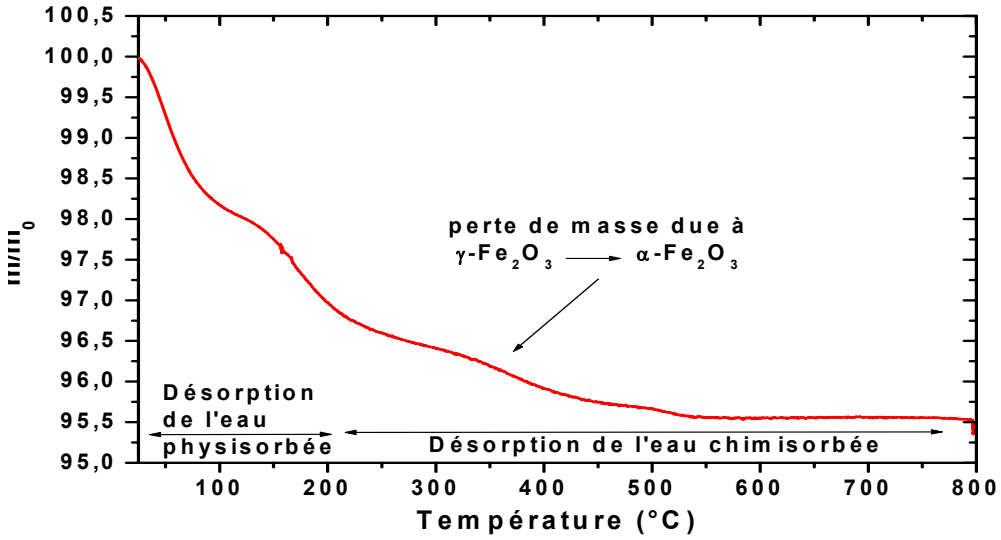



**Figure 2.18. :** Courbe ATG des nanoparticules de maghémite. Chauffage à l'air à raison de 2°C /min.

# 1.4. Caractérisation de la surface des nanoparticules.

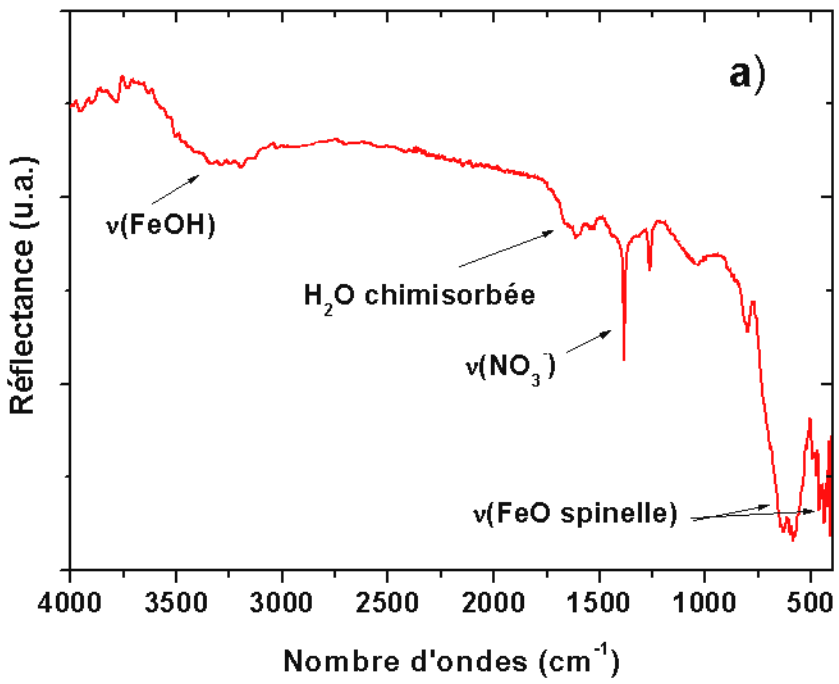
## 1.4.1. Infrarouge à transformée de Fourrier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse (DRIFT) permet d'exacerber la réponse de surface, elle est donc particulièrement utile dans le cas de l'étude de nanomatériaux.

*Un échantillon de ferrofluide à pH = 2 a été déstabilisé à l'acétone puis lavé et séché à l'étuve à 80 °C. La pastille utilisée pour l'étude a été obtenue en broyant intimement 1 mg de maghémite avec 100 mg de KBr et en pressant le tout. Les mesures ont été effectuées avec un spectromètre Brucker IFS Equinox 55 muni d'une cellule de réflexion Selector Graseby Specac. Les spectres sont obtenus après 64 accumulations et possèdent une résolution de 4 cm$^{-1}$.*

Le spectre DRIFT de 4000 à 400 cm$^{-1}$ de la maghémite est donné sur la Figure 2.19.a. L'agrandissement dans la région 1000-400 cm$^{-1}$ reporté sur la Figure 2.19.b est caractéristique d'une structure spinelle qui donne deux larges bandes vibrationnelles centrées ici à 600 et 430 cm$^{-1}$ qui sont attribuées respectivement aux modes d'élongation Fe-O en sites octaédriques et tétraédriques pour la première et au mode d'élongation Fe-O en site octaédrique[33,34]. On remarque également quelques faibles bandes à 730, 694, 645, 635, 599, 585, 573, 440 cm$^{-1}$ qui sont caractéristiques de la structure spinelle ordonnée[35,36]. Ce résultat montre que la surface des nanoparticules est désordonnée, et présente de nombreux défauts de surface tels que des marches ou des troncatures.

La large bande centrée vers 3200 cm$^{-1}$ correspond aux modes d'élongation υ(OH) des groupements de surface perturbés par des ponts hydrogènes intramoléculaires. La série de bandes vers 1600 cm$^{-1}$ correspond à l'eau chimisorbée. La bande fine à 1390 cm$^{-1}$ correspond au mode d'élongation des ions nitrates. La bande située vers 800 cm$^{-1}$ est caractéristique des modes d'élongation υ(FeOH).



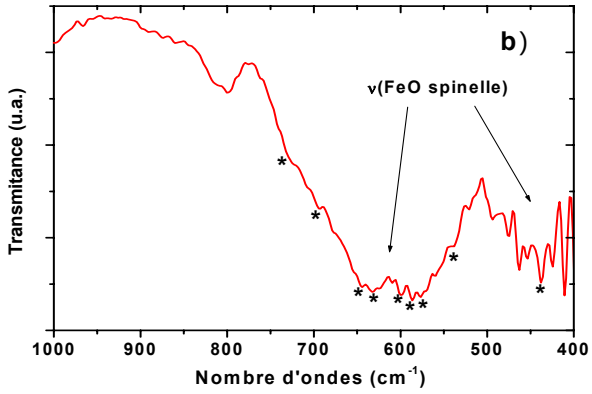




**Figure 2.19. :** Spectres DRIFT de la maghémite a) général, de 4000 à 400 $cm^{-1}$ et b) de 1000 à 400 $cm^{-1}$ (*) Bandes caractéristiques de la structure spinelle ordonnée.

## 1.4.2. Zêtamétrie

La zêtamétrie est une technique expérimentale qui permet de caractériser les charges de surface de particules en suspension dans un solvant en fonction du pH de la solution. Dans cette étude, la connaissance des charges de surface en fonction du pH est nécessaire pour pouvoir appréhender la zone de stabilité du ferrofluide.

Nous allons tout d'abord poser les bases nécessaires à la compréhension des comportements des sols ioniques en faisant ressortir les paramètres importants. Nous caractériserons par la suite le potentiel zêta des nanoparticules de maghémite.

### 1.4.2.1. Origine de la stabilité des ferrofluides

Le potentiel zêta est étroitement lié à la présence de charges de surface.

Définition des charges de surface :

En milieu liquide, les charges de surface sont essentiellement liées à la présence de groupements chimiques ioniques ou de surfactants ioniques adsorbés à la surface de particules. Les surfactants ioniques n'étant pas utilisés dans cette étude, nous n'aborderons pas ce cas.

A la surface de la maghémite, les charges de surface sont dues à la polarisation de la densité électronique de l'oxygène par le métal ce qui entraîne un affaiblissement de la liaison OH des groupements hydroxyle de surface. Ceci explique le comportement acido-basique, de type Bronsted, des oxydes dont les groupements de surface s'ionisent au contact de l'eau.

Dans le cas de la maghémite, les groupements ioniques en fonctions du pH seront :

Milieu acide $K^+$ $K^-$ Milieu basique

$$Fe \equiv OH_2^{\,+} + OH^- \Leftrightarrow Fe \equiv OH + H_2O \Leftrightarrow Fe \equiv O^- + H_3O^+$$

Les quantités de charges électriques de surface seront donc fonction du pH de la solution. La densité globale de charge nette est alors définie par :

$$\sigma_0 = (F / A)([Fe \equiv OH_2^{\,+}] - [Fe \equiv O^-])$$

où F est la constante de Faraday (96 500 $C.mol^{-1}$), A est la surface spécifique des nanoparticules de maghémite en solution ($m^2.L^{-1}$) et le deuxième terme représente la concentration en sites chargés ($mol.L^{-1}$).

Le point de charge nulle ou (PCN) est défini par le pH pour lequel la densité de charges de surface $\sigma_0$ s'annule ou encore comme la demi-somme des logarithmes des constantes de dissociation des sites de surface :

$$PCN = \frac{pK^{+} + pK^{-}}{2}$$

Le point isoélectrique (PIE) doit être distingué du PCN car il correspond à la compensation des charges de surface et non à leur annulation. Il sera essentiellement rencontré dans le cas des solides ioniques.

Définition du potentiel zêta :

Les charges de surface affectent la distribution ionique au niveau de l'interface particule-liquide. Une augmentation de la concentration en contre-ions est observée et conduit à la formation d'une double couche électrique autour de chaque particule.
Cette double couche est composée :

- d'une première couche en surface des nanoparticules composée par les groupements hydroxyles ionisés.
- d'une seconde couche externe constituée de contre-anions compensant partiellement les charges de surface, elle présente une distribution ionique déterminée par les forces électriques et par les mouvements thermiques aléatoires. Au contraire de la première couche, les ions sont ici solvatés.

L'interface entre la première et seconde couche est nommée plan interne d'Helmoltz (IHP) tandis que l'interface entre la seconde couche et la solution est nommée couche externe d'Helmoltz (OHP). C'est au niveau de cette dernière interface que le potentiel zêta sera mesuré. La structure des 2 premières couches restant stable par rapport à la nanoparticule, cette interface constituera un plan glissant.

La Figure 2.20., description qualitative de l'interface oxyde-solution, selon le modèle de Gouy-Chapman, aide à la compréhension du comportement des colloïdes.

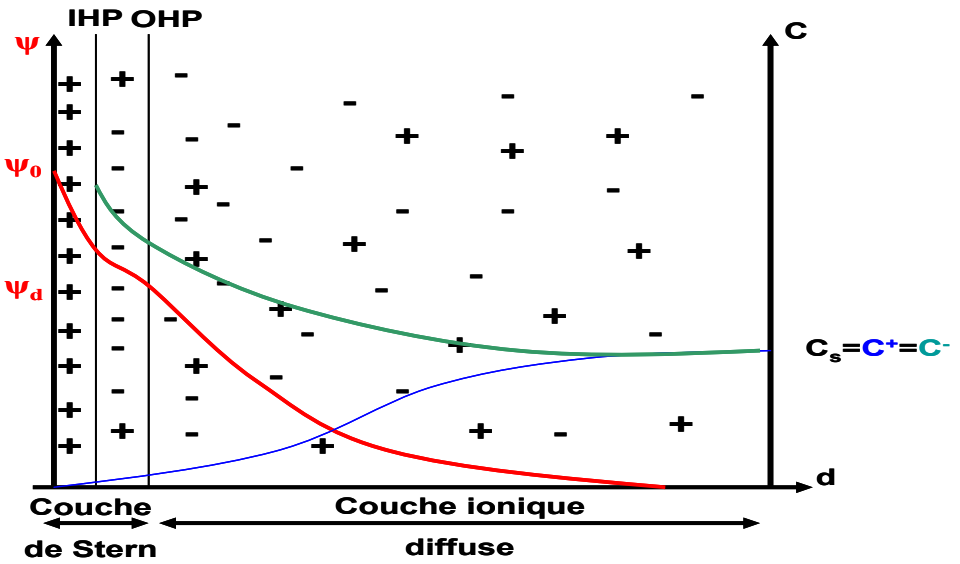



**Figure 2.20. :** Représentation schématique de la variation du potentiel électrique et de la concentration ionique en fonction de la distance par rapport à la surface de la nanoparticule suivant le modèle de Gouy-Chapman. $\Psi_0$ représente le potentiel de surface, $\psi_d$ le potentiel électrostatique au niveau de l'OHP. $C^+$, $C^-$ et $C_s$ correspondent respectivement aux concentrations cationiques, anioniques et en électrolyte en solution.

A partir de l'OHP, le potentiel électrostatique diminue en fonction de la distance avec la surface. Une augmentation de la concentration en contre-ions se traduit par une augmentation de la compensation des charges de surface ce qui mène à une diminution de la couche diffuse. La notion de force ionique est alors introduite (eq. 8) :

$$I = \frac{1}{2}\Sigma z_i^{\,2} c_i \qquad (8)$$

où $z_i$ est la charge de l'ion i et $c_i$ sa concentration.

Une concentration trop élevée en contre-ions provoque la floculation de la solution colloïdale. Cette concentration limite est donnée par [37] (eq. 9) :

$$C\lim = \frac{(4\pi\varepsilon_0)0{,}107 D^3 (kT)^5 \gamma^4}{N_A A^2 (ze)^6} \qquad (9)$$

où $\varepsilon_0$ la permittivité du vide, D la constante diélectrique de l'eau (à 25 °C, D = 80 $F.m^{-1}$), k la constante de Boltzmann, T la température (°K), $\gamma$ un paramètre qui dépend de la charge de surface (pour un potentiel élevé $\gamma$ = 1), $N_A$ est le nombre d'Avogadro, A la constante d'Hamaker et e la charge de l'électron.

Cette relation montre que le pouvoir floculant des ions multivalents est plus élevé que celui des ions monovalents.

Le pouvoir floculant des ions dépend également de leur nature. Dans le cas d'ions monovalents, les phénomènes d'adsorption spécifique sont d'autant plus marqués que les contre-ions sont polarisants. Ainsi les ions $NH_4^+$, $Na^+$, $Li^+$, $Cl^-$, $Br^-$ (ions polarisants ou structurants) ne permettent pas la dispersion des nanoparticules de maghémite respectivement en milieu basique et acide car ils s'adsorbent fortement en surface et compensent les charges qui s'y trouvent. Par contre, les ions $N(CH_3)_4^+$, $K^+$, $NO_3^-$, $ClO_4^-$ (ions peu polarisants ou indifférents) conduisent à la formation de sols anioniques et cationiques stables car ils s'adsorbent moins fortement à la surface.

Stabilité des solutions colloïdales :

La stabilité des solutions colloïdales est déterminée par la balance entre les forces répulsives et attractives. La stabilité sera dite électrostatique lorsque les forces répulsives sont générées par la présence de charges de surface.
Nous avons pu voir ici que les charges de surface et la concentration en électrolyte, respectivement liées au pH et à la force ionique, sont des paramètres déterminants pour le contrôle de la stabilité des solutions colloïdales.

#### 1.4.2.2. Mesure du potentiel zéta.

*Préparation des échantillons pour la mesure du potentiel zêta : 100 mL d'eau dans lesquels sont ajoutées quelques gouttes de ferrofluide à 25 g/L sont placés dans un bécher sous agitation magnétique. Le pH est progressivement augmenté par ajout de quantités contrôlées de solution de KOH 1 M et 10 mL de la solution sont prélevés à chaque 0,7 unité de pH. La même procédure est répétée pour les pH acide par ajout de $HNO_3$. Les échantillons sont passés dans l'appareil de mesure du potentiel zêta Zêtasizer 3000HS de Malvern et le pH final après stabilisation est à nouveau vérifié.*

La courbe de variation du potentiel zêta ($\zeta$) des nanoparticules de maghémite en fonction du pH, visible sur la Figure 2.21., nous indique que le potentiel $\zeta$ s'annule pour un pH voisin de 7. Il s'agit ici d'un point isoélectrique qui correspond à l'annulation des charges à l'intérieur de la couche ionique. Les contres ions $K^+$ et $NO_3^-$ étant des ions indifférents, leur concentration n'interfère pas sur le PCN de la maghémite qui est par conséquent égal au PIE de la maghémite.

L'addition de KOH commence à déstabiliser le ferrofluide vers pH = 5,1 car la densité de charge de surface devient insuffisante pour contrebalancer les forces attractives de Van der Waals. Vers un pH = 9, le ferrofluide commence à être redispersé du fait des charges négatives produites par l'ajout d'ions hydroxyle. Ce type de ferrofluide n'est cependant pas aussi stable que celui obtenu en milieu acide avec $HNO_3$.

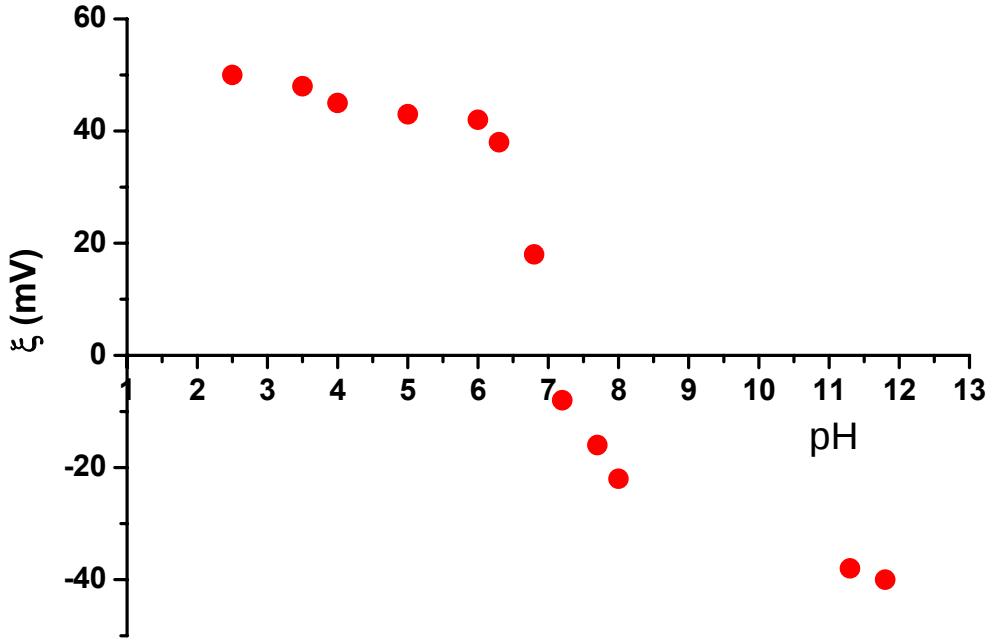



**Figure 2.21. :** Variation du potentiel zêta des nanoparticules de maghémite en fonction du pH du milieu à 25 °C.

## 1.5. Conclusion

Les techniques de caractérisation employées lors de cette étude nous ont permis de vérifier que la méthode de synthèse employée donne de manière reproductible des nanoparticules de maghémite avec une faible dispersion en taille et une très bonne stabilité colloïdale.

La structure cristalline des nanoparticules a été caractérisée et est beaucoup moins bien définie que celle de son homologue microcristallin ce qui devrait avoir des conséquences sur ces propriétés électrochimiques que nous aborderons dans la partie suivante.

La connaissance de l'état de surface a été fondamentale afin de mieux pouvoir appréhender la modification de surface par des polymères conducteurs.

Après avoir examiné et caractérisé les nanoparticules de $\gamma$-$Fe_2O_3$ , nous allons maintenant procéder dans ce qui suit à leur étude électrochimique afin de mieux cerner les relations structure-propriétés de ce matériau imputables à son caractère nanométrique.

# 2. Caractérisation électrochimique des nanoparticules de maghémite

Avant de commencer cette étude électrochimique, il est bon de rappeler la description cristallographique du matériau afin de bien cerner les mécanismes possibles d'insertion du lithium lors des cyclages électrochimiques.

## 2.1. Généralités

Depuis quelques années, l'insertion du lithium dans des structures spinelles à base de fer a été étudiée du fait de leur non toxicité d'un point de vue environnemental et de leur faible coût[38,39]. Leur faible potentiel, environ 2,5 V vs $Li^+$/Li comparé au ~3,5 V de $LiCoO_2$, limite cependant leur utilisation à des applications de stockage d'énergie dans des batteries au lithium de faible puissance. En plus de cette application électrochimique, l'insertion du lithium dans ces structures peut avoir des intérêts plus fondamentaux tels que, par exemple, la possibilité de synthétiser des composés avec des arrangements atomiques et des états de valence spécifiques qui peuvent induire des changements de propriétés magnétiques.

Nous nous référerons ici à la structure spinelle idéale $A[B_2]O_4$ qui cristallise dans le groupe d'espace $Fd\overline{3}m$. Cette structure est représentée en Figure 2.23. , elle est décrite par un empilement compact cubique à faces centrées d'oxygènes. Il y a 8 motifs par maille élémentaire, les oxygènes occupent les positions (32e), les cations B en environnement octaédrique occupent les positions (16d) et les cations A en environnement tétraédrique occupent les sites (8a). Les sites interstitiels vides sont localisés aux positions (16c), correspondant à des environnements octaédriques, et (8b) et (48f), symbolisant des environnements tétraédriques.

Chaque site tétraédrique (8a) partage 4 faces communes avec des sites octaédriques (16c) voisins ce qui permet au cation A de passer d'un site (8a) à un site (16c), ce chemin de

diffusion est représenté en Figure 2.22. Les sites (16d) ne partagent que des sommets avec les sites (8a), la diffusion ne peut donc pas se produire entre ces 2 sites.

La majeure partie des études réalisées sur la lithiation des structures spinelles à base d'oxyde de fer porte sur des composés microcristallins tels que $LiFe_5O_8$, $Fe_3O_4$ et $\gamma$-$Fe_2O_3$[40,41]. Elles ont montré que la diffusion du lithium dans ces matériaux était possible mais souvent trop faible ce qui limite les applications en tant que matériau de cathode.

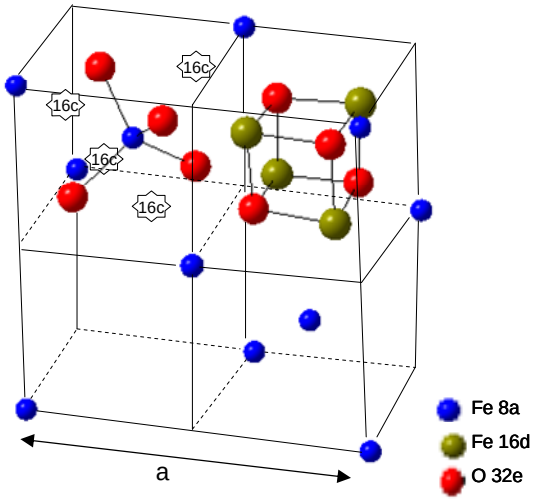



**Figure 2.23. :** Représentation d'une demi-maille de la structure type spinelle de paramètre a. Seulement la moitié de cette demi-maille a été remplie.

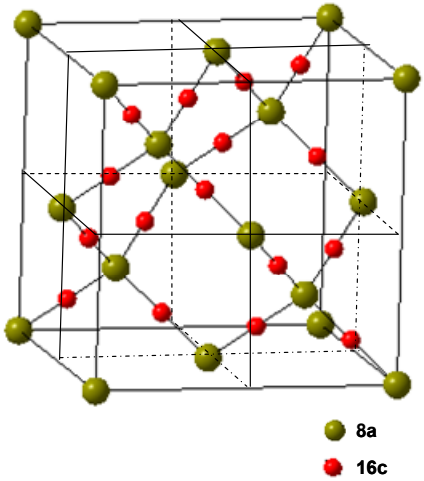



**Figure 2.22. :** Représentation du chemin de diffusion entre les sites 8a et 16c dans la structure spinelle.

Nous nous intéresserons plus particulièrement ici à l'insertion électrochimique du lithium dans la maghémite. Pernet et Strobel[40,41] se sont en effet intéressés à l'insertion à la fois chimique et électrochimique de lithium dans des particules aciculaires (0.8 µm / 0.08 µm) microcristallines de maghémite. Afin de bien comprendre le mécanisme d'insertion, il faut considérer la structure spinelle de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ dont dérive la maghémite et exprimer la formule chimique de cet oxyde dans la nomenclature spinelle $A[B_2]O_4$ décrite précédemment. La majeure partie des lacunes sont alors localisées en site (16d) ce qui donne pour formule $Fe[Fe_{1,66}\square_{0,33}]O_4$ où $\square$ représente ces lacunes. Lors de la première réduction du matériau les auteurs ont montré qu'ils pouvaient insérer 1 Li par motif $Fe_2O_3$, ce qui correspond à 1,33 Li par motif $Fe_{2,66}O_4$ dans la nomenclature spinelle, entre 3 et 1 V vs $Li^+/Li$[40, 41].

L'insertion se décompose en 3 étapes distinctes. La première s'étale jusqu'à x = 0,47 par motif $Fe_{2,66}O_4$, valeur à partir de laquelle les auteurs observent une seconde étape

caractéristique d'une transition du première ordre, enfin à partir de x = 0,93 une dernière étape.

-La première étape correspond au remplissage des sites (16d) lacunaires.

-La seconde étape correspond à la transition de phase de la structure spinelle vers la structure type NaCl. En effet, il existe une forte interaction électrostatique entre les lithiums en site (16d) et les fers en site (8a) et cette interaction est à l'origine d'une diffusion de ces derniers dans un site (16c) voisin vide. Ce réarrangement atomique mène à la structure type NaCl. Ce changement structural, caractérisé par un plateau sur les courbes chronopotentiométriques, est irréversible. Cette transition a été mise en évidence à la fois par diffraction des rayons X, des neutrons et par des calculs de stabilité thermodynamique[42]. Les méthodes de diffraction ont montré qu'après la transition de phase, les atomes de fer se trouvent en majorité en site (16d) et (16c) et en plus faible quantité en site (8a) tandis que la majorité des Li se trouve en site (16c) et une plus faible quantité en site (16d)[40].

-La dernière étape correspond au remplissage des sites (16c) vacants dans la structure NaCl. La structure étant de plus en plus compacte du fait de l'insertion de lithium, la diffusion est rapidement rendue impossible.

La transition observée lors de la seconde étape est irréversible et très peu de lithiums peuvent être désinsérés lors des étapes d'oxydation et de réduction suivantes. Ceci implique que la maghémite microcristalline ne peut pas être utilisée en tant que matériau de cathode car seulement 0,3 Li par motif $Fe_{2,66}O_4$ peuvent être échangés réversiblement.

Cependant, des études effectuées au laboratoire[43,44], et confirmées ultérieurement[45], ont montré que le comportement électrochimique de la maghémite nanocristalline était différent de celui de son homologue microcristallin. En effet, jusqu'à 1,6 Li par motif $Fe_{2,66}O_4$ peuvent être échangés réversiblement. Notre étude a pour but de préciser les mécanismes électrochimiques responsables de ce comportement original.

## 2.2. Caractérisations

Divers moyens de caractérisation ont été utilisés tels que la chronopotentiométrie, la technique de titration intermittente par potentiométrie, la diffraction des rayons X et la spectroscopie Mössbauer afin de mieux comprendre les différents mécanismes intervenant lors de la réduction des $Fe^{III}$ en $Fe^{II}$ et de l'insertion du lithium.

*Les études électrochimiques sur la maghémite ont été réalisées sur des électrodes composites constituées de 70% en masse de $\gamma$-$Fe_2O_3$, de 25% en masse de carbone ketjenblack, afin d'assurer une bonne conductivité, et de 5% en masse de PTFE, un agent liant servant à assurer la tenue mécanique de la pastille. Préalablement à leur rentrée en boîte à gants, les électrodes sont séchées sous vide à 80 °C pendant 4 h. L'électrode de référence, servant également de contre électrode, est une feuille de lithium métallique séparée de l'électrode de travail par un séparateur en microfibres de verre. L'électrolyte est constitué de 1 M $LiClO_4$ dissous dans du carbonate de propylène.*

### 2.2.1. Chronopotentiométrie

Cette technique expérimentale consiste à réduire ou oxyder l'électrode de travail avec un courant constant et à mesurer l'évolution du potentiel de cette électrode par rapport à l'électrode de référence. On obtient l'évolution du potentiel en fonction du nombre d'électrons, et donc du nombre d'ions lithium, échangés ; l'abscisse est alors graduée en capacité spécifique (mAh/g), ou en fonction du nombre x de lithium insérés par motif $Fe_2O_3$ ou par motif $Fe_{2,66}O_4$. Les échelles en capacité spécifique et en x sont proportionnelles et liées par la relation 10:

$$C = \frac{I * t}{m} = \frac{x * \mathrm{N}_A * e^-}{M} \qquad (10)$$

Où C est la capacité spécifique (As/g), I l'intensité du courant (A), t le temps (s), m la masse de matériau actif (g), x le nombre de Li inséré par motif, $N_A$ le nombre d'Avogadro, $e^-$ la charge de l'électron ($1{,}6.10^{-19}$ Coulombs) et M la masse molaire du motif ($g.mol^{-1}$).

*Les tests électrochimiques ont été réalisés avec un potensiostat Tacussel PGP201 piloté par ordinateur par le biais du logiciel voltamaster. L'électrode composite est cyclée à 8*

*mA/g de matériau actif entre 1,3 et 4,3V vs $Li^+$/Li qui correspond au domaine de stabilité de l'électrolyte.*

Le noir de carbone Ketjenblack étant présent à hauteur de 25 % en masse dans l'électrode composite, nous nous sommes également intéressés à ses propriétés électrochimiques.

Les courbes de réduction oxydation sont données en Annexe 2, Figure 1. Le Ketjenblack a une capacité de 120 mAh/g pour une densité de courant de 8 mA/g au 6ème cycle et insère du lithium essentiellement à un potentiel inférieur à 2 V vs $Li^+$/Li. Sa contribution dans les capacités des électrodes composite sera donc de 30 mAh/g

Les courbes chronopotentiométriques des 5 premiers cycles de réduction/oxydation de la maghémite, pour une densité de courant de 8 mA/g, sont représentées sur la Figure 2.24. Le potentiel en circuit ouvert de l'électrode de travail est de 3,2 V vs $Li^+$/Li. La première étape de réduction est caractérisée par une décroissance progressive du potentiel jusqu'à 1,7 V vs $Li^+$/Li, ce qui correspond à la composition $Li_{1,5}Fe_{2,66}O_4$. Par la suite, le potentiel décroît de manière plus abrupte jusqu'à 1,3 V vs $Li^+$/Li. La première oxydation est caractérisée par une capacité spécifique de 245 mAh/g, ce qui est légèrement supérieur à la capacité spécifique obtenue lors de la première réduction. Au bout de 6 cycles les courbes d'oxydation et de réduction sont réversibles et se stabilisent à une valeur de capacité spécifique de 210 mAh/g correspondant à $Li_{1,6}Fe_{2,66}O_4$.

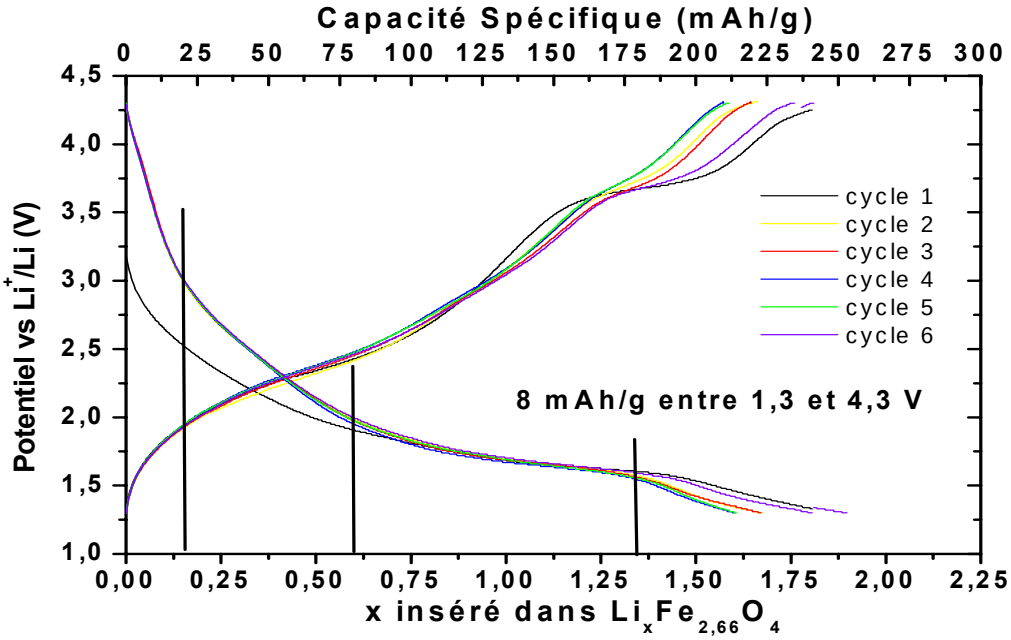



**Figure 2.24 :** Chronopotentiogramme de la maghémite cyclée à 8 mA/g.

Après le premier cycle, les courbes de réduction peuvent être divisées en 4 étapes :

-Une première étape, correspondant à 0,2 Li inséré dans $Fe_{2,66}O_4$, au cours de laquelle une diminution notable du potentiel est observée, de 4,3 à 2,9 V vs $Li^+/Li$.

-La seconde étape, allant de 0,2 à 0,65 Li inséré dans $Fe_{2,66}O_4$, est caractérisée par une diminution moins marquée du potentiel qui évolue de 2,9 à 1,9 V vs $Li^+/Li$.

-Un pseudo plateau est observé lors de la troisième étape, s'étendant de 0,65 à 1,35 Li insérés dans $Fe_{2,66}O_4$, et qui correspond à une évolution du potentiel de 1,9 V à 1,6 V vs $Li^+/Li$.

-La dernière étape est caractérisée par une diminution rapide du potentiel qui passe de 1,6 V à 1,3 V vs $Li^+/Li$ pour 1,6 Li insérés dans $Fe_{2,66}O_4$.

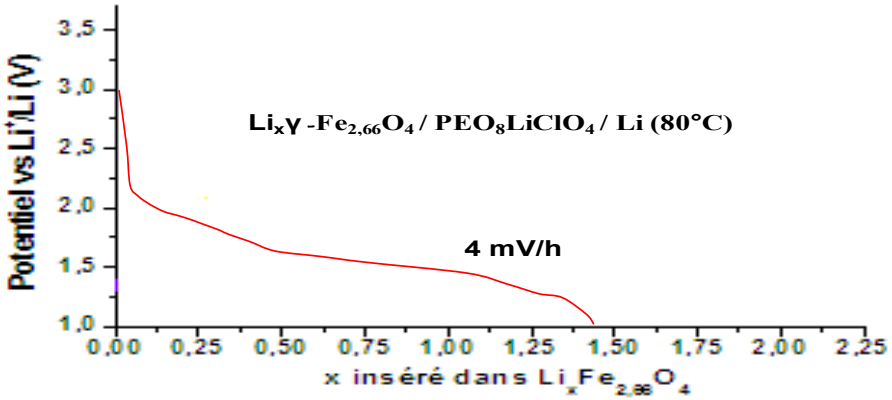



**Figure 2.25. :** Evolution du potentiel en fonction de la quantité de lithium inséré dans de la maghémite microcristalline lors de la première étape de réduction à 4 mV/h, reproduction[41].

Les courbes de décharge représentées sur la Figure 2.24. présentent des similitudes avec celle reportée par Pernet et Strobel[41], pour la maghémite microcristalline, et illustrée sur la Figure 2.25. Par analogie, nous pouvons formuler quelques hypothèses :

-La seconde étape est caractérisée par un nombre de lithium inséré de 0,45, ce qui peut correspondre au remplissage des 0,33 sites lacunaires de $Fe_{2,66}O_4$, le domaine de potentiel est également en accord avec les données présentées dans la littérature[40].

-La troisième étape, dans laquelle le pseudo plateau est observé, peut correspondre à la transition de phase de la structure spinelle inverse à la structure type NaCl. Le nombre de

lithium inséré est en accord avec cette hypothèse car la stœchiométrie de la structure type NaCl, $Li_{1,33}Fe_{2,66}O_4$, est atteinte.

-La dernière étape peut correspondre à la diffusion du lithium vers les sites 16c, non occupés, restants.

Nous pouvons cependant observer des différences entre les résultats présentés ici et ceux obtenus par Pernet et Strobel. Alors que 1,3 Li peuvent être insérés dans la structure microcristalline, 1,6 Li peuvent être insérés dans la structure nanocristalline. Cette augmentation du nombre de lithium est due à l'existence de la première étape, non observée par Pernet et Strobel, et à une troisième étape plus longue. L'existence de la première étape dans notre cas a pour conséquence de décaler l'échelle des abscisses vers des valeurs de x plus importantes. Une autre différence majeure est que le processus d'oxydo réduction est, dans notre cas, réversible.

### 2.2.2. PITT

Afin de mieux discerner les différentes étapes observées dans la partie précédente, de la chronopotentiométrie intermittente a été menée lors de la réduction de la maghémite. Cette méthode, connue sous le nom de PITT (Potensiostatic Intermitant Titration Technique), consiste à réduire le matériau par étape en laissant le temps à la cellule électrochimique entre chaque étape de se mettre à l'équilibre. Cette méthode permet d'avoir accès à l'allure des courbes dans le cas où l'on se place dans une succession d'états d'équilibre, c'est-à-dire quand les phénomènes de surtension ne perturbent pas le potentiel. La courbe obtenue est représentée en Figure 2.26.

*La réduction de la maghémite a été réalisée par palier de 12 mAh/g et avec une densité de courant de 8 mA/g de maghémite. Le potentiel est ensuite laissé en circuit ouvert et l'étape de réduction suivante est lancée lorsque le potentiel n'évolue pas au-delà de 2 mV/h.*

La capacité spécifique du matériau dans ces conditions est de 330 mAh/g, ce qui est supérieur aux précédentes observations. Ceci est expliqué par le fait que le temps est laissé au système pour se mettre à l'équilibre. Nous nous rapprochons ainsi de la capacité que l'on appellera par la suite capacité 'maximale', ou capacité 'théorique', et qui correspond à la réduction de tous les $Fe^{III}$ en $Fe^{II}$.

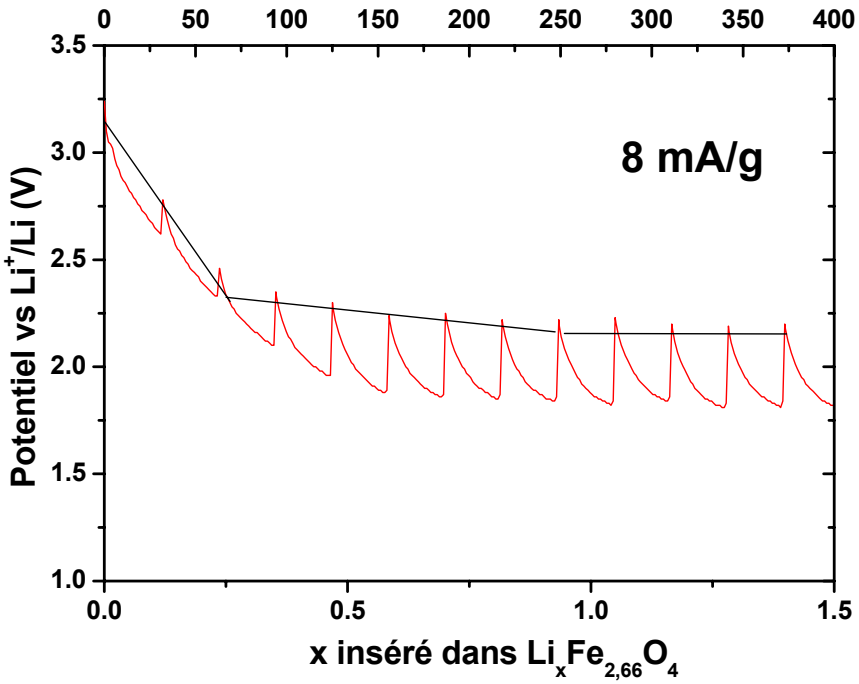



**Figure 2.26. :** Evolution du potentiel en fonction du nombre de Li insérés en mode PITT.

Les points relevés en potentiel de circuit ouvert donnent une courbe où deux étapes peuvent être discernées entre 0 et 1,5 eq. Li:

-Dans la première étape le potentiel diminue fortement de 3,1 à 2,36 V vs $Li^+$/Li pour 0,3 li inséré dans $Fe_{2,66}O_4$. Cette étape correspond à la première étape observée au § 2.2.1.

-La seconde étape est caractérisée par une diminution plus progressive du potentiel de 2,36 V pour 0,3 Li à 2,15 V vs $Li^+$/Li pour 1,5 Li. Cette étape correspond à la seconde étape observée au § 2.2.1.

## 2.2.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été réalisée sur plusieurs échantillons de maghémite pour différents taux d'insertion afin de mettre en évidence ou non une transition de phase intervenant lors du processus de réduction de la maghémite. Les diffractogrammes obtenus sont représentés en Figure 2.27.

*La maghémite a préalablement été réduite puis oxydée pendant 2 cycles afin de s'assurer que le matériau soit bien 'formaté'. Au 3ième cycle elle a été réduite ou oxydée jusqu'au potentiel désiré, potentiel qui a ensuite été maintenu jusqu'à ce que le courant s'annule quasiment afin de s'assurer que le système est à l'équilibre. La cellule a ensuite été démontée en boîte à gant afin d'éviter toute oxydation par l'air ou réaction avec l'eau ; l'électrode composite a été soigneusement lavée avec du propylène carbonate puis séchée et enfin placée dans une cellule hermétique adaptée pour la diffraction des rayons X (étude réalisée en dehors de la boîte à gant).*

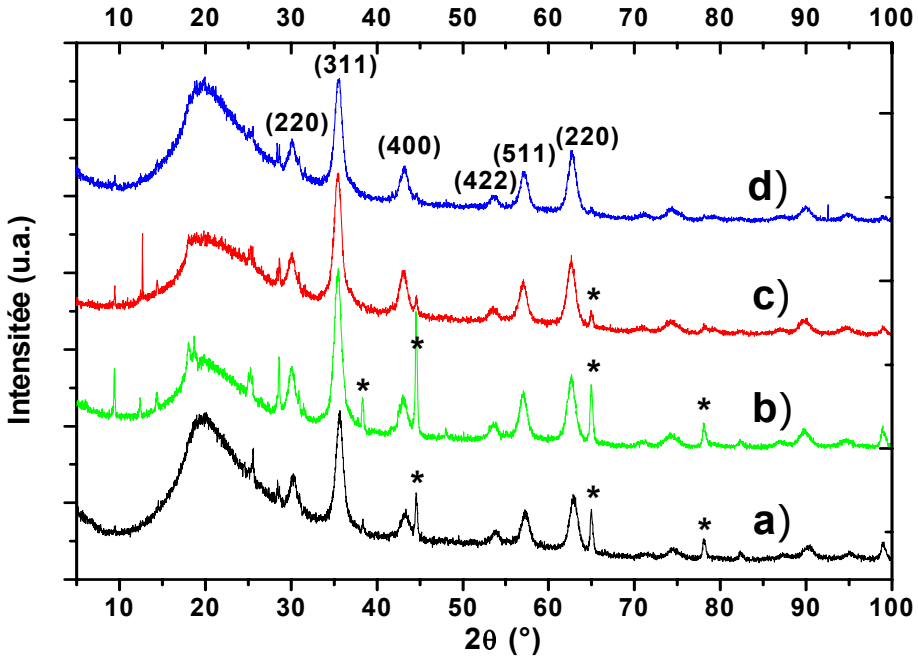



**Figure 2.27. :** Diffractogrammes des électrodes de travail obtenus à différents potentiels de repos : a) non réduite, b) réduite à 1,6 V vs Li+/Li, c) réduite à 1,3 V vs Li+/Li et d) oxydée à 4,3 V vs Li+/Li. Les pics indexés d'une * correspondent au porte échantillon.

Le large pic centré à 2θ = 20° est dû à la présence de carbone amorphe dans l'électrode composite et à la fenêtre en plastique de la cellule hermétique par laquelle passent les rayons X.

Aucune transition de phase n'a pu clairement être mise en évidence par la diffraction des rayons X. En effet, les diffractogrammes obtenus pour différents taux d'insertion sont similaires ; aucune apparition ou disparition de pic n'est observée. Toutefois, une légère augmentation du rapport des intensités des pics (400)/(311) est observée qui pourrait être le signe d'une évolution de la structure spinelle vers la structure type NaCl. Le passage des fers des sites tétraédriques en sites octaédriques va en effet appauvrir ou enrichir des familles de plans qui diffracteront davantage ; il s'ensuivrait une diminution des intensités des raies (220), (311) et (511) et une augmentation des intensités des raies (111), (222) et (400)[45].

Cette observation a déjà été faite dans le cas d'une autre étude, simultanée à la nôtre, portant sur la maghémite nanocristalline[45]. Tout comme nous, les auteurs n'observent aucun changement structural et ce en réduisant la maghémite jusqu'à 1 V vs $Li^+/Li$. Précisons également que le même type d'étude a été mené dans le cas de l'hématite ($\alpha$-$Fe_2O_3$) nanocristalline[46,47]. L'hématite microcristalline transite de la structure hexagonale à la structure cubique dès que la composition $Li_{0,03}Fe_2O_3$ est atteinte. Dans le cas de nanoparticules nanométriques, cette transition de phase est retardée jusqu'à x = 1 dans $Li_xFe_2O_3$[46,47].

Un agrandissement de la raie (311) des diffractogrammes de a) la maghémite non lithiée et c) la maghémite réduite à 1,3 V vs $Li^+/Li$ est représenté sur la Figure 2.28. Elle illustre l'augmentation du paramètre de maille dû à l'insertion du lithium dans la structure. Les évolutions correspondantes de ce paramètre et du volume de la maille sont reportées dans le Tableau 2. 5.

| échantillon | Paramètre de maille a (Å) | Augmentation du paramètre a (%) | Volume de la maille (Å$^3$) | Augmentation du volume (%) |
|---|---|---|---|---|
| a) non réduit | 8,351 | - | 582,4 | - |
| b) réduit à 1,6 V | 8,385 | 0,41 | 589,5 | 1,23 |
| c) réduit à 1,3 V | 8,386 | 0,42 | 589,7 | 1,26 |
| d) réoxydé à 4,3 V | 8,368 | 0,20 | 586,0 | 0,61 |

**Tableau 2. 5 :** Paramètres de maille (a) et volumes de la maille avec leurs augmentations relatives (%) de la maghémite pour différents états de réduction.

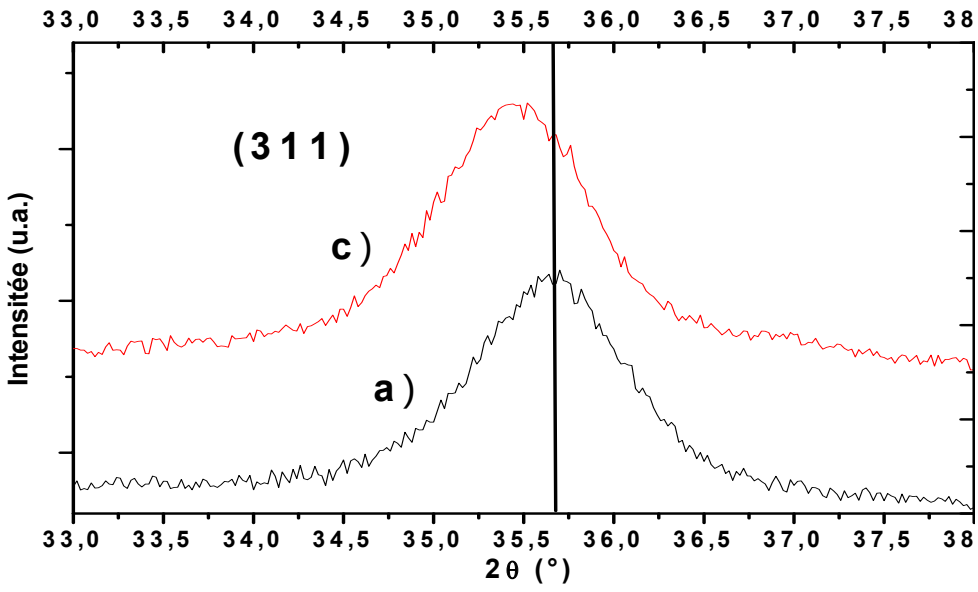



**Figure 2.28 :** Agrandissement de la raie (311) des diffractogrammes a) de la maghémite non lithiée et c) de la maghémite réduite à 1,3 V vs $Li^+/Li$.

Le paramètre de maille augmente avec l'insertion du lithium jusqu'à une valeur maximale de 8,386 Å. Il ne reprend pas sa valeur initiale lorsque le lithium est désinséré de la structure ce qui traduit une modification de cette dernière. La valeur de l'augmentation du paramètre de maille est en accord avec la valeur récemment trouvée par Kanazaki et al.[45] dans le cas de maghémite nanocristalline.

## 2.2.4. Mössbauer

Des études préliminaires de ce matériau à différents potentiels ont été menées en spectrométrie Mössbauer. Cette technique permet en effet de détecter les changements survenant au niveau du centre métallique lors du cyclage de la batterie. Les premiers résultats sont illustrés sur la Figure 2.29.

L'examen de ces divers spectres, montre que la présence de Carbone et de PTFE semble modifier très légèrement la maghémite de départ mais le spectre peut être déconvolué de la même façon en deux parties distinctes : une première partie caractérisée par un sextuplet correspondant à la partie magnétiquement ordonnée du matériau[48] et une seconde caractérisée par une raie centrale très large (doublet quadrupolaire) signature d'un comportement de grains fins entraînant un phénomène de superparamagnétisme[49]. La polarisation à 1.7V semble

affecter l'électrode et la modifier par rapport à l'électrode de départ. Le spectre obtenu semble montrer une meilleure résolution de la composante sextuplet et pourrait nous faire penser à une augmentation de la partie magnétique au détriment de la partie non magnétiquement ordonnée. En revanche, pour la polarisation réalisée à 1.3 V le spectre est drastiquement modifié. L'électrode semble réagir comme un composé non magnétiquement ordonné, avec une disparition presque totale du sextuplet et l'apparition de deux types de fer : un fer trivalent et d'un fer divalent. Une réduction est ainsi observée sous l'effet de cette polarisation. Il n'est pas exclu que le fer divalent ne puisse exister dès la polarisation à 1.7V.

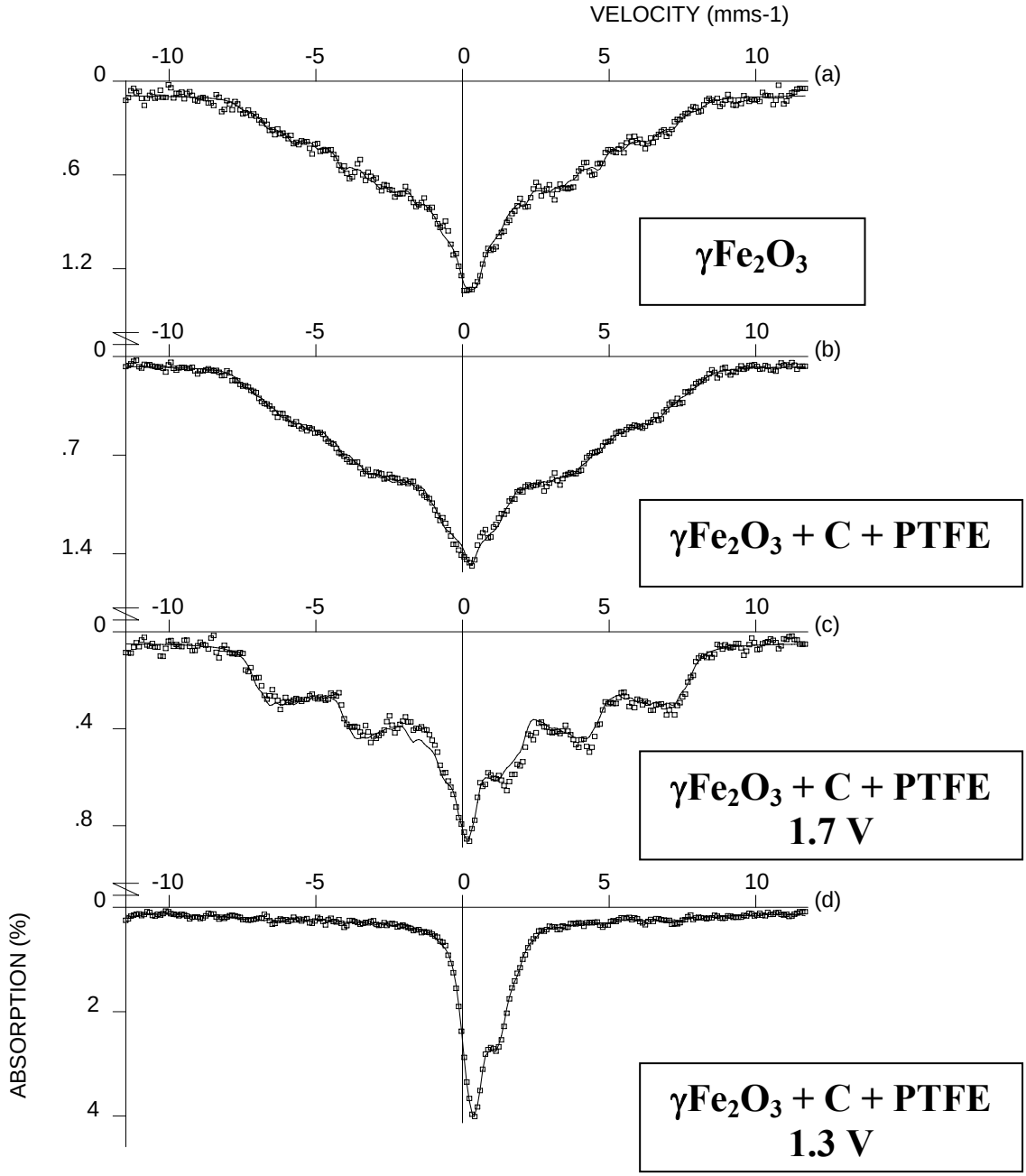



**Figure 2.29. :** Spectres Mössbauer à 293 K d'une pastille de γ-$Fe_2O_3$ brute, puis maintenue à différents potentiels après trois cyclages consécutifs.

Ces résultats restent très qualitatifs mais laissent présager de l'intérêt de la spectroscopie Mössbauer vis à vis de cette étude. Des études à plus petites vitesses sont nécessaires pour affiner l'existence des deux sites obtenus sous polarisation. De même, des études en fonction de la température ou sous champ pourraient être intéressantes pour quantifier les effets ou les différences observées, d'autant plus que ces effets sont le résultat de processus réversibles, puisque nous avons pris soin de faire cycler cette batterie au moins trois fois avant de faire les enregistrements Mössbauer.

## 2.3. Conclusion

Nous avons pu voir dans cette partie que la maghémite nanocristalline peut, à la différence de son homologue microcristallin, insérer réversiblement 1,6 Li par motif $Fe_{2,66}O_4$. à 8 mA/g. La quantité de lithium insérée augmente pour atteindre pratiquement 2 Li par motif $Fe_{2,66}O_4$ lorsque l'on se place dans une succession d'états d'équilibre.

Nous avons pu mettre en évidence que cette insertion réversible était liée au processus électrochimique intervenant lors de la première étape mentionnée au § 2.2.1. Figure 2.24., qui atténue la transition de phase. Nous reviendrons sur ce point au § 3 ci-dessous.

# 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Nous avons vu précédemment que la maghémite nanocristalline pouvait, au contraire de son homologue microcristallin, insérer réversiblement jusqu'à 1,3 lithium par motif $Fe_2O_3$. Il nous a donc semblé intéressant de caractériser les processus intervenant lors des étapes d'oxydation et de réduction afin d'expliquer la différence de comportement avec l'état microcristallin.

Du fait de la présence de nombreux défauts structuraux (liaisons pendantes, polyèdres de coordination distordus etc.), localisés principalement à la surface sur une épaisseur de quelques Å., des nanocristallites et aux joints de grains, les matériaux nanocristallins présentent de nombreux états électroniques localisés entre la bande de conduction et la bande de valence[50]. Une des conséquences de ce modèle de bande sur les propriétés

électrochimiques est l'introduction du 'processus électrochimique 1' qui a pour conséquence de rendre le processus d'oxydo-réduction ultérieur ('processus électrochimique 2') réversible. Dans le 'processus électrochimique 1' symbolisée sur la Figure 2.30. par ' 1', l'apport d'électrons correspond au remplissage des états localisés vacants, à dominante cationique, engendrés par les défauts structuraux de surface. Les ions lithium vont ainsi s'insérer au voisinage des cations de surface ainsi réduits. La surface du matériau nanocristallin s'en trouve modifiée de telle sorte que le processus électrochimique suivant, symbolisé par '2' sur la figure, devient réversible alors qu'il ne l'est pas pour l'homologue microcristallin[50]. Le 'processus électrochimique 2' correspond au remplissage de la bande de conduction (ou des états vacants de cœur), s'effectuant au cœur des nanocristallites (Figure 2.30.). Dans le cas de l'exemple de $\gamma$-$Fe_2O_3$ nanocristallin, le 'processus électrochimique 1' correspond à l'étape 1 et le 'processus électrochimique 2' aux 3 étapes suivantes déjà décrites (§ 2.2.1 et § 2.2.2 Figure 2.24.). Un matériau nanocristallin se comporterait donc comme un 'système' dans lequel 'surface' et 'cœur' sont clairement différenciés.

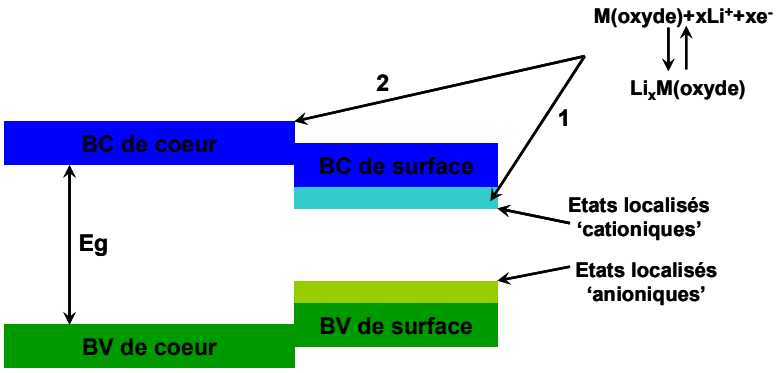



**Figure 2.30. :** Schéma de bande différenciant le processus d'insertion en surface (processus électrochimique 1) et en cœur (processus électrochimique 2) dans un matériau nanocristallin[50].

Compte tenu de la distribution étendue des états localisée au sein de la bande interdite, Eg, le processus 1 de réduction se traduit par une évolution progressive du niveau de Fermi du matériau et donc du potentiel de l'électrode. En d'autres termes, du point de vue des courbes chronopotentiométriques, ce processus se manifeste par une évolution progressive du potentiel de la batterie. Le second processus électrochimique, correspondant au remplissage des 'états de cœur', qui sont répartis dans un domaine d'énergie plus restreint, se traduit par une évolution moins marquée du potentiel. Si, par ailleurs, ce second processus engendre un changement structural, un plateau de potentiel sera également observé.

Expérimentalement, c'est bien ce que nous avons observé pour l'évolution de la courbe (E,t) de la maghémite au chapitre 2.2.

Dans cette étude, nous avons essayé de caractériser ces processus électrochimiques par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Les processus d'insertion dans les nanomatériaux ont peu été étudiés[51]. A notre connaissance, cette étude sur $\gamma$-$Fe_2O_3$ est la première à proposer une explication sur les différences observées entre les états microcristallin et nanocristallin en s'appuyant sur la SIE.

## 3.1. Théorie

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a tout d'abord été utilisée pour l'étude d'espèces adsorbées à la surface d'une électrode par Gerischer et Mehl[52] ou encore Weiniger et Breiter[53] vers la fin des années 50.

Cette technique repose sur le fait que le comportement électrique de l'interface électrode-solution et les processus faradiques qui y prennent place peuvent être traités en termes de circuits électriques équivalents. Ces « circuits » ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale (potentiel ou courant) de l'électrode. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption…) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité...) qui sont placés en parallèle ou en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents. On peut alors estimer les valeurs des paramètres électrochimiques tels que la constante de diffusion des ions $Li^+$ insérés et les transferts de charge électroniques.

Un des avantages de cette technique est qu'elle permet l'étude des processus rapides, qui donneront une réponse aux fréquences élevées, des processus lents, qui donneront une réponse à plus basses fréquences. Il est dont possible de séparer les différents processus, des plus rapides aux plus lents.

### 3.1.1. Principe

Le principe de résistance électrique est basé sur la capacité d'un circuit à résister à un courant électrique. La loi d'Ohm (eq. 11), nous donne la relation entre la tension en Volts (V), le courant en Ampères (A) via la résistance électrique en Ohms (Ω). La résistance est indépendante de la fréquence ; il n'y aura donc pas de déphasage induit entre le courant alternatif et sa tension alternative.

$$E = \frac{R}{I} \tag{11}$$

Les systèmes étudiés ici ont des comportements un peu plus complexes. On doit alors abandonner le concept de résistance et on parle d'impédance qui est un terme beaucoup plus général. Cette impédance correspond toujours à la capacité d'un circuit à résister à un courant électrique mais elle peut dépendre de la fréquence du courant et induire un déphasage entre le ce dernier et la tension.

L'impédance électrochimique doit être mesurée lorsque la cellule électrochimique est à l'équilibre à un potentiel $E_0$ ou à un courant $I_0$. On applique alors une tension sinusoïdale $\widetilde{E}$(t) (eq. 12) à la cellule électrochimique autour du potentiel d'équilibre $E_0$; que l'on prend comme origine du potentiel. On mesure ensuite la réponse alternative en courant induit $\widetilde{I}$ (t) (eq. 13) comme illustré en Figure 2.31.

$$\widetilde{E}(t) = \Delta E \cos(\omega t) \tag{12}$$

Où $E_0$ est la composante continue de la tension, ΔE est l'amplitude du signal d'excitation, ω la pulsation en $rad^{-1}$ et t le temps en s.

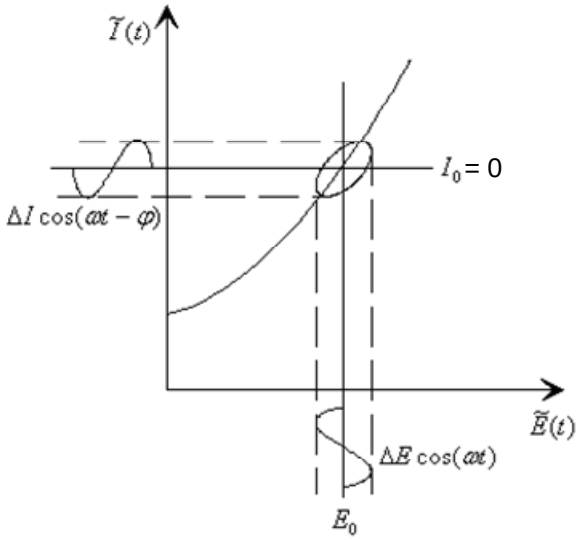



**Figure 2.31. :** Principe de la SIE.

$$\tilde{I}(t) = \Delta I \cos(\omega t - \varphi) \tag{13}$$

ΔI est l'amplitude du courant en réponse au signal d'excitation et φ le déphasage du signal de la réponse par rapport à l'excitation.

La pulsation est liée à la fréquence par la relation 14:

$$\omega = 2\pi f \tag{14}$$

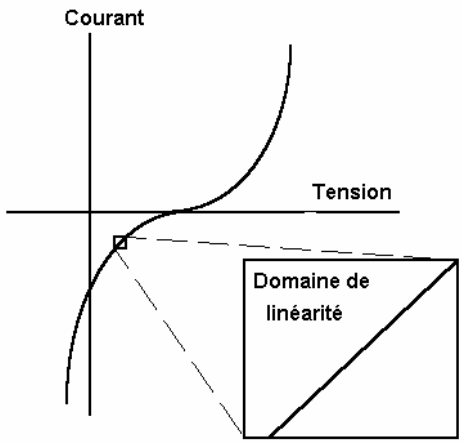



**Figure 2.32. :** Domaine de linéarité de la courbe courant-tension

Il est fondamental d'utiliser une excitation de faible amplitude de façon à ce que la réponse soit linéaire. Ceci est illustré sur la Figure 2.32. où nous pouvons voir sur la courbe (I,E) que dans certains endroits la relation entre courant et tension est linéaire.

Expression de l'impédance :

Lorsque les conditions précédemment citées sont respectées, l'impédance du système est donnée par la relation 15:

$$Z(t) = \frac{\Delta E \cos(\omega t)}{\Delta I \cos(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \qquad (15)$$

Où $Z_0$ est l'amplitude de l'impédance.

Représentation des résultats :

Les courbes d'impédance peuvent être représentées sur des diagrammes de Bode ou dans le plan de Nyquist[54]. Les diagrammes de Bode (Figure 2.33. ) nous donnent sur deux graphiques l'évolution de l'amplitude de Z(t) et du déphasage en fonction du logarithme de la pulsation ω. Ils conduisent notamment à distinguer les différentes constantes de temps du système électrochimique par la présence de rupture de pente. La Figure 2. 32. donne un exemple caractéristique du diagramme d'impédance dans le plan de Bode pour une résistance R en parallèle avec une capacité.

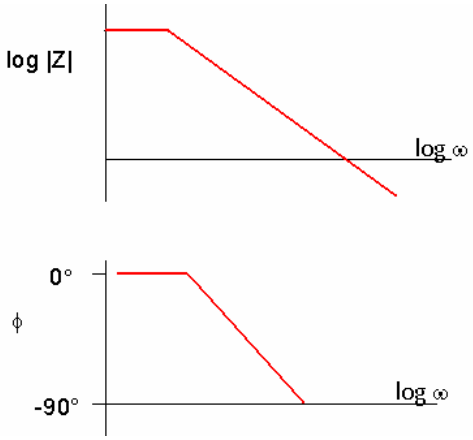



**Figure 2.33. :** Représentation de l'impédance sur les diagrammes de Bode.

La représentation dans le plan de Nyquist (Figure 2.34. ) nous donne la partie réelle $Z_{Re}$ en fonction de la partie imaginaire $Z_{Im}$ de l'impédance (cf. (eq. 10)). La Figure 2.34. décrit également l'exemple d'un circuit RC. Un demi cercle capacitif apparaît en démarrage aux hautes fréquences par un déphasage φ = 90°. Une retombée sur l'axe des réels est ensuite observée lorsque la fréquence diminue.

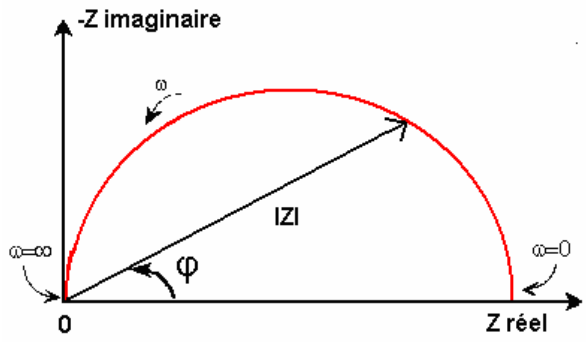



**Figure 2.34. :** Représentation de l'impédance dans le plan de Nyquist.

La représentation dans le plan de Nyquist est la plus souvent utilisée car elle permet de caractériser rapidement les différentes étapes du processus réactionnel. Les principaux processus rencontrés étant le transfert de charge électronique, la diffusion des ions et l'adsorption d'espèces ; ce dernier processus pouvant engendrer des réponses inductives, c'est-à-dire une amplitude du signal qui apparaît en dessous de l'axe des réels.

Pour tracer l'impédance dans ce plan il faut exprimer le potentiel et le courant en termes complexes (c'est-à-dire en faisant intervenir une composante réelle et une composante imaginaire), en utilisant la relation d'Euler (16)[54] :

$$\exp(j\phi) = \cos(\phi) + j\sin(\phi) \tag{16}$$

Ce qui nous donne :

$$E(t) = \Delta E \exp(j\omega t) \tag{17}$$

Et :

$$I(t) = \Delta I \exp(j\omega t - j\varphi) \tag{18}$$

L'impédance a alors la forme :

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\sin\phi) \tag{19}$$

Qui peut également s'écrire :

$$Z = Z_{RE} + jZ_{\mathrm{Im}} \tag{20}$$

### 3.1.2. Processus électrochimiques et éléments de circuit équivalents

Les courbes obtenues expérimentalement en spectroscopie d'impédance peuvent être comparées à celles obtenues avec des circuits électriques équivalents. On représente certaines étapes du processus électrochimique par des composants de circuits électriques équivalents. Ces circuits peuvent contenir des résistances et des capacités. Ces derniers doivent avoir une signification physique dans le mécanisme réactionnel étudié afin d'en valider la présence. Voici quelques uns des éléments les plus communément rencontrés.

**Résistance de solution :**

La résistance de solution $R_s$ doit être prise en compte quand on dessine le circuit équivalent de la cellule électrochimique. Elle prend en compte la résistance de l'électrolyte et de la cellule électrochimique.
La résistance d'une solution ionique dépend du type d'ions présents, de leurs concentrations, de la température et de la géométrie de l'espace dans lequel la conduction ionique se fait.
La résistance est donnée par la relation (21) :

$$\mathrm{Rs} = \rho \frac{l}{S} \tag{21}$$

Où ρ est la résistivité de l'électrolyte (en Ω.m), S la surface (en m²) des électrodes et l la longueur l (en m) séparant ces 2 électrodes.

**La capacité de double couche :**

Une double couche électrochimique se forme à l'interface électrode/électrolyte (Figure 2.35.). Cette double couche est formée par des ions provenant de la solution et qui sont adsorbés en surface de l'électrode. Ces charges sont séparées de celles contenues à l'intérieur de l'électrode par quelques angströms, ce qui constitue les armatures d'un pseudo-condensateur d'épaisseur très mince.

La valeur de la capacité de double couche dépend du potentiel d'électrode, de la température, des types d'ions en présence, de leurs concentrations, de couches d'oxydes en surface de l'électrode, de la porosité, des impuretés adsorbées, etc.

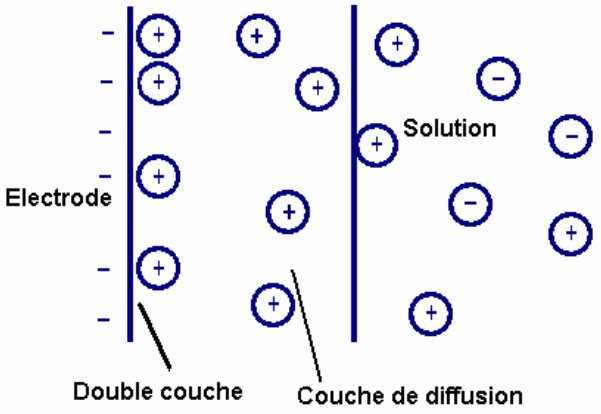



**Figure 2.35. :** Double couche à la surface d'une électrode.

**Résistance de transfert de charge :**

On doit considérer ici le cas d'une électrode métallique plongeant dans un électrolyte contenant les espèces Ox et Red.
La réaction de transfert de charge entre ces espèces est observée lorsque l'on applique un potentiel E à l'électrode :

$$Ox + n\,e^- \leftrightarrow Red \qquad (22)$$

La cellule est alors traversée par un courant faradique dont l'expression générale, en fonction du potentiel appliqué, est donnée par la relation de Buttler Volmer[55] (eq. 23) dans le cas du processus décrit en (12):

$$i = i_0\left[\frac{[\mathrm{Re}\,d]_{él}}{[\mathrm{Re}\,d]_{sol}}\exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E_0)\right]-\frac{[Ox]_{él}}{[Ox]_{sol}}\exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E-E_0)\right]\right] \qquad (23)$$

Sous faible polarisation ($E \approx E_0$), le système est à l'équilibre et l'expression de la résistance de transfert de charge est donnée par l'eq. 24:

$$R_{tc} = \frac{RT}{nFi_0} \qquad (24)$$

La connaissance de $i_0$ permet alors d'estimer la valeur de la résistance de transfert de charge. Une valeur élevée de $R_{tc}$ traduit une faible valeur de $i_0$ et un processus considéré comme lent.

**Impédance de Warburg :**

En 1899, Warburg propose un modèle qui décrit la dépendance en fréquence de l'impédance de diffusion[56]. Cette impédance représente en quelque sorte la résistance de transfert des espèces (ions lithium dans notre cas) insérées au sein de l'électrode. Dans le cas où la diffusion des ions se fait dans une couche d'épaisseur infinie, elle a pour expression (25):

$$Z_w(\omega) = \frac{RT}{C\ n^2F^2A\sqrt{j\omega D}} = \frac{RT}{Cn^2F^2A\sqrt{2\omega D}}(1-j) \qquad (25)$$

Où ω est la pulsation, R la constante des gaz parfaits (8.314 $Jmol^{-1}K^{-1}$), T la température en °K, C la concentration de l'espèce considérée au sein de l'électrolyte ($mol.cm^{-3}$), n le nombre d'électrons échangé dans la réaction, F la constante de Faraday (F = 96 500 C), A la surface active (cm²) et D le coefficient de diffusion de l'espèce.

Elle est caractérisée dans le diagramme de Nyquist par une droite formant un angle de 45° par rapport à l'axe des réels et est représentée par :

**Elément de phase constante (CPE) :**

Les éléments symbolisés par des capacités, tels que la double couche, agissent rarement comme des capacités pures. On observe plutôt un demi-cercle capacitif avec un centre décalé au dessous de l'axe des réels. Les explications les plus communément admises sont une inhomogénéité de l'électrode à l'origine de la dispersion de la constate de temps du circuit RC.

L'élément de phase constante, plus communément appelé CPE, a été introduit pour permettre la modélisation des courbes expérimentales. L'impédance associée à la CPE a pour expression mathématique[57] (26):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{\beta}} \qquad (26)$$

Où Q est l'admittance moyenne prenant en compte une dispersion des constantes de temps autour d'une valeur moyenne, avec un cœfficient de dispersion β ($0 < \beta < 1$). Pour le cas où $\beta = 1$, il n'y a pas de dispersion de la constante de temps et Q est purement capacitive et est alors exprimée en Farad.

Une conséquence de l'équation (26) est que l'impédance de la CPE est indépendante de la pulsation ω et a une valeur d'angle constante de -(90* β).

La Figure 2.36. donne l'évolution de l'impédance d'une capacité (-) lorsqu'elle est remplacée par un élément de phase constante (--).

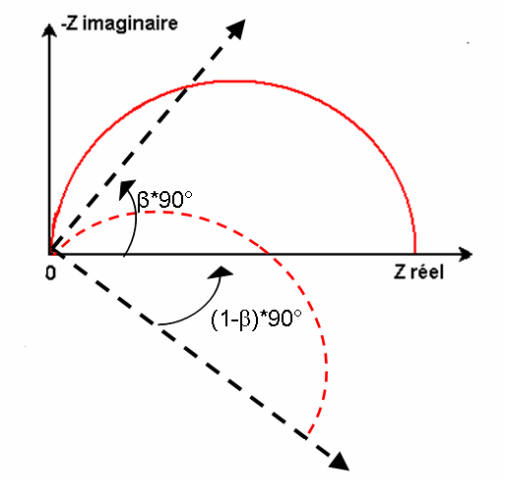



**Figure 2.36. :** Représentation d'un demi-cercle capacitif (-) et de celui obtenu avec la CPE (--) dans le plan de Nyquist.

**Circuit équivalent de Randles :**

Le circuit équivalent de Randles[54] est très souvent employé pour caractériser un mécanisme réactionnel. Il est représenté en Figure 2.37. dans le cas d'un processus de transfert de charge suivi d'une diffusion, il inclut une capacité de double couche $C_{dl}$ en parallèle à une résistance de transfert de charge $R_{tc}$ en série à une résistance de Warburg W, le tout étant en série avec une résistance de solution.

La Figure 2.37. donne la courbe obtenue pour ce type de circuit dans le plan de Nyquist. On y observe un demi-cercle capacitif aux hautes fréquences caractéristiques du processus de transfert de charge et qui est représenté par $R_{tc}$ et $C_{dl}$. Ensuite la droite aux basses fréquences faisant un angle de 45° avec l'axe des réels est caractéristique du processus de diffusion d'espèces chargées au sein de l'électrode et provenant de l'électrolyte ; ce processus de diffusion jusqu'au voisinage du collecteur de courant est représenté par W (25).

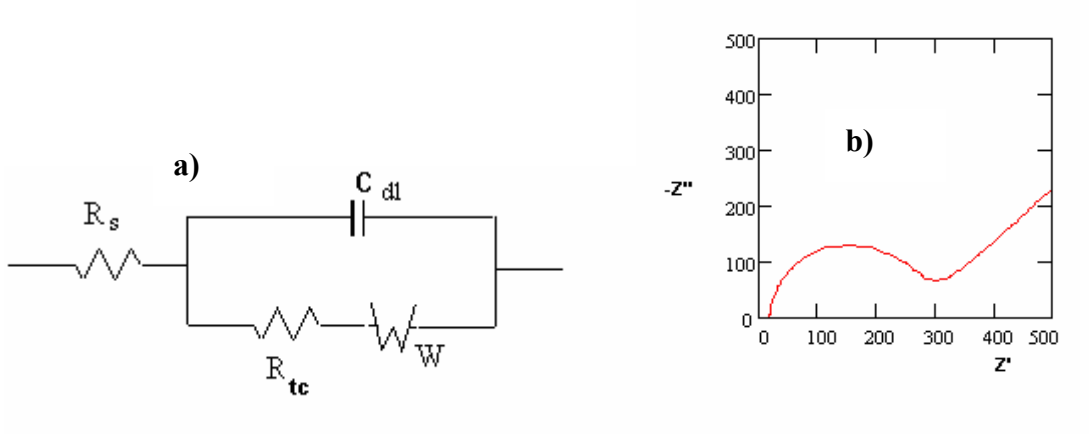



**Figure 2.37. : a)** circuit équivalent de Randles dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie. **b)** Courbe d'impédance correspondant au circuit de Randles

## 3.1.3. Montage expérimental

La chronopotentiométrie galvanostatique a été réalisée avec un Tacussel, PGS 201T commandé par ordinateur. Les courbes ont été obtenues à 8 mA/g entre 1,3 et 4,3 V vs $Li^+/Li$.

Les mesures de SIE ont été menées en utilisant un analyseur de réponse Solartron 1253 connecté à un potentiostat PAR 273 de chez EGG instrument. Les signaux étaient suffisamment stables, de telle sorte qu'ils ont pu être exploités directement, sans être filtrés.

Les diagrammes d'impédance ont été tracés à différents potentiels d'équilibre en partant de l'état oxydé et en allant jusqu'à l'état complètement réduit. La diminution du potentiel a été réalisée par paliers successifs de 100 mV en s'assurant à chaque fois que l'on obtenait l'état d'équilibre caractérisé par un courant nul. Les mesures de SIE ont ensuite été menées entre 20 kHz et 1 mHz avec huit points par décade et avec une excitation sinusoïdale de 20 mV d'amplitude afin d'être sûr de se trouver dans le domaine de linéarité électrochimique.

La simulation numérique utilisant le modèle théorique a été réalisée en utilisant une méthode d'ajustement matricielle.

## 3.2. Etude des courbes d'impédance

Les 'quasi' potentiels d'équilibre $E_0$ ($I_0$ << 1 µA/cm$^2$) autour desquels les mesures d'impédance ont été réalisées sont positionnés sur le chronopotentiogramme représenté en Figure 2.38.

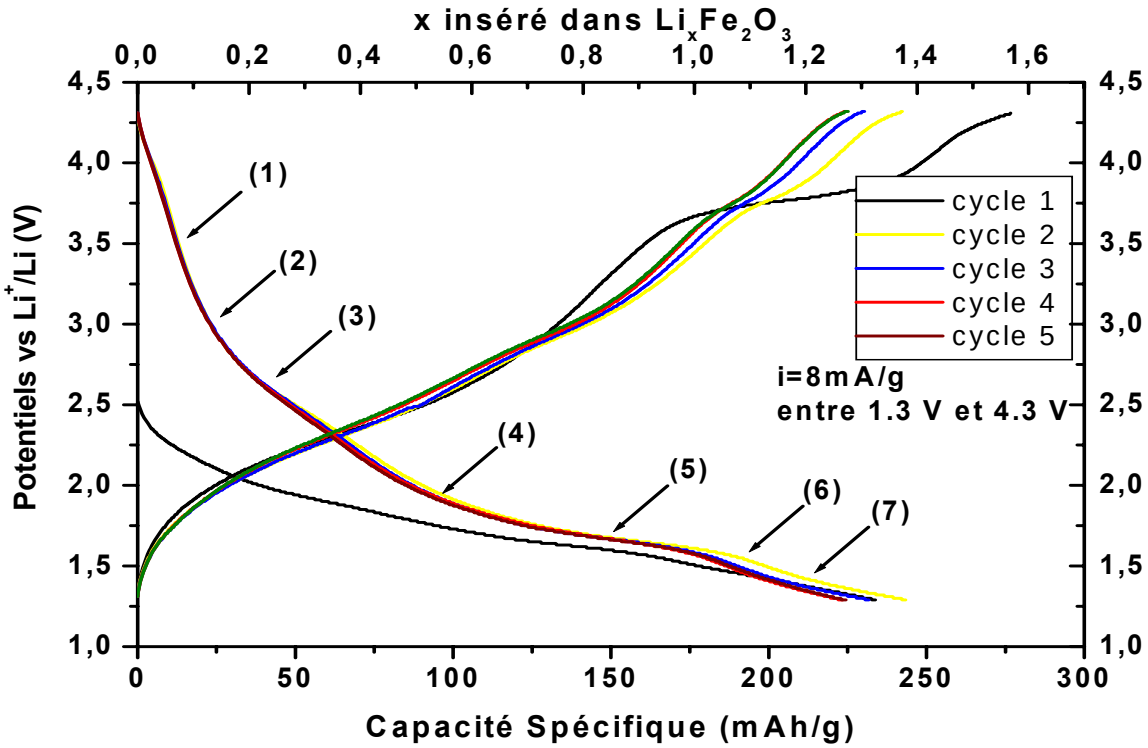



**Figure 2.38. :** Courbes chronopotentiométriques des 5 premiers cycles de la maghémite. Les nombres entre parenthèses localisent les potentiels d'équilibre autour desquels les mesures de SIE ont été réalisées.

La totalité des courbes d'impédance obtenues sont représentées en Figure 2.39. et pour plus de lisibilité, la Figure 2.40. et la Figure 2.41. reprennent les mêmes courbes d'impédance respectivement pour le domaine des hauts potentiels et des bas potentiels de repos.

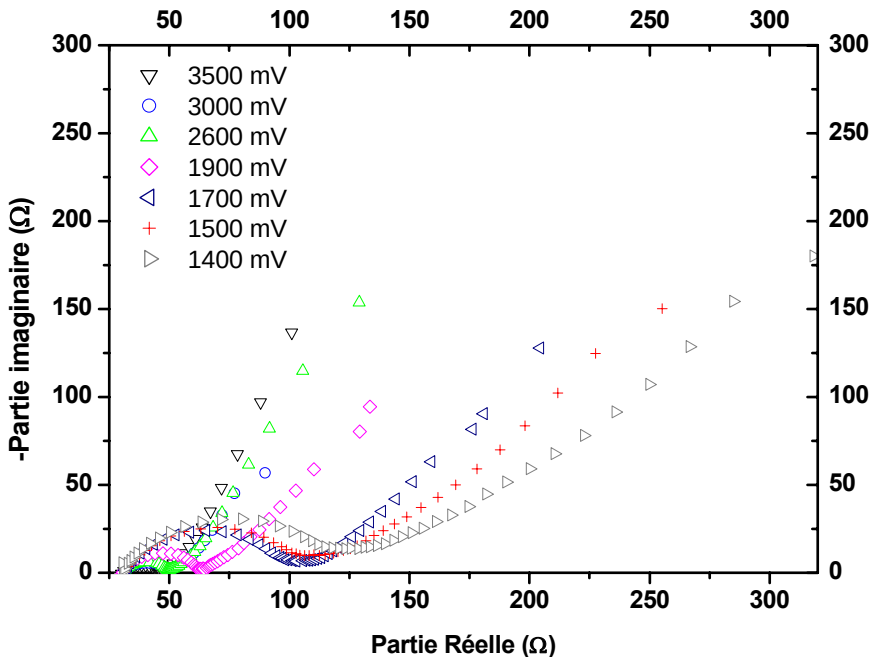



**Figure 2.39. :** Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents potentiels en circuit ouvert.

Les courbes d'impédance ont sensiblement la même allure générale pour tous les potentiels d'équilibre. On note cependant une évolution dans leur allure générale traduisant une modification des processus électrochimiques. On peut diviser ces courbes en trois régions. Dans le domaine des hautes fréquences (kHz) on observe un demi-cercle capacitif. Cette réponse a été attribuée au transfert de charge $Fe^{II}/Fe^{III}$ de la maghémite. On remarque ensuite dans la zone des fréquences intermédiaires (qq Hz) une évolution linéaire de l'impédance faisant un angle de 45° avec l'axe des réels. Cette réponse est caractéristique d'un processus de diffusion, en l'occurrence ici celle des ion lithium au sein de l'électrode. Enfin, aux basses fréquences (mHz) la pente de la courbe d'impédance tend vers une droite verticale, ce qui est caractéristique d'un comportement capacitif correspondant à une diffusion finie bloquée. Nous avons attribué ce dernier comportement à une accumulation des espèces chargées à la surface des nanograins de maghémite.

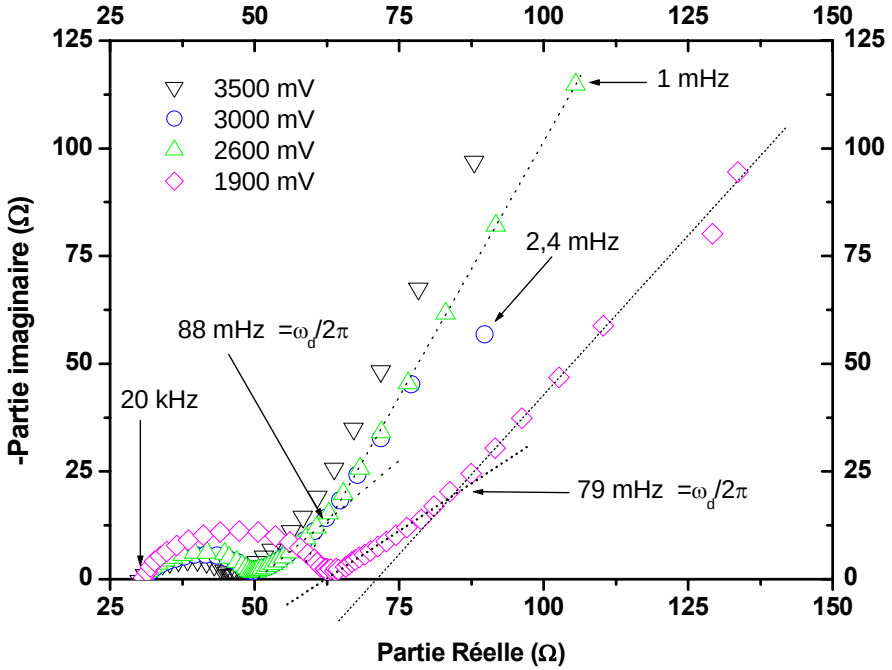



**Figure 2.40. :** Zoom sur les courbes d'impédance dans la partie des hauts potentiels en circuit ouvert.

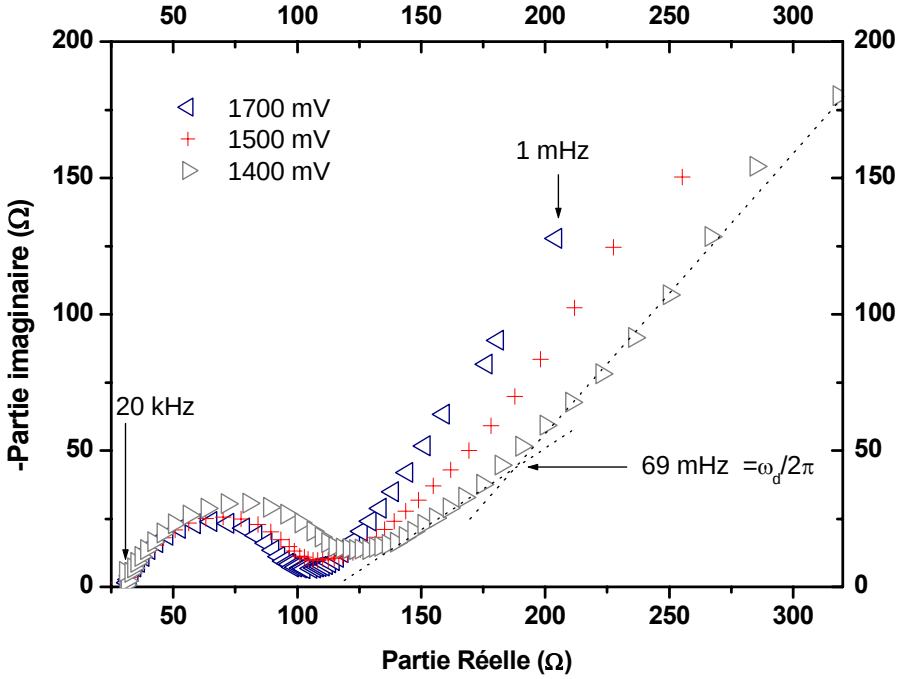



**Figure 2.41. :** Zoom sur les courbes d'impédance dans la partie des bas potentiels en circuit ouvert.

Nous allons tout d'abord nous intéresser au processus de transfert de charge et par la suite au processus de diffusion. Le circuit équivalent choisi pour modéliser notre système électrochimique sera construit au fur et à mesure de l'étude.

### 3.2.1. Processus de transfert électronique de charge

Le schéma électrique équivalent correspondant à ce type de processus consiste, normalement, en une résistance de transfert de charge en parallèle à une capacité de double couche (§ 3.1.2.). Dans le cas qui nous préoccupe, la simulation des courbes d'impédance avec ce type de schéma ne coïncide pas avec les courbes expérimentales observées. C'est pourquoi nous avons remplacé la composante capacitive par un élément de phase constante[57] (CPE cf. équation 26).

La simulation des courbes qui permet de remonter aux grandeurs caractéristiques du processus de transfert de charge a été réalisée en utilisant le schéma équivalent présenté en Figure 2.42. Une valeur sensiblement constante de $\beta = 0{,}87$ résultat de l'ajustement de la courbe d'impédance théorique sur le diagramme expérimental a été maintenue constante sur toute l'étude. Notons que seule la partie haute fréquence a été simulée. On peut observer sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** que le cercle capacitif et la droite de diffusion sont séparés, les constantes hautes fréquences et basses fréquences sont donc suffisamment éloignées pour pouvoir considérer cette approche.

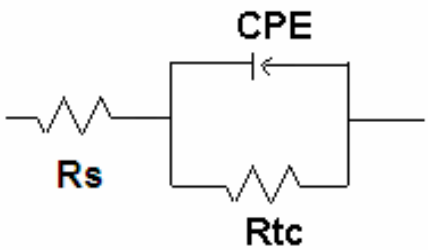



**Figure 2.42. :** Circuit équivalent utilisé pour simuler la zone hautes fréquences.

Un zoom de la partie hautes fréquences des courbes d'impédance ainsi les courbes théoriques pour quelques potentiels sont données en Figure 2.43. Le bon accord entre les courbes simulées et les courbes expérimentales a permis d'estimer les valeurs de la capacité Q de la CPE et de la résistance de transfert de charge électronique $R_{tc}$ avec une bonne précision.

Leurs évolutions en fonction du potentiel en circuit ouvert sont respectivement représentées en Figure 2.44. et en Figure 2.45. La résistance de solution $R_s$ est sensiblement constante dans tout le domaine de potentiel étudié avec $R_s = 30\ \Omega$.

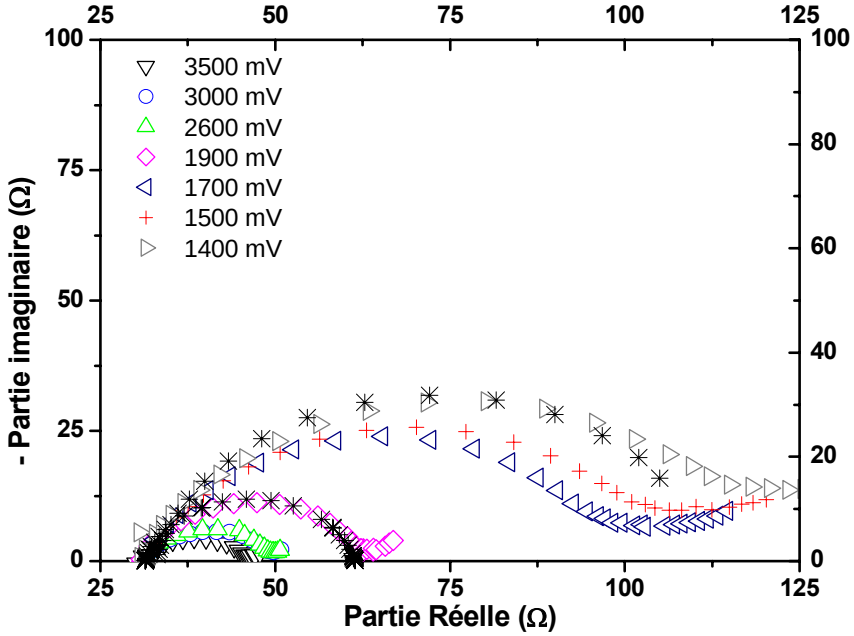



Figure 2.43. : Zoom sur la boucle de transfert de charge des courbes d'impédance. * courbes simulées avec l'équation (16).

Comportement de Q :

La valeur de la capacité Q est normalement exprimée par unité de surface. Nous n'avons pas été en mesure d'évaluer la dispersion du matériau actif dans l'électrode composite et donc par la même occasion la surface active développée. Nous avons donc laissé (voir rel. 26) les valeurs de Q en $\mu Fs^{(\beta-1)}.rad^{(1-\beta)}$. Une valeur de $\beta = 1$ donnerait une valeur Q en F, c'est-à-dire ramenée en capacité pure, cf. eq. 16.

Nous pouvons observer sur la Figure 2.44. une valeur de Q de 7,9 $\mu Fs^{(\beta-1)}.rad^{(1-\beta)}$ pour 0 lithium inséré ; elle diminue sensiblement jusqu'à ~7 $\mu Fs^{(\beta-1)}.rad^{(1-\beta)}$ correspondant à un potentiel de 2,6 V ; on remarque ensuite une forte diminution de Q jusqu'à 3,5 $\mu Fs^{(\beta-1)}.rad^{(1-\beta)}$ pour 1,5 V et enfin une stabilisation jusqu'à la fin de la réduction.

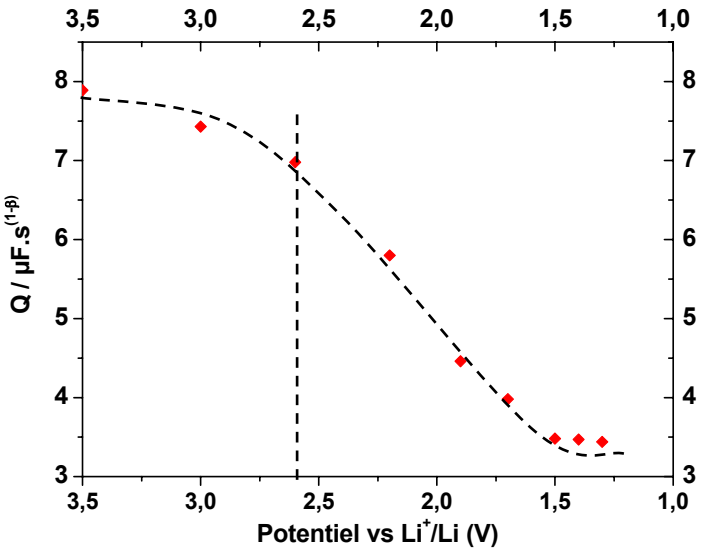



**Figure 2.44.** : Evolution de la capacité de la CPE en fonction du potentiel en circuit ouvert.

Comportement de la résistance de transfert de charge :

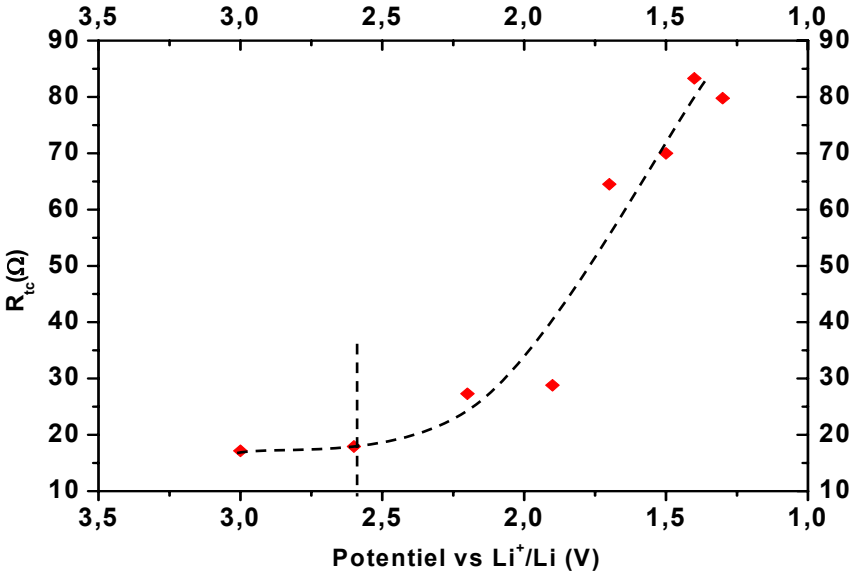



**Figure 2.45. :** Evolution de la résistance de transfert de charge en fonction du potentiel en circuit ouvert.

Le diamètre du demi-cercle capacitif (Figure 2.43.) est directement proportionnel à la résistance de transfert de charge compte tenu du fait que, comme nous l'avons vu plus haut, le coefficient de dispersion β est constant. Comme, par ailleurs β est égal à 0,87, soit assez proche de l'unité, nous considèrerons par la suite que l'intersection 'basse fréquence' des cercles avec l'axe des réels (Figure 2.43.) correspond avec une bonne approximation à la

résistance de transfert de charge. Comme nous pouvons observer sur la Figure 2.45., elle reste tout d'abord pratiquement constante à 20 Ω dans le domaine de potentiel allant de 3,6 à 2,6 V. Ensuite, elle augmente fortement jusqu'à la fin de la réduction de la maghémite où elle atteint 80 Ω.

Nous nous sommes ensuite intéressés au processus de diffusion.

### 3.2.2. Processus de diffusion des ions lithium au sein de l'électrode

L'allure générale des courbes correspondant au processus de diffusion est similaire à celles observées pour d'autres matériaux d'insertion[58,59,60,61,62]. Différents modèles ont été mis au point pour tenter d'expliquer ces processus et pour en estimer les paramètres caractéristiques tels que le coefficient de diffusion.

Modèle utilisé pour simuler les diagrammes d'impédance:

Deux approches principales sont généralement considérées:

- La première consiste à utiliser la ligne de transmission[61,63] pour interpréter les diagrammes d'impédance. Cette méthode décrit un modèle électrochimique par un circuit équivalent et tient compte de la dispersion des paramètres du modèle en répétant n fois le modèle en série comme illustré en Figure 2.46. Nous n'avons pas utilisé cette approche car la seconde a fait l'objet de développements intéressants pour notre étude.

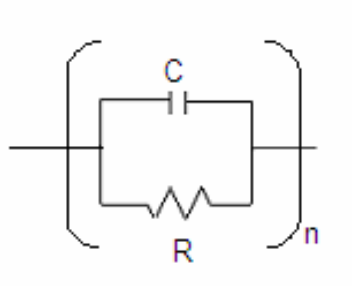



**Figure 2.46. :** Ligne de transmission.

La seconde méthode est celle que nous retiendrons dans notre étude. Elle consiste à dériver les équations de diffusion d'une espèce et à utiliser des paramètres correctifs par

l'application de CPE. Cette méthode s'applique dans le cas de la diffusion du lithium à travers un film d'épaisseur L imperméable à l'électrolyte[64,65]. L'électrode est alimentée en cations à la distance x = L et en électrons à la distance x = 0. L'équation de diffusion correspondant à cette géométrie s'écrit alors :

$$Zw = \frac{\coth(ju)^{1/2}}{(ju)^{1/2}} \tag{27}$$

où u est la fréquence réduite telle que $u=\omega L^2/D$ avec ω désignant la pulsation, L la longueur parcourue par les ions $Li^+$ et D leur coefficient de diffusion .

L'équation (17) est caractérisée par un démarrage haute fréquence à 45° par rapport à l'axe des réels ; elle est à rapprocher, en cela, de l'équation (15) mais est, cependant, plus complète car elle prend également en compte le comportement capacitif de l'électrode aux plus basses fréquences se traduisant par une droite verticale. Expérimentalement le démarrage à 45° est effectivement observé, identifiant le processus de diffusion des ions $Li^+$ au sein de l'électrode. Une réponse de type capacitif est également observée avec contrairement à ce que prédit l'éq. (17), l'apparition d'une droite décrivant un angle avec l'axe des réels inférieur à 90°.

Pour rendre compte de cette différence de comportement par rapport à une capacité 'pure', Bisquert et al.[66,67,68] ont développé un modèle dynamique en introduisant l'élément de phase constante $Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{\beta}}$ (26) dans le cas de la diffusion finie bloquée.

Pour la différencier de celle utilisée aux plus hautes fréquences dans le cas du transfert électronique de charge, la CPE sera notée dans cette partie :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{n}} \tag{28}$$

Où Q et n sont les paramètres de la CPE qui prennent en compte l'interface entre l'électrolyte et l'électrode. Avec cette CPE, Bisquert et al. tiennent compte de la nature de la surface du matériau d'insertion. Ils montrent notamment que l'intervention d'une CPE, pour un processus de diffusion, est expliquée par la présence d'un matériau très dispersé comme c'est le cas pour le $\gamma$-$Fe_2O_3$ nanocristallin considéré ici.

La modification de l'équation d'impédance de diffusion (27) en y introduisant la CPE (28) nous donne l'équation d'impédance de diffusion restreinte-CPE[66] (29) :

$$Z_w = R_w \frac{\alpha(ju)^n + \sqrt{u}\coth(\sqrt{ju})}{ju + \alpha(ju)^{n+1/2}\coth\sqrt{ju}} \tag{29}$$

Avec u = $\omega/\omega_d$ et $\omega_d$=D/L², D étant le coefficient de diffusion des $Li^+$ dans le matériau de cathode et L la longueur de diffusion de ces cations. $R_w$ est la résistance de diffusion (Ω). α est un facteur obtenu par la relation :

$$\alpha = \frac{Q\omega_d^{n-1}}{C_w} \tag{30}$$

avec 0 < α < 1

$C_w$ est la capacité B.F. avec :

$$C_w = \frac{L^2}{R_w D} \tag{31}$$

L'effet de la valeur de n sur la courbe d'impédance de diffusion est représenté en Figure 2.47.[68]. Pour n = 1 on observera une droite verticale idéale, des valeurs de n inférieures à 1 permettent de faire correspondre les diagrammes calculés et expérimentaux.

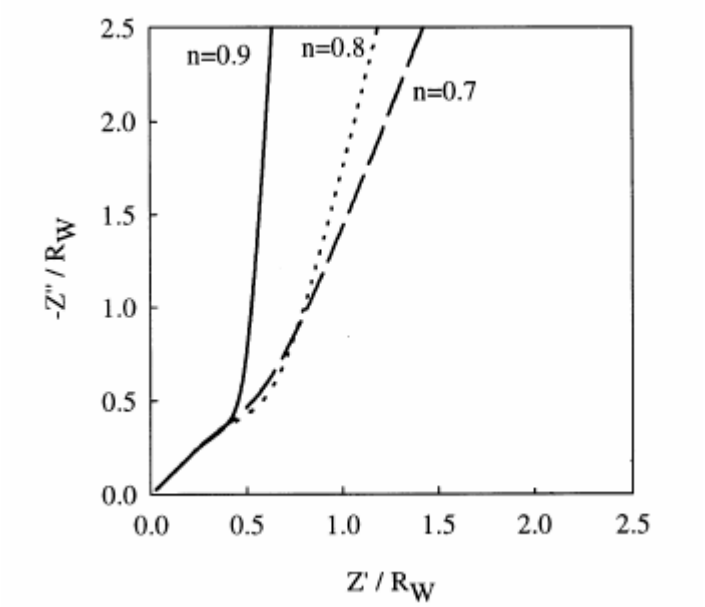



**Figure 2.47. :** Forme de la courbe d'impédance de diffusion de l'éq. (29) pour différentes valeurs de n.

L'équation générale d'impédance dans tout le domaine de fréquence, -c'est-à-dire prenant également en compte le processus de transfert de charge en plus du processus de diffusion-, peut s'écrire de la manière suivante[66] :

$$Z = R_s + \frac{Q(R_{ct} + Z_w)}{Q + (R_{ct} + Z_w)\omega^{(1-\beta)}(\sin\beta(\pi/2) + j\cos\beta(\pi/2))} \quad (32)$$

La résistance de l'électrolyte $R_s$ peut être aisément déterminée. Elle correspond au point d'intersection à haute fréquence entre la courbe d'impédance et l'axe des réels c.a. 30 Ω.

Circuit équivalent :

Le circuit équivalent, permettant de simuler les courbes d'impédance dans tout le domaine de fréquence, est représenté en Figure 2.48. et correspond à la cellule de Randles présentée au 1.1.2 et à l'éq. (32).

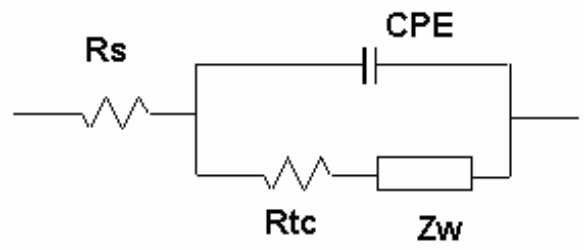



**Figure 2.48. :** Circuit équivalent à la cellule électrochimique. Rs : Résistance de solution, R tc: Résistance de transfert de charge, CPE : élément de phase constante et Zw : impédance de diffusion restreinte-CPE.

Evolution des paramètres obtenus :

Il est important de noter qu'un grand nombre de paramètres intervient dans la simulation du diagramme d'impédance expérimental. Néanmoins, les deux processus H.F de transfert de charge et B.F. de diffusion peuvent être simulés séparément étant donné l'éloignement des constantes de temps caractéristiques. En pratique, seuls les points H.F. correspondant au demi-cercle capacitif sont utilisés pour simuler le processus de transfert de charge avec l'éq. (26), ce qui représente un ajustement sur 4 paramètres. Dans un deuxième temps, l'ensemble du diagramme expérimental est modélisé en utilisant l'éq. (32) qui fait appel à 8 paramètres d'ajustement dont 4 ont été préalablement ajustés. Ainsi, dans le cas où les processus possèdent des constantes de temps suffisamment éloignées, la valeur des 8

paramètres est obtenue avec une bonne précision. Le bon accord fréquence à fréquence entre les diagrammes expérimentaux et calculés à partir de l'éq. (32) est illustré sur la Figure 2.49. ; et conduit à valider le modèle proposé. L'évolution des 4 paramètres B.F. ($R_w$, n, α et $\omega_d$) en fonction du potentiel peut alors être discutée.

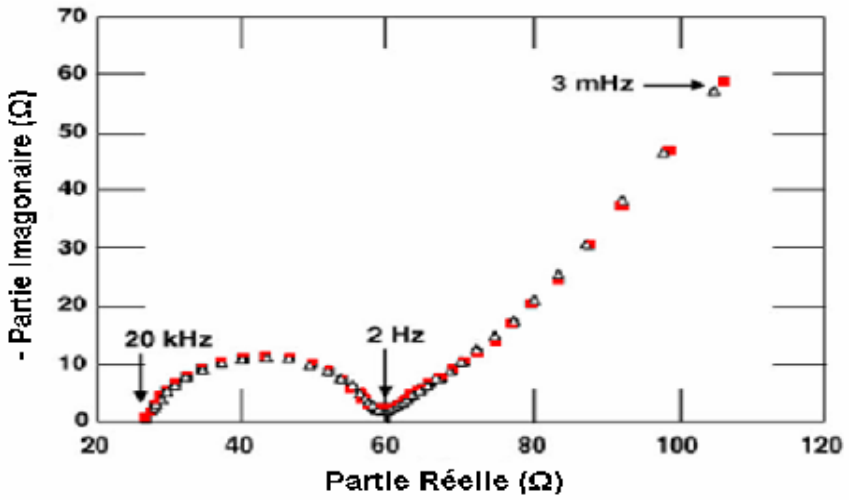



**Figure 2.49. :** Comparaison entre courbe d'impédance simulée et expérimentale pour le potentiel de repos de 1,9 V vs. $Li/Li^+$.

<u>Comportement de α (cf. équation 30):</u>

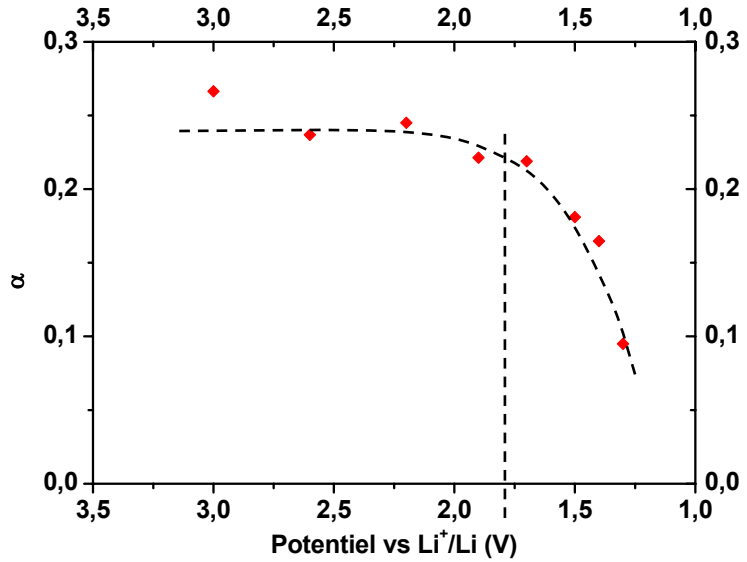



**Figure 2.50. :** Evolution du paramètre correctif α en fonction du potentiel en circuit ouvert.

On peut observer que le paramètre α reste sensiblement constant à une valeur proche de 0,24 jusqu'à environ 2 V vs. $Li^+/Li$ et qu'il diminue fortement jusqu'à 0 au potentiel de 1,3 V vs. $Li^+/Li$.

Comportement de n :

Le paramètre n, qui est le coefficient caractéristique de la C.P.E. B.F., reste pratiquement constant autour de 0,54 dans le domaine de potentiel étudié.

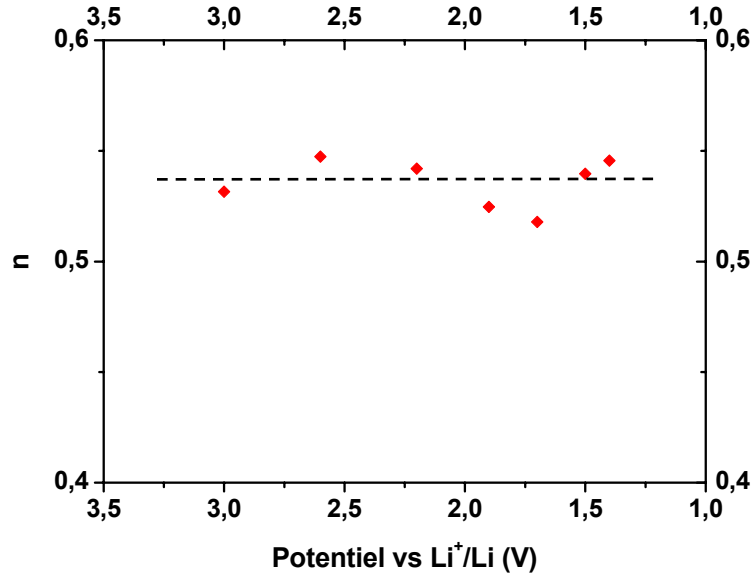



**Figure 2.51.** : Evolution du paramètre correctif en fonction du potentiel en circuit ouvert.

Comportement de $R_w$ :

La résistance de Warburg $R_w$ reste constante à 40 Ω dans le domaine de potentiel allant jusqu'à environ 1.8 V vs $Li^+$/Li et augmente pour atteindre une valeur de 130 Ω à 1,3 V vs $Li^+$/Li.

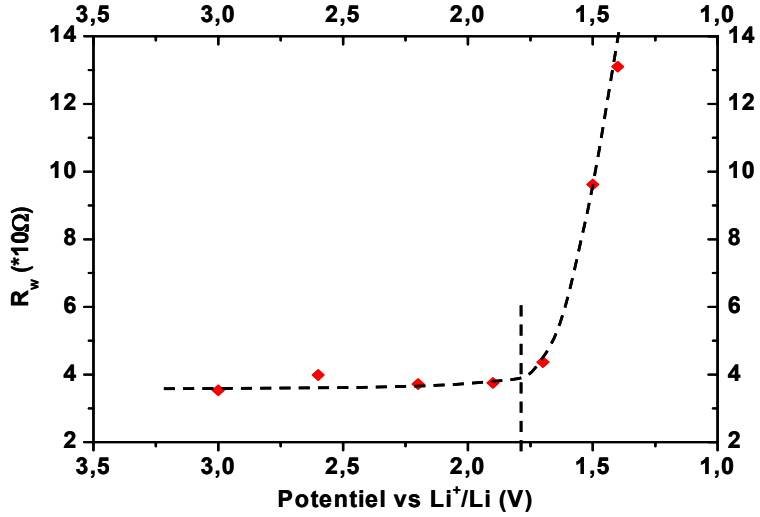



**Figure 2.52 :** Evolution de l'impédance de Warburg $R_w$ en fonction du potentiel en circuit ouvert.

Comportement de $\omega_d$ :

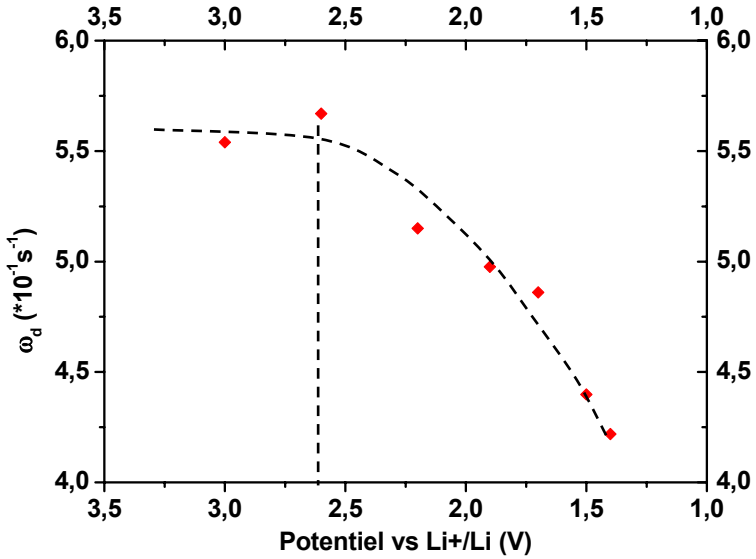



**Figure 2.53 :** Evolution de la pulsation de diffusion $\omega_d$ en fonction du potentiel en circuit ouvert.

Rappelons, par souci de clarté, que $\omega_d$=D/L², D désigne le coefficient de diffusion des ions $Li^+$ dans le matériau de cathode et L la longueur de diffusion de ces cations.

La pulsation de diffusion $\omega_d$ reste pratiquement constante avec $\omega_d = 0{,}55\ s^{-1}$ dans le domaine de potentiel jusqu'à 2,6V vs $Li^+$/Li et diminue à $\omega_d = 0{,}4\ s^{-1}$ pour 1,3 V vs. $Li^+$/Li.

### 3.2.3. Interprétations

Le schéma de bande simplifié pour des nanoparticules et les études électrochimiques présentées au § 2 précédent, nous permettent de considérer que l'on a deux types de $Fe^{III}$ présents dans le matériau d'insertion : les $Fe^{III}$ de cœur et les $Fe^{III}$ de surface qui sont plus facilement réductibles. Comme nous l'avons vu au § précédent, ce modèle met en exergue que, contrairement à un matériau d'insertion microcristallin, les défauts de surface doivent impérativement être pris en compte pour interpréter l'évolution des différents paramètres ajustés à partir de l'éq. (32).

Cette analyse SIE se divise en 2 parties, chacune examinant les 2 processus observés en impédance. Le transfert de charge, processus rapide observé en H.F. et la diffusion des ions $Li^+$, processus plus lent observé en B.F..

### 3.2.3.1. Transfert électronique de charge

Il correspond au processus d'oxydo-réduction $Fe^{III}/Fe^{II}$ dans le matériau d'insertion $\gamma$-$Fe_2O_3$.

Interprétation de l'évolution de $R_{tc}$ :

Comme nous l'avons observé précédemment sur la Figure 2.45., la résistance de transfert de charge reste sensiblement constante dans le domaine 3,0-2,6 V vs $Li^+/Li$. Ce résultat est sans doute expliqué par une sensiblement égale accessibilité des sites actifs de surface des nanoparticules correspondant aux $Fe^{III}$ des premiers plans atomiques. Lorsque le potentiel de l'électrode est inférieur à 2,6 V vs. $Li^+/Li$ nous observons une augmentation progressive de cette résistance de transfert de charge. La réduction des $Fe^{III}$ situés plus en profondeur dans les grains se fait donc plus difficilement. Ceci peut être expliqué par le fait que les sites actifs $Fe^{III}$ sont de plus en plus difficilement accessibles. Ceci rend la progression du lithium vers le cœur de l'échantillon de plus en plus laborieuse, d'autant plus que ce cœur est moins adapté à une insertion réversible des ions $Li^+$, que ne l'est la surface. La résistance de transfert de charge correspondrait ainsi au transfert d'un électron d'un $Fe^{II}$ à un $Fe^{III}$ voisin dans le sens surface vers cœur de la nanoparticule (Figure 2.54. ). Ce transfert électronique est accompagné d'une migration identique mais plus exigeante en énergie des ions lithium pour assurer la neutralité électrique du matériau. Au fur et à mesure que le lithium s'insère de plus en plus profondément dans la particule, le nombre de $Fe^{III}$ voisins diminue tandis que le nombre de $Fe^{II}$ augmente.

La surface des nanograins serait donc riche en $Fe^{II}$ alors que le cœur en serait quasi exempt. Nous remarquerons que cet 'état d'équilibre' observé pour ce matériau nanocristallin n'en est évidemment pas un pour les matériaux d'électrode microcristallins tels que $LiCoO_2$[69] dont la structure lamellaire permet une intercalation réversible et aisée des ions lithium, ce qui n'est pas le cas de la structure maghémite.

Nous pouvons considérer, dans le cas de nanoparticules de maghémite de rayon $r_0$, que la réduction, comme l'insertion du lithium, se font suivant une progression sphérique allant de la surface vers le cœur. Pour un état de réduction donné, on aura une interface située à une

distance r du centre de la particule qui séparera les $Fe^{II}$ des $Fe^{III}$ comme nous pouvons l'observer sur la Figure 2.54.

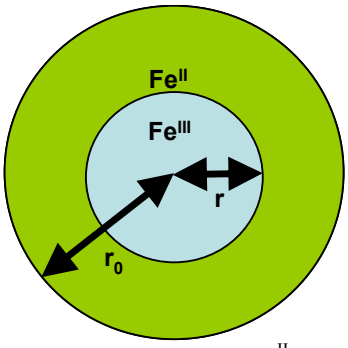



**Figure 2.54. :** Schématisation de la distribution des $Fe^{II}$ et des $Fe^{III}$ dans une nanoparticule au cours de la réduction. Le nanocristallin est, en quelque sorte, assimilé à un système type 'cœur-écorce' ou clairement 'surface' et 'cœur' sont différenciées.

A une évolution du potentiel de dE correspondra une évolution de dr du rayon r de la sphère contenant les $Fe^{III}$. Lors de la réduction, les $Fe^{II}$ se trouvant dans la portion d'espace comprise entre r et r+dr cèderont leurs électrons aux $Fe^{III}$ compris dans la portion d'espace entre r et r-dr. V(r+dr).

Compte tenu du fait que le cœur des nanoparticules est moins riche en défauts structuraux que ne l'est la surface (Figure 2.30.), et que ce sont ces derniers qui facilitent l'insertion des ions et donc le transfert de charge, le transfert de charge se fera ainsi de plus en plus difficilement au fur et à mesure de l'insertion. Il s'ensuit la forte augmentation de $R_{ct}$ en deçà de 2,6 V vs. $Li^+$/Li.observée sur la Figure 2.45.

Toujours dans le cadre du schéma de la Figure 2.54. , on pourrait par ailleurs faire une analogie à la résistance électrique en assimilant le transfert d'électron d'un $Fe^{II}$ à un $Fe^{III}$ à un courant et notre particule à un matériau de résistivité ρ. On comprend que la résistance augmente au fur et à mesure que le courant doive passer au travers d'une surface de plus en plus petite.

<u>Interprétation de l'évolution de Q (Figure 2.44.)</u>

Une fois de plus, le potentiel de 2,6 V vs $Li^+$/Li est un potentiel déterminant dans l'évolution des paramètres aux H.F.. En effet la valeur de Q reste sensiblement constante jusqu'à cette valeur puis on observe une forte diminution et enfin une stabilisation de sa valeur en deçà de 1,5 V vs. $Li^+$/Li. Cette capacité évolue de manière inverse à $R_{tc}$ à partir de 2,6 V vs $Li^+$/Li.

Nous avons vu que Q est directement proportionnelle à la capacité de double couche dans le cas où β reste constant dans le domaine de potentiel étudié. L'expression de cette capacité est donnée par l'équation (33):

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{d} \tag{33}$$

Où ε est la partie réelle de la permittivité du matériau au niveau de l'interface, $\varepsilon_0$ la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 9.10^{-14}$ F.cm$^{-1}$), S la surface de l'interface et d la distance séparant les deux armatures.

Dans notre système, la surface de l'interface maghémite/électrolyte reste constante et ne peut donc pas expliquer la variation de la capacité. De plus nous supposons que ε ne varie pas au cours du processus d'insertion du lithium.

Les mêmes hypothèses que précédemment peuvent être avancées pour expliquer l'évolution de la valeur de Q. Dans un domaine de potentiel compris entre 4,3 et 2,6 V vs $Li^+$/Li, le processus de réduction des $Fe^{III}$ s'effectue préférentiellement en surface des nanoparticules. Durant cette première étape, la surface de réaction évolue peu conduisant à une valeur sensiblement constante de Q. Dans la seconde étape, une fois les $Fe^{III}$ de surface, réduits, la réduction des $Fe^{III}$ s'effectue plus profondément dans le matériau ce qui diminue progressivement la surface de réaction et donc la valeur de Q.

<u>Remarque :</u>

Il est important de signaler que certains auteurs ont observé en mesure d'impédance électrochimique une augmentation de $R_{tc}$ sur des matériaux microcristallins. Ils ont expliqué ce phénomène par la formation d'une interface électrolytique solide (SEI) qui une fois formée gène le transfert électronique à la surface du matériau[60,62,70]. Cette SEI déconnecte certaines particules les rendant électrochimiquement inactives, on a alors une diminution de la surface totale qui peut être à l'origine de la diminution de la capacité de double couche[62].

Cependant, il est peu probable que la présence de cette couche soit à l'origine de l'évolution des paramètres observée ici. Tout d'abord, la formation d'une SEI dans le système étudié ici est sans doute modérée du fait de la fenêtre de potentiels utilisée. En effet, le domaine de potentiel dans lequel les paramètres évoluent se situe dans le domaine de stabilité

de notre électrolyte. De plus, la formation d'une SEI serait signalée par un second demi-cercle capacitif aux H.F.

Nous venons de voir que le processus de transfert de charge se déroule en deux étapes. L'observation des paramètres $R_{tc}$ et Q montre que la réduction des $Fe^{III}$ s'effectue en surface jusqu'à un potentiel de 2,6 V vs $Li^+/Li$ puis progressivement vers le cœur de la nanoparticule (processus électrochimiques 1 et 2 du modèle). Nous allons maintenant nous intéresser au processus de diffusion observé aux B.F. et tenter d'interpréter son évolution.

### 3.2.3.2. Processus de diffusion

Le domaine B.F. des courbes d'impédance caractérise le processus de diffusion restreinte des $Li^+$ au sein de l'électrode. L'éq. (32) permet d'estimer les valeurs $\omega_d$ et $R_w$ correspondant respectivement à la pulsation de diffusion et à la résistance de Warburg. La valeur des 2 paramètres correctifs liés à la présence d'une CPE est également obtenue par la procédure d'ajustement matriciel aux différents potentiels de repos étudiés.

<u>Interprétation de l'évolution de $\omega_d$ :</u>

Nous observons une fois encore sur la Figure 2.53., représentant l'évolution de $\omega_d$ en fonction du potentiel, que la valeur de $\omega_d$ reste constante jusqu'à une valeur de 2,6 V vs $Li^+/Li$ et diminue continuellement par la suite. Cette évolution est similaire à celles de $R_{tc}$ et de Q définis dans le domaine H.F.

L'intérêt de ce paramètre est qu'il permet d'estimer le coefficient de diffusion du lithium dans la structure car par définition $\omega_d = D/L^2$. Une estimation de L, la longueur de diffusion, est alors nécessaire.

Des études portant sur l'estimation du coefficient de diffusion du lithium dans la structure spinelle[58,71,72,73,74,75] donnent des valeurs comprises entre $10^{-9}$ et $10^{-11}$ $cm^2s^{-1}$. Ces valeurs ont été obtenues par G.I.T.T. (Galvanostatic Intermittent Titration Technic) et S.I.E..
Pour estimer le coefficient de diffusion dans notre matériau, nous prendrons le potentiel de repos de 2,2 V vs $Li^+/Li$ pour lequel une valeur de $\omega_d = 5{,}5.10^{-1}$ $s^{-1}$ a été déduite de l'ajustement de la courbe calculée à l'aide de l'éq. (32) sur la courbe expérimentale.

<u>Nous avons posé des hypothèses sur la longueur de diffusion L :</u>

- En considérant une diffusion dans des nanoparticules élémentaires sphériques de 4 nm de rayon, on trouve un coefficient de diffusion $D_{Li^+} = 9{,}10^{-14}$ cm²s$^{-1}$ ce qui serait trop faible par rapport aux données de la littérature pour être raisonnable.

- En considérant un processus de diffusion sur toute l'épaisseur de la membrane qui est d'environ 300 µm, on trouve un coefficient de diffusion de $D_{Li^+} = 5{,}10^{-4}$ cm²s$^{-1}$ ce qui est bien sûr trop élevé pour être considéré. Ce résultat est normal car cette hypothèse serait davantage valable dans le cas d'une diffusion dans un film mince.

- Nous avons vu précédemment que les particules de maghémite ne se trouvaient pas à l'état élémentaire mais impliquées dans des agrégats de diamètre moyen 300 nm quand les particules ont été préparées dans les mêmes conditions que pour former l'électrode composite (cf § 1.3.1). Un coefficient de diffusion $D_{Li^+} = 5.10^{-10}$ cm²s$^{-1}$ est alors obtenu en prenant ce diamètre moyen comme longueur de diffusion des ions $Li^+$. Cette valeur est en accord avec les valeurs de la littérature. [58,71-75]

- Ces estimations mettent en évidence que le processus ne se fait non pas au sein d'une particule élémentaire mais qu'il faut aussi considérer une diffusion dans des agrégats de quelques centaines de nanomètres comme illustré sur la Figure 2.55.

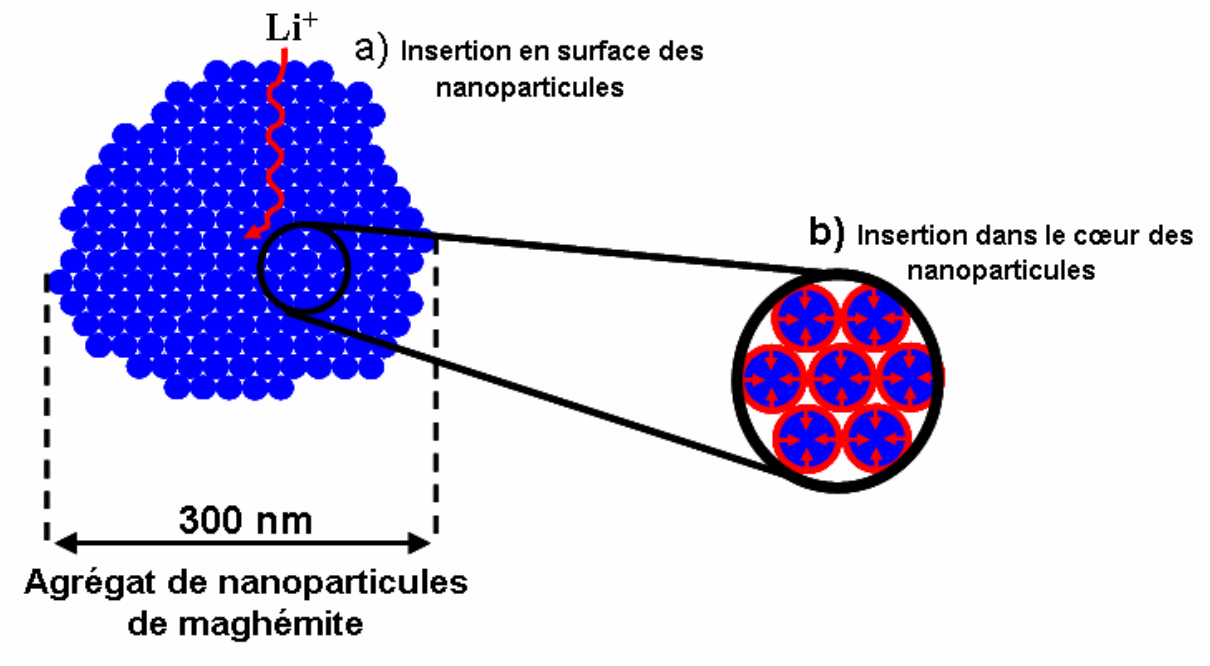



**Figure 2.55. :** Illustration du processus d'insertion des $Li^+$ à l'intérieur d'un agrégat de nanoparticules de maghémite. a) Insertion en surface et b) Insertion dans le cœur du matériau.

L'évolution du coefficient de diffusion (par définition proportionnel à $\omega_d$) dans ces conditions est représentée sur la Figure 2.50. Cette figure montre, que pour un potentiel inférieur à 2,6 V vs $Li^+/Li$, $D_{Li^+}$ diminue. Ceci est en accord avec le fait établi plus haut que l'insertion des ions lithium se fait plus difficilement dans le cœur des nanoparticules qu'en surface.

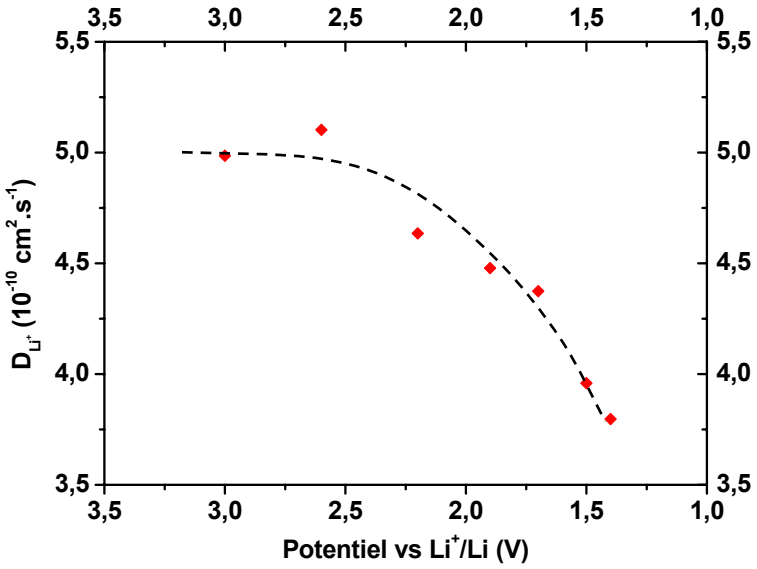
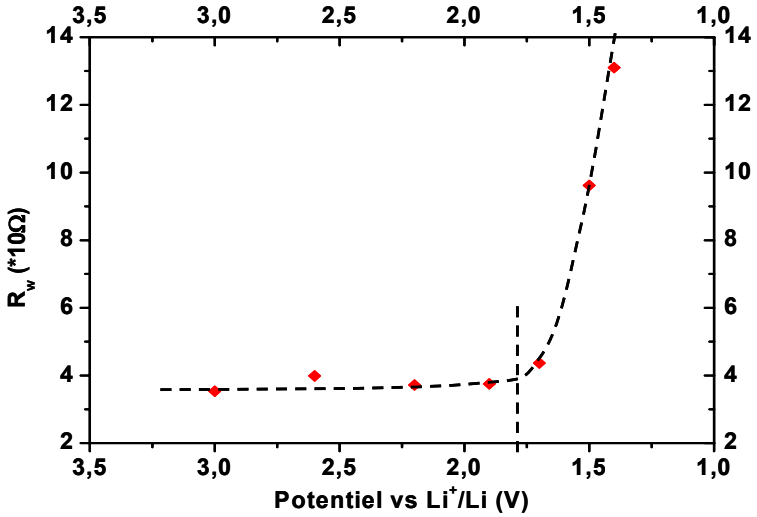



**Figure 2.50. :** Evolution du coefficient de diffusion des $Li^+$ en fonction du potentiel en circuit ouvert

Interprétation de l'évolution de $R_w$ :

Il est important de noter que $R_w$ ne varie sensiblement pas dans le domaine de potentiel correspondant aux 2 étapes d'insertion définies précédemment. En revanche, pour des potentiels inférieurs à 1,8 V vs $Li^+Li$, $R_w$ augmente brutalement et de façon continue.




**La résistance de Warburg (** Figure 2.) qui est un paramètre caractéristique de la diffusion du lithium reste constante jusqu'à un potentiel de repos de 1,8 V et augmente fortement par la suite. On peut observer sur le chronopotentiogramme de la maghémite sur la Figure 2.38. que cette valeur correspond au début du pseudo plateau.

Lors de l'insertion du lithium dans la maghémite microcristalline[41], il a été montré que les ions $Li^+$ viennent peupler les sites octaédriques de la structure créant une forte interaction coulombienne répulsive avec les fers voisins se trouvant en site tétraédrique. Ces derniers passent alors en site octaédrique afin de minimiser ces interactions et on observe une transition de phase de la structure type spinelle vers la structure type NaCl. Nous avons vu que dans le cas de la maghémite nanocristalline cette transition de phase, bien que toujours présente, est moins marquée. Les interactions coulombiennes sont cependant toujours présentes et peuvent expliquer l'augmentation de $R_w$.

Enfin, nous avons relevé une évolution similaire à $R_w$ pour α qui est le paramètre correctif introduit pas Bisquert et al.[66-68], et qui augmente de 0,1 à 0,25 quand le potentiel devient inférieur à 1,8 V vs $Li^+/Li$.

## 3.3. Conclusion

Nous avons étudié la maghémite nanocristalline par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les différents paramètres que nous avons été en mesure d'estimer montrent que le processus de réduction des $Fe^{III}$ de la structure accompagnée d'une insertion de lithium se produit en deux processus électrochimiques qu'il est important de différencier. Le premier consiste en la réduction des fers de surface (incluant les joints de grains) avec insertion des lithiums en surface ; la seconde consiste en la réduction des fers de cœur accompagné d'une insertion du lithium au cœur des nanoparticules. La transition entre ces deux étapes a été repérée vers 2,6 V vs $Li^+/Li$ aussi bien en H.F. qu'en B.F. par une évolution de la résistance de transfert de charge $R_{tc}$, de la pseudo capacité haute fréquence Q et du coefficient de diffusion $D_{Li^+}$.

Nous avons également mis en évidence qu'il fallait considérer l'insertion du lithium dans un agrégat de nanoparticules et non pas seulement dans des nanoparticules élémentaires. Une augmentation de la résistance de Warburg $R_w$ a été observée à 1,8 V et semble à mettre en relation avec la présence d'un pseudo plateau dans la courbe de réduction de la maghémite.

Après avoir caractérisé les nanoparticules de maghémite de manière physico-chimique en s'attardant sur l'électrochimie nous allons maintenant nous intéresser à la modification des propriétés observées lorsque ce matériau est impliqué dans un nanohybride de type 'cœur-écorce' $Fe_2O_3$/Polymère conducteur.

**Références**

[1] Mornet S. Thèse de l'Université. Bordeaux 1, **2002.**
[2] Massart R. *IEEE Trans. Magn.,* **1981**, *17(2),* 1247-1248.
[3] Raj, K. ; Moskowitz, B. ; Casciari, R. *J. Magn. Magn. Mater.,* **1995,** *149*, 174-180.
[4] Fauconnier, N. *Adsorption de ligands organiques sur des particules de maghémite en vue d'applications biomédicales*, Thèse de l'université Paris 6 **1996.**
[5] LeFort, J. ; *Acad. Sci. Paris*, **1852**, *34*, 480.
[6] Elmore, W.C. *Phys. Rev.*, **1938**, *54*, 309.
[7] Rosenweig, R.E. *Int. Sc. Techn.*, **1966**, 48.
[8] Reimers, G.W. ; Khalafalla, S.E. U.S. Patent n°1439031, **1973.**
[9] Lee, H.S. ; Lee, W.C. ; Furubayashi, T. *J. Appl. Phys.*, **1999**, *85(8, Pt. 2A)*, 5231.
[10] Shindai, M. ; Honda, H. ; Kobayashi, T. *Biocatalysis*, **1991**, *5*, 61.
[11] Sugimoto, T. ; Matijevic, E *J. Colloid Interface Sci.*, **1980**, *74*, 227.
[12] Tamaura, Y. ; Buduan, P.V. ; Katsura, T. ; *J. Chem. Dalton Trans.*, **1981**, 1807.
[13] Tamaura, Y. ; Chyo,G.S. ; Katsura, T. ; *Water Research* **1979***, 13(1),* 21.
[14] Chouly, C. ; Etude des relations structure-biodistribution et biocompatibilité de nanaoparticules de magnétite-dextran utilisables pour l'IRM, Thèse de l'université d'Angers **1993.**
[15] Jung, C.W. ; Jacobs, P. *Magn. Reson. Imaging.*, **1995**, *13*, 661.
[16] Lee, J. ; Isobe, T. ; Senna, M. *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, *177*, 490.
[17] Jolivet, J.P. De la solution à l'oxyde, InterEditions/CNRS Editions, Paris, **1994.**
[18] Fauconnier N. « Adsorption de ligands organiques sur des particules de maghémite en vue d'applications biomédicales », Thèse de l'université Paris 6 **1996.**
[19] Lefebure S., « Particules magnétiques de granulométrie contrôlée enrobées de tensioactifs et de polymères : Ferrofluide et couches magnétiques », Thèse de l'université Paris 6 **1996.**
[20] Cabuil V. Thèse de l'université Paris 6 **1987.**
[21] Bouchami T. Thèse de l'université Paris 6 **1990.**
[22] Yamada, K. ; Tobashi, S. ; Ichida, S. *Chem. Lett.*, **1990**, *8*, 1327.
[23] Tang, J. ; Myers, M. ; Bosnick, K.A. ; Brus L.E. *J. Phys. Chem.*, **2003**, *107*, 7501.
[24] Somogyvári, Z. ; Sváb, E. ; Mészáros, G. ; Krezhov, K. ; Nedkov, I. ; Sajó, I. ; Bourée, F. *Appl. Phys.*, **2002**, *A74*, S1077.
[25]Haneda, K. ; Morrish, A.H. *Solid State Commun.*, **1977,** *22*, 779-782.
[26] Fiche JCPDF 85-1436.
[27] Belin, T. ; Guigue-Millot, N. ; Bellat, J.P. ; Niepce, J.C, *J. Phys. IV: Proc.*, **2002**, *12* (Pr6, Rayons X et Matière), 487-497.
[28] K.J. Klabunde (Ed.), *Nanoscale Materials in Chemistry,* Wiley-Interscience, New York, **2001**.
[29] Frost, D.C. ; Ishitani, A. ; McDowell, C.A. *Mol. Phys.*, **1972**, *24*, 861.
[30] Descotes, M. ; Mercier, F. ; Thromat, N. ; Beaucaire, C. ; Gaultier-Soyer, M. *Appl. Surf. Sci.,* **2000***, 165*, 288.
[31] Mansour, A.N. ; Brizzolara, R.A. *Surf. Sci. Spec.*, **1998**, *4*, 351.
[32] Fiche JCPDF 89-0598
[33] Waldron, R.D. ; *Phys. Rev.*, **1955**, *99*, 1727.
[34] White, W.B. ; DeAngelis, B.A. *Spectrochim. Acta,*, **1967**, *23A*, 985.
[35] Belin, T. ; Guigue-Millot, N. ; Caillot, T. ; Aymes, D. ; Niepce, J.C. *J. Sol. Stat. Chem.*, **2002**, *163*, 459.
[36] Veintmillas-Verdaguer, S. ; Morales, M.P. ; Serna, C.J. *Mat. Lett.*, **1998**, *35*, 227.

[37] Hunter, R.J. ; Foundations of colloid science, 2nd Ed., Oxford University Press, New York (**2001**)
[38] De Picciotto, L.A. ; Thackeray, M.M. *Mat. Res. Bull.*, **1986**, *21*, 583.
[39] Chen, C.J. ; Greenblatt, M. ; Waszczak, J.V. *Sol. Stat. Ion.*, **1986**, *18-19*, 838.
[40] Pernet, M. ; Strobel, P. *Def. Diff. Forum* ; **1995**, 1*27-128*, 73.
[41] Pernet, M. ; Strobel, P. ; Bonnet, B. ; Bordet, P. ; Chabre, Y. ; *Sol. Stat. Ion.*, **1993**, *66*, 259.
[42] Saiful Islam, M. ; *Phyl. Mag. A*, **1993**, *68*, 667.
[43] Kwon, C.W. Thèse université de Bordeaux I, **2002**.
[44] Kwon, C.W. ; Poquet, A. ; Mornet, S. ; Campet, G. ; Portier, J. ; Choy, J.H. ; *Electrochem. Commun.*, **2002**, *4*, 197.
[45] Kanzaki, S. ; Inada, T. ; Matsumura, T. ; Sonoyama, N. ; Yamada, A.; Takano, M. ; Kanno, R. ; *J. Pow. Sour.*, **2005**, *146*, 323
[46] Larcher, D. ; Masquelier, C. ; Bonnin, D. ; Chabre, Y. ; Masson, V. ; Leriche, J.B. ; Tarascon, J.M. ; *J. Electro. Soc.*, **2003**, *150*, A133.
[47] Larcher, D. ; Bonnin, D. ; Cortes, R. ; Rivals, I. ;Personnaz, L. ; Tarascon, J.M. ; *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, *150*, A1643.
[48] Bhattacharya, A.K. ; Hartridge, A. ; Mallick, K.K. ; Majumdar, C.K. ; Das, D. ; Chintalapudi, S.N. *J. Mat. Sci.* **1997**, *32*, 557.
[49] Dormann, J.L. ; Fiorani, D. ; Cherkaoui, R. ; Tronc, E. ; Lucari, F. ; D'Orazio, F. ; Spinu, L. ; Nogue, M. ; Kachkachi, H. ; Jolivet, J.P. *J. Mag Mag. Mat.* **1999**, *203*, 23.
[50] Campet, G. ; Treuil, N. ; Portier, J. ; Deshayes, A. ; Frison, J.C. *J. Act. Pas. Mat.*, **1998**, *3*, 1.
[51] Hua, K.L. ; Guo, X.W. ; Zaiping, G. ; Jiazhao, W. ; Kosta, K. ; *J. Nanosci. Nanotech.*, **2006**, *6*, .1.
[52] Gerischer, H. ; Mehl, W. Z. *Electrochem.*, **1955**, *59*, 1049.
[53] Weiniger, J.L. ; Breiter M.W. *J. Electrochem. Soc.*, **1964**, *111*, 707.
[54] Gabrielli, C. ; Méthodes électrochimiques : Mesures d'impédances, Technique de l'ingénieur PE 2 210
[55] Bard, A.J. ; Faulkner, L.R. ;Electrochemical Methods, New York:Wiley, **2000**.
[56] Warburg E. *Ann. Phys. Chem.*, **1899**, *76*, 493-499.
[57] Brug, G.J. ; Van Den Eeden, A.L.G. ; Sluyters-Rehbach, M. ; Sluyters, J.H.; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *176*, 275.
[58] Pyun, S.I. ; Bae, J.S. ; *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 919.
[59] Barsoukov, E. ; Kim, D.H. ; Lee, H. ; Yakovleva, M.; Gao, Y.; Engel, J. F.; *Sol. Stat. Ion.*, **2003**, *161*, 19.
[60] Zhang, S.S. ; Xu, K. ; Jow, T.R. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*, A1521.
[61] Levi, M.D. ; Aurbach, D. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 4630.
[62] Li, H. ; Huang, X. ; Chen, L. *J. Pow. Sour.*, **1999**, *81*, 340.
[63] Fabregat-Santiago, F. ; Garcia-Belmonte, G. ; Bisquert, J. ; Zaban, A.; Salvador, P. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 334.
[64] Jacobsen, T. ; West, K. *Electrochim. Acta*, **1995**, 40, 255
[65] Cabanel, R. ; Barral, G. ; Diard, J.P.; Le Gorrec, B.; Montella, C. *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 93.
[66] Bisquert, J. ; Garcia-Belmonte, G. ; Fabregat-Santiago, F. ; Bueno, P.R. ; *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, *475*, 152.
[67]Fabregat-Santiago, F. ; Garcia-Belmonte, G. ; Bisquert, J. ; Ferriols, N.S. ; Bueno, P.R. ; Longo, E. ; Anton, J.S. ; Castro-Garcia, S. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*, E302.
[68] Bisquert, J. ; Garcia-Belmonte, G. ; Bueno, P.R. ; Longo, E. ; Bulhoes, L.O.S. ; *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, *452*, 229.

[69] Shao-Horn, Y. ; Croguennec, L. ; Delmas, C. ; Nelson, E.C. ; O'Keefe, M.A. *Nat. Mat.*, **2003**, *2*, 464.
[70] Zhang, S.S. ; Xu, K. ; Jow, T.R. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 1636.
[71] Dokko, K. ; Mohamedi, M. ; Umeda, M. ; Uchida, I. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, *150*, A425.
[72] Hjelm, A.K. ; Lindbergh, G. *Electrochim. Acta*, **2002**, *47*, 1747.
[73] Choi, Y.M. ; Pyun, S.I. ; Moon, S.I. ; Hyung, Y.-E. ; *J. Pow. Sour.*; **1998**, *72*, 83.
[74] Johnson, B.J. ; Doughty, D.H. ; Voigt, J.A. ; Boyle, T.J. *J. Pow. Sour.*, **1997**, *68*, 634.
[75] Shaju, K. M. ; Subba Rao, G. V. ; Chowdari, B. V. R. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, *150*, A1.

# Chapitre III

# CHAPITRE III

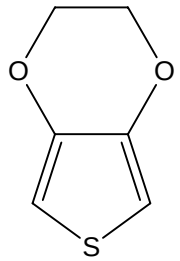
# Synthèse et caractérisation de nanohybrides de type 'cœur-écorce' à base de nanoparticules de maghémite et de polymères conducteurs.

## 1. Généralités

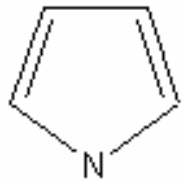
### 1.1. Contexte de l'étude

De nombreuses études[1,2,3] ont montré que le dépôt d'une couche de carbone à la surface de particules de matériau d'électrode, tels que $LiFePO_4$, permet d'en améliorer les propriétés. Ce type de structure, appelée 'cœur-écorce', semble en effet être particulièrement appropriée car l'écorce conductrice de courant permet d'acheminer les électrons sur l'ensemble de la surface des particules du matériau actif et ses propriétés électrochimiques s'en trouvent optimisées.

Dans ce contexte, nous avons choisi au cours de cette étude de synthétiser des nanohybrides cœur-écorce à partir des nanoparticules de maghémite, étudiées au chapitre précédent, en déposant sur leur surface une fine couche de polymères conducteurs tels que le PEDOT (polyéthylène dioxythiophène) ou le PPy (polypyrrole) qui ont été présentés au chapitre 1.1 et dont les monomères sont représentés ci-dessous.




EDOT (éthylène dioxythiophène)




Pyrrole

L'ajout de ces polymères sur la surface des nanoparticules devrait en effet favoriser leur séparation et ainsi augmenter la surface 'électrochimiquement active'. Par ailleurs, le PEDOT et le PPy sont non seulement conducteurs électroniques (de type p), mais ils sont également électrochimiquement actifs vis-à-vis du lithium, et ce dans sensiblement le même domaine de potentiel que la maghémite. Nous pouvions donc ainsi espérer des performances électrochimiques accrues pour les nanohybrides $\gamma$-$Fe_2O_3$ / PEDOT et $\gamma$-$Fe_2O_3$ / PPy par rapport à celles de leur homologue nanocristallin $\gamma$-$Fe_2O_3$.

Des études préliminaires effectuées au laboratoire dans le groupe des Matériaux Hybrides sur le composé $\gamma$-$Fe_2O_3$ / PPy, (le PPy étant physisorbé sur la surface d'agrégats de nanoparticules)[4,5] ont déjà montré que la capacité électrochimique du nanohybride (pouvant atteindre 340 mAh/g pour une densité de courant de 8 mA/g) était supérieure à celles de la maghémite ou du polypyrrole (respectivement égales à 215 mAh/g et 140 mAh/g pour la même densité de courant). Toutefois, ces expériences préliminaires souffraient d'un manque de reproductibilité lié au manque de contrôle de la taille des agrégats des nanoparticules.

Nous avons montré au chapitre précédent que la capacité de 356 mAh/g correspond à la capacité maximale que l'on peut espérer pour $\gamma$-$Fe_2O_3$ nanocristallin, soit 2 Li insérés dans $Fe_2O_3$, lorsque l'on se place dans le cas d'une succession d'états d'équilibre.

## 1.2. Stratégie de synthèse

Afin d'optimiser les propriétés de ces nanomatériaux, il nous a semblé crucial d'une part d'effectuer l'enrobage de chaque nanoparticule et non celui des agrégats qu'elles peuvent former après précipitation et d'autre part, parallèlement à la physisorption du polymère à la surface de la maghémite, de mettre en place un ancrage chimique entre la particule et le polymère.

Nous avons donc choisi de synthétiser des nanohybrides cœur-écorce à partir d'un sol de nanoparticules finement dispersées de maghémite, $\gamma$-$Fe_2O_3$, en y déposant en surface une fine couche de PPy ou de PEDOT. En effet, l'obtention de cette structure nécessite que la polymérisation se fasse en solution et que les nanoparticules de maghémite soient bien dispersées. Les synthèses se feront donc à partir du ferrofluide de maghémite présenté au chapitre 2.1.[6]

Rappelons que lors des études préliminaires[4,5], les nanocomposites avaient été obtenus à partir de $\gamma$-$Fe_2O_3$ obtenu sous forme de poudre.[7] Cette poudre était imprégnée de monomère dont on effectuait ensuite la polymérisation (Figure 3.1.).

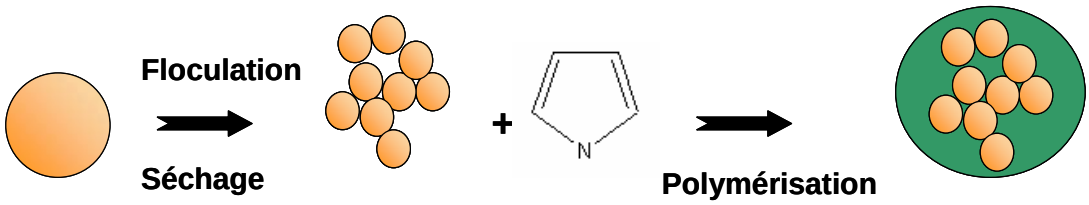



**Figure 3.1. :** Nanohybride obtenu par imprégnation d'une poudre de maghémite par du pyrrole et polymérisation.

Ce type de synthèse a donné lieu à des matériaux dont l'enrobage n'était pas forcément complet et homogène.

Cette voie de synthèse directe sans modification chimique de la surface des nanoparticules, a néanmoins été envisagée dans un premier temps. Toutefois, contrairement aux études préliminaires antérieures, nous avons procédé en ajoutant les monomères dans une solution de ferrofluide sans passer par le stade de la précipitation de l'oxyde. Une adsorption de ces monomères en surface des nanoparticules pouvait y faciliter la polymérisation après ajout de l'agent oxydant. Cependant, l'adsorption des monomères sur la surface des particules est loin d'être parfaite notamment en raison de leur manque d'affinité pour la surface acide des particules. De plus la réaction de polymérisation est suffisamment rapide pour que la polymérisation en solution fasse concurrence à la polymérisation de surface. Cette voie de synthèse n'a donc pas été retenue par la suite.

Nous nous sommes alors orientés vers deux méthodes de synthèse indirectes qui consistent, chacune à modifier préalablement la surface des particules, respectivement par physisorption et par chimisorption, afin de favoriser l'adsorption du monomère puis l'adhésion du polymère.

Rappelons ici que l'interface eau/oxyde métallique est une zone où les cations de surface pour satisfaire leur coordinence portent des hydroxyles pendants, qui permettent de terminer le réseau cristallin (Figure 3.2.).[8] Ces fonctions, également appelées eau chimisorbée, sont en forte interaction avec des molécules d'eau plus classiquement adsorbées par liaisons hydrogène (eau physisorbée) et structurées en plusieurs couches. L'intensité des interactions, et par conséquent la qualité de la structuration, s'atténue avec le numéro de la couche ; l'épaisseur totale de la couche d'eau d'hydratation est directement liée à la polarité et à la densité de charge de la surface. Les hydroxyles pendants sont à l'origine de la réactivité de la surface des oxydes. Si les réactifs peuvent les atteindre, ils permettent de créer des liaisons covalentes plus ou moins polarisées avec la surface de la particule.

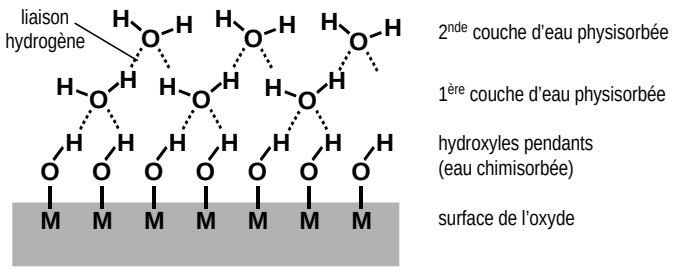



**Figure 3.2. :** Description schématique en coupe des hydroxyles présents à l'interface eau/oxyde métallique. L'ensemble des couches d'eau physisorbée constitue la couche d'eau structurée de Stern.

Dans le cas de la 'physisorption', la modification de la surface des nanoparticules de maghémite a été réalisée par l'agent oxydant, $FeCl_3$ ; la structure escomptée du nanohybride résultant est représentée en Figure 3.3.a.

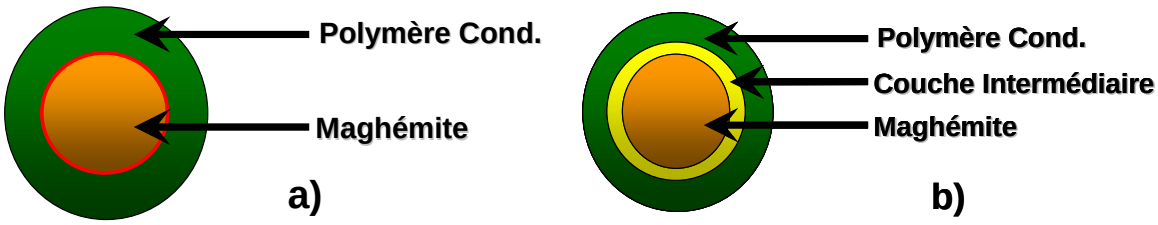



**Figure 3.3. :** Nanohybrides obtenus a) par la voie physisorption et b) par chimisorption.

Cette première adsorption de $FeCl_3$ en surface permet d'inverser l'ordre des réactifs de polymérisation et de faciliter la réaction de polymérisation à la surface même des particules puisque le catalyseur y est déjà localisé. L'adsorption de $FeCl_3$ étant homogène sur toute la surface, il est fort logique d'assumer que l'enrobage par le polymère le sera aussi.

Dans le cas de la 'chimisorption', la modification de surface des nanoparticules de maghémite se fait par le biais de la complexation de ligands sur les sites hydroxyls de surface tels que des carboxylates (acide citrique[9,10,11], gluconique…) ou des phosphonates [12,13,14] qui ont une bonne affinité avec les oxydes de fer (Figure 3.4.).

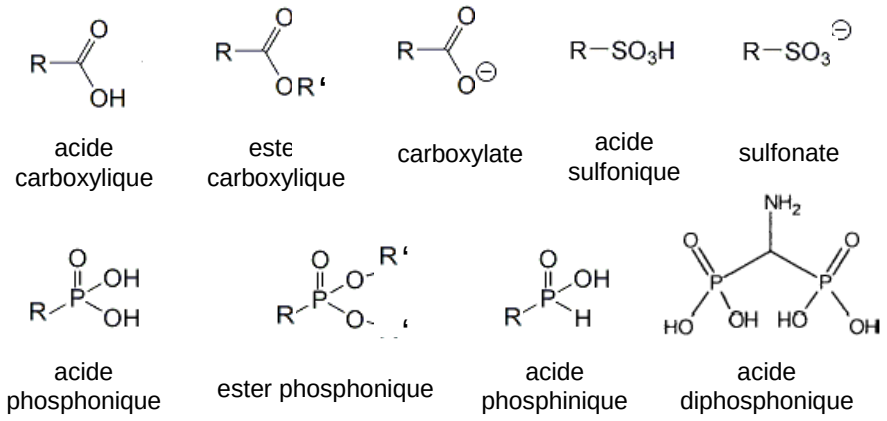



**Figure 3.4. :** Principaux agents de couplage autres que les organosilanes.

La modification de surface peut également se faire en utilisant des agents de couplage silaniques de formule générale $R_nSiX_{4-n}$ où X est un groupement hydrolysable dont le processus d'hydrolyse condensation est donné sur la figure 3.5.[15]

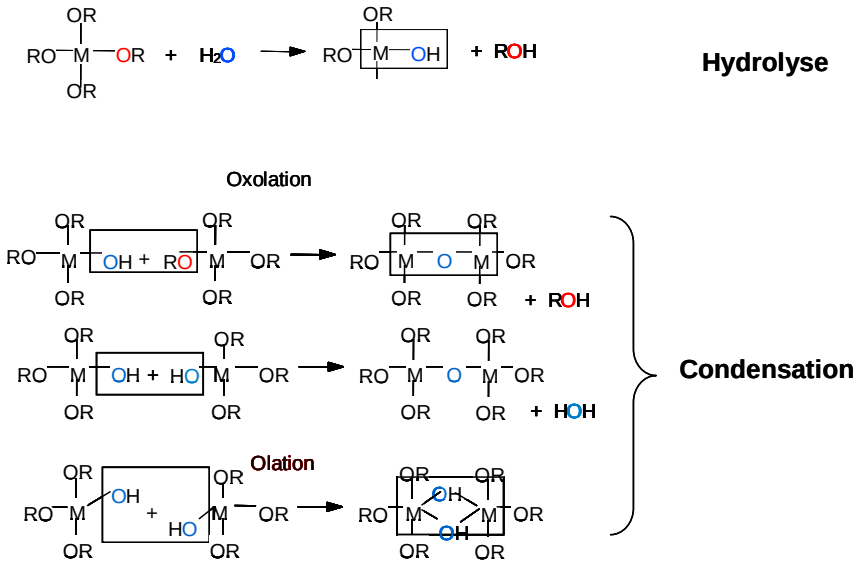



**Figure 3.5. :** Mécanisme de couplage des organosilanes.

Ces agents, encore appelés alkoxysilanes, ont été choisis ici pour modifier la surface de $\gamma$-$Fe_2O_3$ car leur méthode de greffage est bien connue dans la littérature et fait partie des compétences du groupe Matériaux Hybrides[16,17,18,19].

De façon générale, le silanol, issu de l'hydrolyse de l'alkoxysilane, se condense avec un groupement hydroxyle présent sur la surface de l'oxyde formant avec celle-ci des liaisons covalentes ; il réagit également avec d'autres groupements silanols. Du fait de la présence de liaisons covalentes à l'interface molécules organiques / surface des nanoparticules, cette voie de synthèse est connue sous le nom de chimisorption.

**Réactions mises en jeu :** Le mécanisme général du greffage des alkoxysilanes à la surface de $\gamma$-$Fe_2O_3$ se décompose en fait en trois étapes[20] représentées sur la Figure 3.6.:

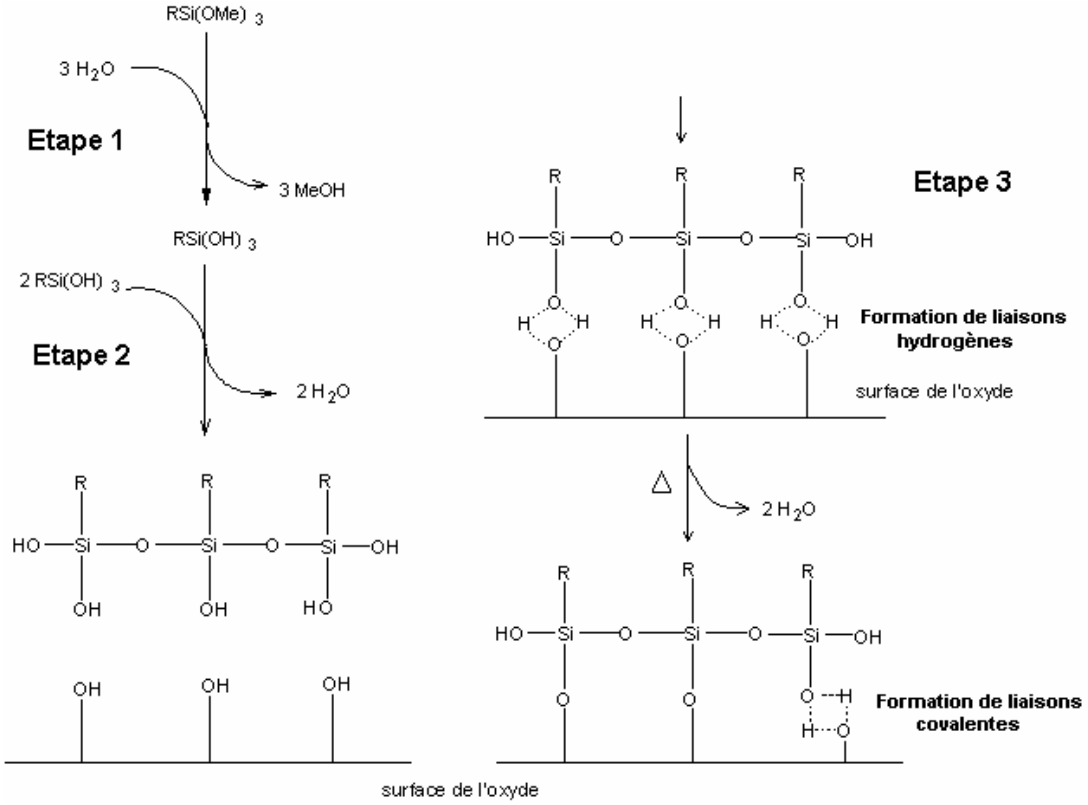



**Figure 3.6. :** Réactions mises en jeu lors du greffage des alkoxysilanes sur la surface des oxydes.

On observe de façon générale, 3 étapes majeures.

1) Hydrolyse en milieu aqueux : Formation du silanol et de l'alcool correspondant à l'alkoxysilane.
2) Condensation intermoléculaire des silanols conduisant à la formation de siloxanols : en fonction du nombre de fonctions hydrolysables, des oligosiloxanols de longueurs différentes sont obtenus.

En effet, lorsque les réactions de greffage sont conduites dans l'eau ce qui est le cas d'un ferrofluide, l'autocondensation des organosilanes dans la solution est souvent plus rapide que la condensation de surface. Ce sont donc des condensats qui se greffent en surface et dont on achève la polycondensation par un traitement de maturation à plus haute température (Figure 3.7.).

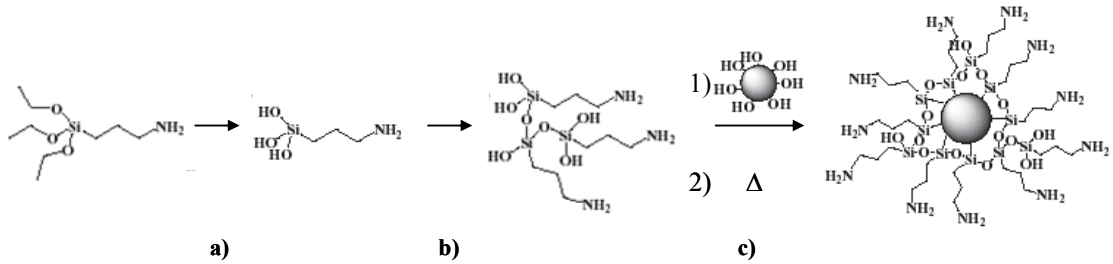



**Figure 3.7. :** Schéma réactionnel montrant la modification chimique de particules d'oxydes par réaction du γ-aminopropyltriéthoxysilane (APS) en milieu aqueux : a) hydrolyse en solution, b) autocondensation en solution et c) greffage de surface.

3) Condensation des silanols sur les sites hydroxyles de la surface de l'oxyde conduisant à la formation de liaisons covalentes crées par départ d'une molécule d'eau, c'est une réaction équilibrée (étape c de Figure 3.7.) qui est déplacée par l'étape de chauffage..

Le groupe organique R est non-hydrolysable ; s'il est porteur d'une fonction réactive Y qui permet la réaction avec un troisième composé, on parle alors d'agents de couplage. Lorsque Y est porteur d'une charge positive ou négative, des interactions ioniques avec la surface peuvent entraîner une adsorption spontanée « à l'envers ». Pour retourner la molécule et la forcer à se greffer *via* un pont oxo, un traitement thermique approprié est souvent nécessaire (Figure 3.8.).

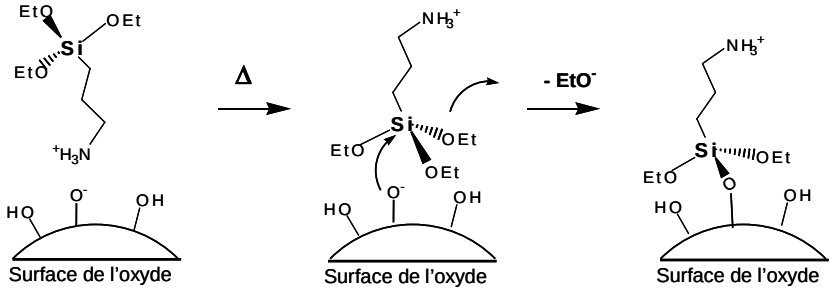



**Figure 3.8. :** Réactions de condensation forcée entre une molécule de γ-aminopropyltriéthoxysilane (APS) et la surface d'un oxyde métallique.

Il s'agit en général de transférer les particules dans un solvant lourd tel que le glycérol et de dégazer la dispersion en température pour favoriser la déshydratation et l'élimination des molécules d'alcool. Désormais orientées vers la solution, ces fonctions Y chargées sont souvent très efficaces pour redisperser les particules modifiées dans l'eau et conserver leur stabilité colloïdale par répulsion électrostatique.

La surface des oxydes est schématisée en coupe sur la figure 3.9., les organosilanes établissent des ponts oxo avec leurs voisins et peuvent se greffer ainsi en plusieurs couches conduisant à la formation d'un film polysiloxane fortement réticulé qui recouvre toute la surface de l'oxyde. Dans le cas particulier de l'oxyde de fer, pour lequel la formation spécifique de la liaison Fe-O-Si n'a jamais été fermement démontrée, c'est donc par ce réseau de liaisons siloxane que l'on explique la pérennité du traitement chimique par les organosilanes (Figure 3.9.).

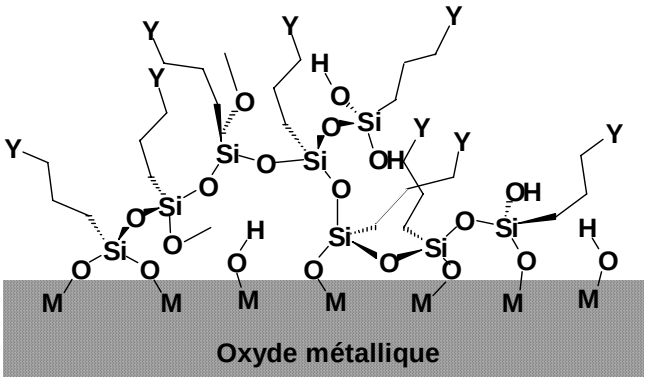



**Figure 3.9. :** Représentation schématique en coupe de la surface d'un oxyde métallique après modification chimique par un organosilane de formule $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2Y$. Dans le cas de l'oxyde de fer, la présence des liaisons Fe-O-Si demeure hypothétique et l'efficacité du greffage est plus volontiers attribuée au réseau de liaisons Si-O-Si qui recouvre la surface et « emprisonne » la particule.

Les alkoxysilanes greffés sur la surface des nanoparticules vont ainsi constituer une couche organique pour laquelle, les monomères organiques utilisés (EDOT ou Py), qui sont généralement peu solubles en milieu aqueux, auront une plus grande affinité surtout si le choix de groupement fonctionnel R est adéquat.

La polymérisation des monomères organiques sera ensuite réalisée par l'ajout d'un agent oxydant, la structure finale est représentée en Figure 3.3.b.

Deux familles d'alkoxysilanes ont été utilisées, les aminosilanes et un alkoxysilane substitué par un monomère du polymère conducteur utilisé.

**Les aminosilanes :**

Les aminosilanes testés sont le γ-aminopropyltriméthoxysilane et le γ-éthylène diaminopropyltriméthoxysilane et sont respectivement représentés en Figure 3.10.a. et b.

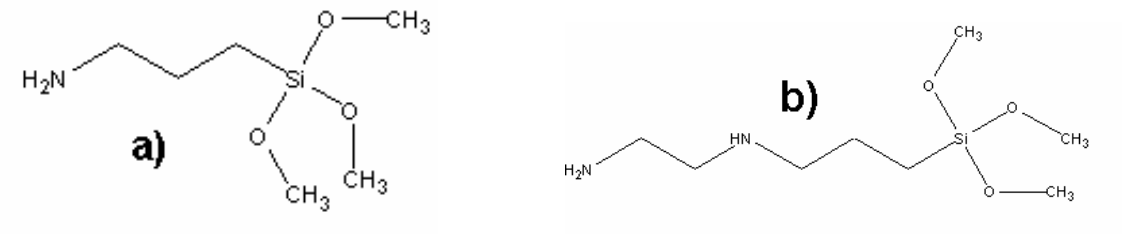



**Figure 3.10. :** Représentation a) du γ-amino propyl triméthoxysilane et b) du γ-éthylène diamino propyl triméthoxysilane.

Ces composés sont liés chimiquement à la nanoparticule par le groupement silane et les groupements amino pointent vers l'extérieur (Figure 3.7.). L'avantage du groupement amine est qu'il peut porter ou non une charge positive, en fonction du pH de la solution de réaction. Ainsi en deçà d'un pH inférieur au pKa de l'amine il est possible d'obtenir des solutions colloïdales très stables.

Après la polymérisation, on obtient un nanohybride dans lequel le polymère est lié à la nanoparticule par l'intermédiaire d'une couche isolante mais suffisamment fine (< 20 Å) pour permettre le passage des électrons par effet tunnel. Par soucis de concision, seule la modification de surface par le γ-EDPS sera traitée dans cette étude.

**L'alkoxysilane substitué par un monomère :**

L'alkoxysilane utilisé ici est le N-(3-(triméthoxysilyl)-propyl)pyrrole représenté en Figure 3.11. et qui sera appelé par la suite γ-Pyrrole par commodité. C'est un alkoxysilane fonctionnel substitué par un groupement pyrrole qui va agir en tant qu'agent de couplage. Par cette voie de synthèse, on peut espérer pouvoir créer des liaisons chimiques non seulement entre le γ-Pyrrole et la nanoparticule mais également entre le γ-Pyrrole et le polymère conducteur. Le groupement pyrrole ne pouvant se charger, il sera difficile d'obtenir des ferrofluides.

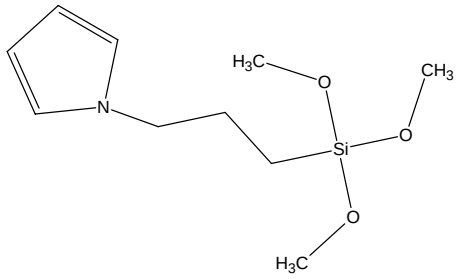



**Figure 3.11. :** Représentation du N-(3-(triméthoxysilyl)-propyl)pyrrole

# 2. Synthèse et caractérisations physico-chimiques de la modification de surface

## 2.1. Modification de surface par $FeCl_3$

Dans le ferrofluide acide, les groupements hydroxyles de la surface des nanoparticules sont complexés par des ions $NO_3^-$. La modification de surface consiste à ajouter du $FeCl_3$ en excès de manière à déplacer l'équilibre de complexation.

### 2.1.1. Protocole

***Modification de surface :*** *9 g de $FeCl_3$, $6H_2O$ sont ajoutés à 10 mL de ferrofluide à 25 $g.L^{-1}$ sous agitation. Cette quantité de $FeCl_3$ correspond à un excès de 100 par rapport au nombre de groupements hydroxyles de surface, 6 Fe-OH /nm². Une floculation du ferrofluide est observée. Le floculat est ensuite lavé plusieurs fois à l'acétone, soumis à centrifugation puis redispersé dans 100 mL d'eau déionisée. Le reste d'acétone est éliminé par chauffage à 40 °C sous vide avec un évaporateur rotatif. Le ferrofluide obtenu est stable plusieurs jours.*

### 2.1.2. Zêtamétrie

Les évolutions du potentiel zêta des nanoparticules de maghémite non modifiées et modifiées par adsorption de $FeCl_3$ en fonction du pH sont représentées sur la Figure 3.12. Rappelons que le PIE (Point Iso Electrique), point correspondant à l'annulation des charges dans la double couche de la maghémite, se situe à pH = 7. Le PIE de la maghémite modifiée est supérieur à celui de la maghémite de 1,5 unités de pH, ce qui révèle une modification de l'état de surface, même si cette dernière n'a pas pu être mise en évidence par spectroscopie infrarouge, probablement en raison de la faible épaisseur de la surface modifiée.

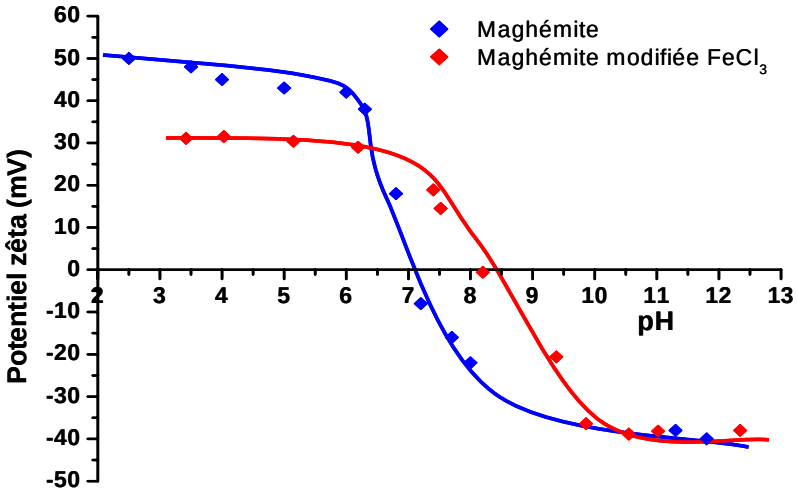



**Figure 3.12. :** Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les nanoparticules de maghémite non modifiées et modifiées par $FeCl_3$.

## 2.2. Modification de surface par les alkoxysilanes

La modification de surface par les alkoxysilanes s'opère selon des procédés bien établis dans la littérature[19,21, 22,23,24]

### 2.2.1. Protocole de synthèse

***ETAPE 1 : Adsorption des alkoxysilanes :***

*Dans un bécher de 1 L sont placés 200 mL du ferrofluide de maghémite à 25 g.L$^{-1}$. La solution est agitée. 21,3 mL de γ-EDPS ou 22.9 mL de γ-Py sont versés dans un second bécher*

*de 500 mL et complétés à 200 mL avec du méthanol. La solution est agitée. La solution d'alkoxysilane ainsi préparée permet une meilleure dispersion des silanes. Elle est versée dans le ferrofluide sous vive agitation. Une floculation de la maghémite est alors observée. L'agitation est maintenue pendant 12 h. L'alkoxysilane a été ajouté avec un excès de 10 par rapport au nombre de Fe-OH.*

***ETAPE 2 : Condensation des silanols et greffage :***

*200 mL de glycérol sont ajoutés à la solution et l'agitation est maintenue pendant 15 min afin d'assurer l'homogénéisation. Cette dernière est ensuite versée dans un ballon de 1 L en récupérant le produit collé aux parois avec de l'eau. Le méthanol et l'eau sont éliminés en chauffant respectivement à 30 °C puis 80 °C sous vide à l'évaporateur rotatif. Le restant d'eau est ensuite éliminé en chauffant sous vide à 80 °C dans un bain d'huile de silicone.*

***ETAPE 3 : Suppression de l'excès de polysiloxanes :***

*100 mL d'éthanol sont ajoutés dans le ballon, puis de l'acétone est ajoutée jusqu'à obtention d'un floculat de maghémite (marron) et d'un surnageant orange trouble (suspension de polysiloxanes en excès dans le glycéro lqui est éliminé. 100 mL d'eau sont ajoutés aux nanoparticules modifiées et le surnageant éliminé.*

***ETAPE 4 : Redispersion des nanoparticules modifiées :***

*200mL d'eau sont ajoutés à la maghémite modifiée. Le pH de la solution qui est alors aux alentours de 10 (cas de la modification par γ-EDPS) correspond sensiblement au PIE (*Figure 3.13.*) ; un ferrofluide ne peut alors être obtenu. Ce dernier est réalisé en abaissant le pH jusqu'à pH = 3 par ajout d'acide nitrique 0,1 M. La solution est soumise à l'évaporateur rotatif à 60 °C afin d'éliminer le reste d'acétone et d'éthanol ; le ferrofluide est ensuite complété à 500 mL pour donner un ferrofluide à 10 g.L$^{-1}$.*
*N.B : un ferrofluide stable ne peut pas être obtenu avec la maghémite modifiée γ-Py.*

Par la suite, nous avons confirmé la présence des alkoxysilanes à la surface des nanoparticules de maghémite par zêtamétrie, spectroscopie infrarouge et nous les avons quantifiés par le biais d'analyses thermiques.

### 2.2.2. Zêtamétrie

La Figure 3.13. présente les mesures du potentiel zêta pour les ferrofluides de maghémite non modifiée, modifiée par le γ-EDPS et par le γ-Py.

En comparant ces 3 courbes, nous pouvons observer que le PIE de la maghémite a été déplacé vers le domaine des pH basiques, de pH = 7 à pH = 10, par le greffage du γ-EDPS et vers les pH acides par le greffage du γ-Py. Ces nouvelles valeurs de PIE attestent d'une modification de l'état de surface de l'oxyde de fer. Le domaine de floculation a aussi été déplacé. Il se trouve dans la gamme de pH 9,0-10,5 pour le γ-EDPS alors qu'il est compris entre pH = 5 à 9 pour la maghémite de départ. Ce domaine n'a pas pu être déterminé dans le cas du γ–Py car nous n'avons pas été en mesure d'observer une zone de stabilité du potentiel zéta dans la gamme de pH étudiée.

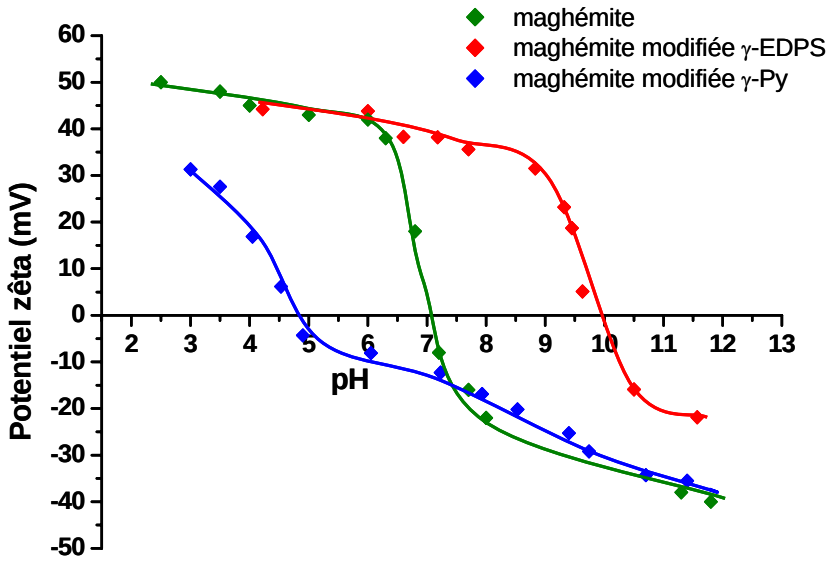



**Figure 3.13. :** Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les nanoparticules de maghémite non modifiées, modifiées par γ-EDPS et modifiées par γ-Py.

Dans le cas de la modification de surface par le γ-EDPS, la variation du PIE est due à la présence des amines en surface de l'oxyde de fer. En effet le pKa de la fonction amino est de 10,4 ; la forme ammonium prédomine par rapport à celle de l'amine primaire jusqu'à cette valeur et explique donc le déplacement du PIE vers les pH basiques. L'écart entre le pKa et le PIE peut être en partie dû au fait qu'il reste des groupes silanolates contribuant à la

diminution de la valeur du PIE. Les répulsions stériques générées par les bras alkyleaminos rendent la condensation difficile, du fait de l'accessibilité réduite des silanols.

Dans le cas de la modification par le γ-Py, la variation du PIE est due à la présence de silanols Si-OH qui ne sont pas condensés. Du fait de leur faible pKa de l'ordre de 2-3[25,26], les silanols sont déprotonés sur une large gamme de pH. Les $Si\text{-}O^-$ compensent les charges de surface positives de la maghémite, ce qui a pour effet de déplacer le PIE vers les pH acides. Le reste de la chaîne du γ-Py n'influence pas le PIE car elle n'est pas protonable dans les conditions utilisées ici.

## 2.2.3. Spectroscopie infrarouge

La Figure 3.14. présente les spectres infrarouges à Transformée de Fourrier en réflexion diffuse obtenus pour la maghémite non modifiée, modifiée γ-EDPS et modifiée γ-Py.

Sur le spectre de la maghémite modifiée γ-EDPS, nous pouvons observer l'apparition d'une bande vibrationnelle vers 2930 $cm^{-1}$ attribuée au mode de vibration ν(CH) et correspondant aux chaînes alkyles de l'agent de couplage. La large bande centrée à 1667 $cm^{-1}$ correspond au mode de vibration $\nu(NH_2)$. La faible bande à 1452 $cm^{-1}$ peut être attribuée au mode de vibration $\delta(CH_2)$. Enfin la large bande centrée autour de 1030 $cm^{-1}$ est caractéristique des modes de vibration dus aux liaisons Si-O-Si.

Le spectre de la maghémite modifiée γ-Py montre quelques similitudes avec le précédent spectre. En effet les modes de vibrations ν(CH) à 2936 $cm^{-1}$, $\nu(CH_2)$ vers 1400 $cm^{-1}$ et ν(Si-O-Si) dans la région autour de 1090 $cm^{-1}$ sont observés. Nous pouvons néanmoins remarquer quelques différences avec l'apparition de bandes d'intensité faible vers 1513 $cm^{-1}$ et vers 1275 $cm^{-1}$ qui peuvent être attribuées respectivement aux modes ν(C=C) et ν(C-C). La présence de ces derniers modes est due à la fonction pyrrole substituant l'alkoxysilane.

Certains auteurs ont reporté des valeurs pour les bandes de vibration de la liaison Fe-O-Si [27,28,29,30]. Nous n'avons cependant pas été en mesure de faire coïncider ces données avec les nôtres car l'environnement du fer est à chaque fois très différent. De plus il semble raisonnable de penser que ces liaisons sont en trop faible nombre pour donner des bandes d'intensité correctement observable.

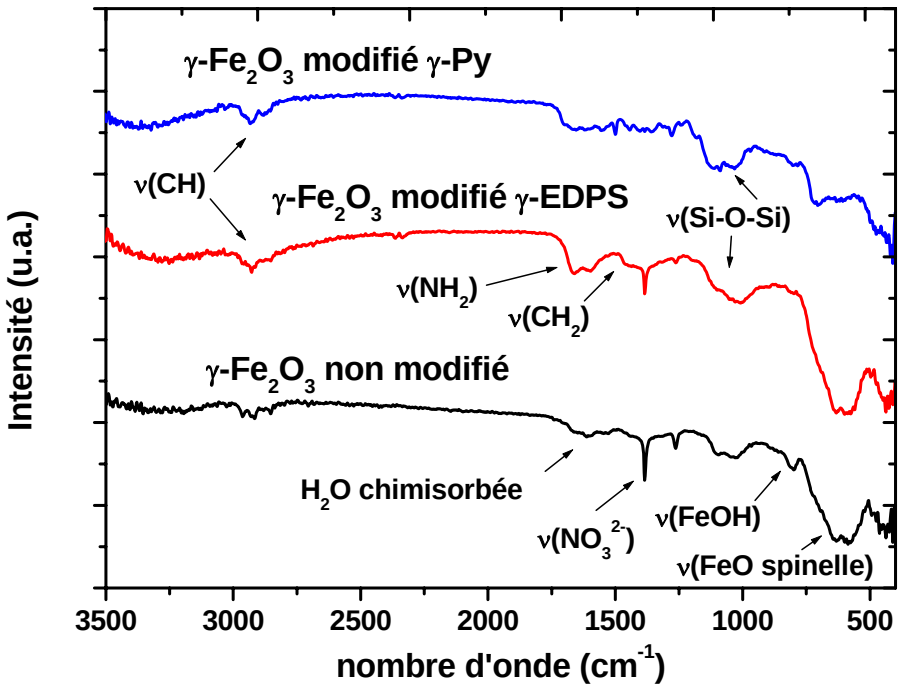



**Figure 3.14. :** Spectres infrarouges en réflexion diffuse de la maghémite non modifiée, modifiée γ-EDPS et modifiée γ-Py.

## 2.2.4. Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer les pertes de masse lors de la dégradation sous air des espèces présentes à la surface, en fonction de la température.

A partir de ces pertes de masses observées sur les courbes thermogravimétriques, nous pouvons remonter aux taux de recouvrement respectifs des greffons γ-EDPS et γ-Py. Le calcul du taux de recouvrement peut se faire en considérant la perte de masse relative $\Delta m/m_0$ entre 160 °C et 800 °C. En effet à 160 °C, la maghémite a éliminé plus de 83 % de l'eau physisorbée en surface. Il est évident que nous faisons une approximation en considérant que la perte de masse entre 160 °C et 800 °C est uniquement due à la dégradation des molécules greffées car il y a également un départ de l'eau chimisorbée. Nous avons vu au § 1.2.4 que la perte de masse due au départ de l'eau chimisorbée est de l'ordre de 2%. Cette approximation a pour conséquence une surestimation du taux de recouvrement mais reste acceptable car les molécules dégradées sont beaucoup plus lourdes que les molécules d'eau et nous pouvons considérer, du fait du greffage, qu'il y a moins de sites disponibles pour la chimisorption de l'eau.

La densité de recouvrement est calculée à partir de la relation suivante :

$$d = \frac{\Delta m}{S_{sp} * m_0 * m_g}$$

Où Δm est la perte de masse entre 160 °C et 800 °C, $S_{sp}$ est la surface spécifique de la maghémite estimée à 136 m²/g par BET, $m_0$ est la masse initiale de maghémite modifiée et $m_g$ est la masse du greffon qui est dégradé.

*Les produits, conservés au préalable à l'étuve à 80 °C, ont été analysés sous flux d'$O_2$ entre la température ambiante et 800 °C. Les produits sont tout d'abord chauffés à 110 °C où un palier de 1 h est observé afin d'éliminer l'eau physisorbée ; la température est ensuite augmentée jusqu'à 800 °C avec une rampe de montée en température de 2 °C/min.*

**Détermination du taux de recouvrement par le γ-EDPS**

Toute la molécule greffée n'est pas dégradée par le traitement thermique ; seul la chaîne carbonée est éliminée. Après le traitement thermique, la surface de la maghémite est recouverte d'un film de polysiloxane.

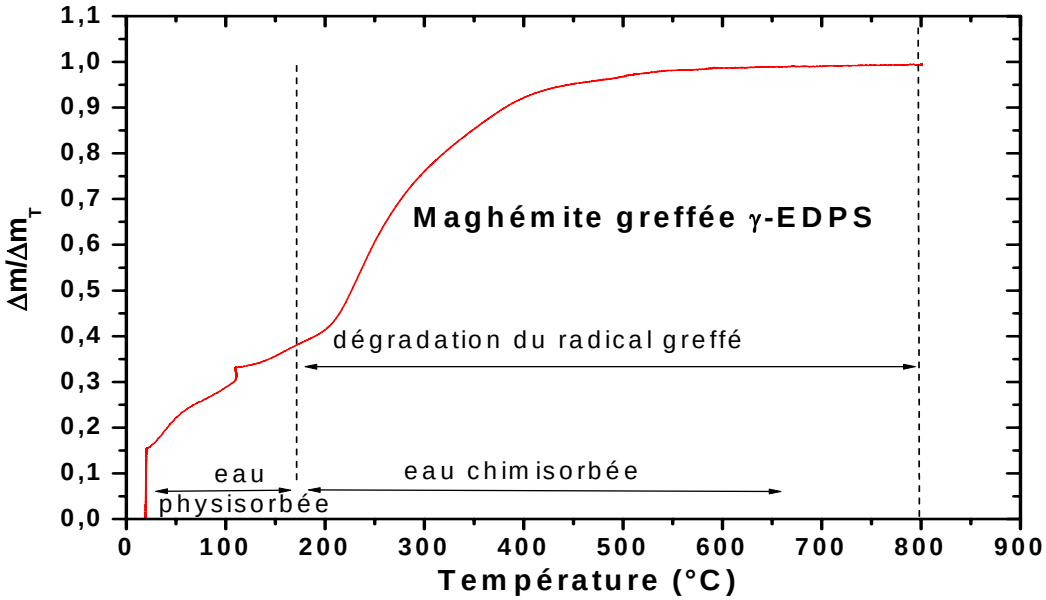



**Figure 3.15. :** Thermogramme de la maghémite modifiée par γ-EDPS. La perte de masse Δm est rapportée à la perte de masse totale $\Delta m_T$.

Le thermogramme de cet échantillon est donné en Figure 3.15. La perte de masse observée entre 160 °C et 800 °C est de $\Delta m$ = 4,3 mg pour $m_0$ = 50,3 mg de maghémite modifiée. La masse $m_g$ du greffon dégradé est de 101 $g.mol^{-1}$.

La densité de recouvrement calculée est de $6,3.10^{-6}$ mol de γ-EDPS / m². Ce taux de recouvrement a également été déterminé par dosage conductimétrique en neutralisant les $NH_3^+$ par une solution de NaOH 0,1M. Le taux calculé est de $5,00.10^{-6}$ moles de γ-EDPS / m². Ces taux sont supérieurs à ceux de la littérature[31,32] où des valeurs de 1,5 et 3,0 µmol/m² ont été reportées. Ceci s'explique par le fait nous ne sommes certainement pas en présence d'une monocouche de γ-EDPS mais plutôt en présence de 2 ou 3 couches (cf Figure 3.9.).

**Détermination du taux de greffage par le γ-Py**

Le thermogramme de cet échantillon est reporté sur la Figure 3.16. La perte de masse observée entre 160 °C et 800 °C est de $\Delta m$ = 4,2 mg pour $m_0$ = 20,3 mg de maghémite modifiée. La masse $m_g$ du greffon dégradé est de 108 $g.mol^{-1}$.

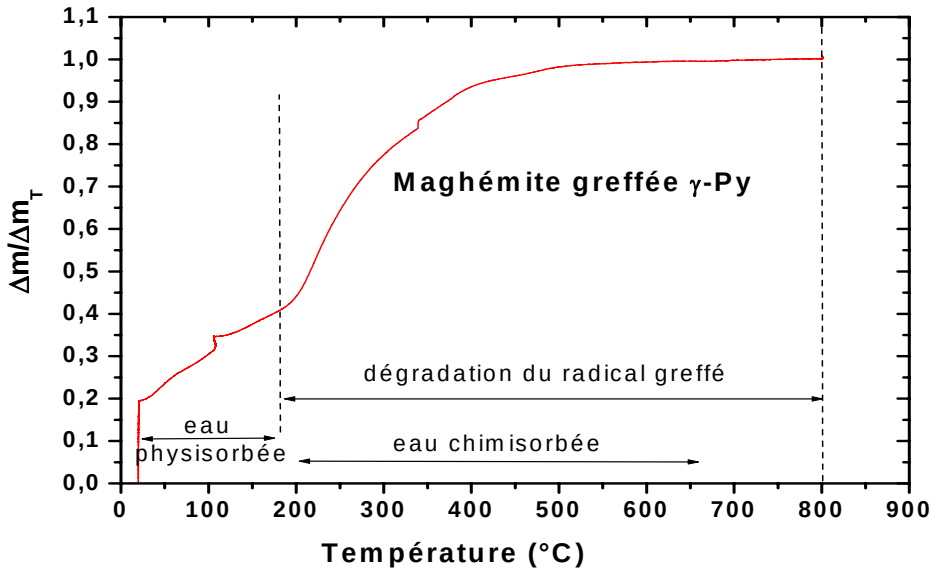



**Figure 3.16. :** Thermogramme de la maghémite modifiée γ-Py. La perte de masse $\Delta m$ est rapportée à la perte de masse totale $\Delta m_T$.

La densité de recouvrement calculée est de $1,9.10^{-5}$ mol par m². Cette valeur est anormalement élevée car la densité de recouvrement devrait être du même ordre de grandeur que celle observée pour le γ-EDPS. Nous ne sommes pas en présence d'une monocouche greffée mais certainement en présence de plusieurs couches.

### 2.2.5. Spectroscopie de corrélation de photons (PCS)

La Figure 3.17. montre l'histogramme des diamètres hydrodynamiques en nombre obtenus par PCS pour le ferrofluide de maghémite modifiée par le γ-EDPS.

La valeur du diamètre hydrodynamique (16 ± 16,3 nm) est identique à celle obtenue pour la maghémite (15,1 ± 12,3 nm) non modifiée, ce qui montre que la réaction de greffage n'a pas altéré la stabilité de la dispersion de nanoparticules. Les agents de couplage silaniques sont connus pour leur faculté à désagglomérer les particules en abaissant leur énergie de surface[33]. La modification de surface par ce type de composés est donc tout à fait adéquate à notre étude.

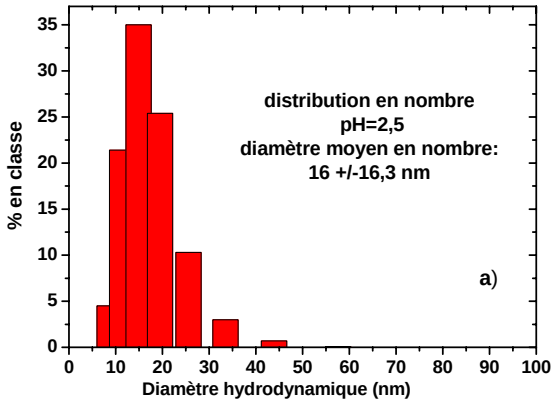



**Figure 3.17. :** Distribution lognormal des diamètres hydrodynamiques pondérés en nombre de la maghémite modifiée γ-EDPS.

Du fait d'un état d'agrégation et de sédimentation visible à l'œil pour l'échantillon de maghémite modifiée γ-Py, nous n'avons pas réalisé de mesures de diamètre moyen car la sédimentation des agrégats perturbe la mesure du mouvement brownien.

# 3. Synthèse et caractérisation physico chimique des nanohybrides

Après avoir modifié la surface des nanoparticules de maghémite nous avons synthétisé deux classes de nanohybride : un à base de PEDOT et un autre à base de polypyrrole. Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge pour prouver la présence du

polymère en surface qui a ensuite été quantifié par analyse thermique. La structure du nanohybride a quant à elle été observée par microscopie électronique à transmission (MET). Enfin les propriétés électrochimiques vis-à-vis du lithium ont été étudiées.

## 3.1. Protocole

*Protocole* ***: Le protocole présenté ci-dessous donne les conditions générales utilisées pour la synthèse des nanohybrides. Les diverses quantités en monomères et agents oxydants sont reportées dans e*** Tableau 3.1.

| Echantillon final | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ferrofluide de départ | $Fe_2O_3$ modif $FeCl_3$ | $Fe_2O_3$ @ γ-EDPS | $Fe_2O_3$ @ γ -EDPS | $Fe_2O_3$ @ γ -EDPS | $Fe_2O_3$ @ γ -Py | $Fe_2O_3$ @ γ-Py | $Fe_2O_3$ @ γ-Py |
| Quantité de monomère (µmol/m²) | 0,45 EDOT | 1,40 EDOT | 0,72 EDOT | 0,36 EDOT | _* | 1,4 pyrrole | 0,7 pyrrole |
| Rapport quantité de $FeCl_3$/Monomère | 3 | 5 | 5 | 5 | 4 | 4 | 4 |

**Tableau 3.1. :** Conditions de synthèse.

* dans l'échantillon 5, nous n'avons pas ajouté de monomère à la solution. Le γ-Py contenant une fonction pyrrole, nous avons tenté de la polymériser en ajoutant du $FeCl_3$ de manière à obtenir une monocouche de polymère à la surface des nanoparticules de maghémite.

*Le ferrofluide à base de maghémite modifiée est tout d'abord dilué de manière à obtenir une dispersion colloïdale dans laquelle les nanoparticules développent une surface spécifique de 20 m²/L. Après ajustement du pH de la solution au pH du ferrofluide de départ et un passage aux ultrasons pendant 5 min, la solution est maintenue sous agitation magnétique. Les monomères sont ajoutés et le mélange est laissé pendant une nuit sous agitation afin d'assurer l'homogénéité. L'agent oxydant, $FeCl_3$, est ajouté goutte à goutte de façon à assurer une polymérisation progressive des monomères. La polymérisation est menée à température ambiante et sous air en conservant l'agitation pendant un minimum de 12 h. Le nanohybride ainsi formé est récupéré soit par décantation magnétique, soit par floculation par ajustement du pH entre 7 et 8. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'acétone puis à l'eau déionisée et conservé à l'étuve à 80 °C.*

# 3.2. Caractérisation du nanohybride $Fe_2O_3$ modifié $FeCl_3$@PEDOT

## 3.2.1. Spectroscopie infrarouge (DRIFT)

Le spectre de l'échantillon 1 représenté sur la Figure 3.18. correspond à la superposition des spectres des constituants pris séparément. En effet les 2 bandes intenses indexées * situées à 582 et 632 $cm^{-1}$ (correspondant aux modes d'élongation Fe-O en sites octaédriques et tétraédriques) attestent de la présence de la maghémite. Les bandes indexées * situées à 690, 837, 930 et 981 $cm^{-1}$ (correspondant au mode υ(C-S) puis à 1050, 1089, 1143 et 1220 correspondant au mode υ(C-O-C) et celles à 1329 et 1526 $cm^{-1}$ correspondant aux modes de vibration υ(C-C) et υ(C=C) attestent de la présence du PEDOT.

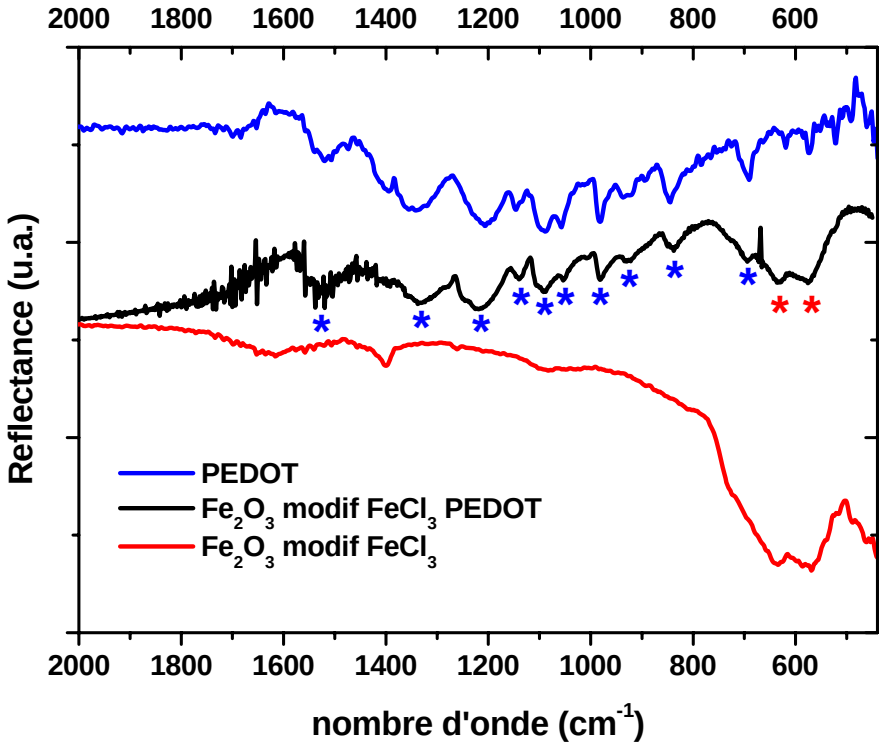
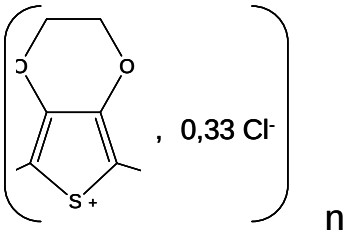



**Figure 3.18. :** Spectres par Infra Rouge à transformée de Fourrier en réflexion diffuse (DRIFT) du PEDOT, des nanoparticules de maghémite modifiées par adsorption de $FeCl_3$ et du nanohybride maghémite modifié $FeCl_3$ Pedot.

### 3.2.2. ATG

La Figure 3.19. donne la perte de masse en fonction de la température pour l’échantillon 1 et pour la maghémite seule. La perte de masse enregistrée entre 160 et 800 °C est de 10%. Pour calculer la quantité de polymère correspondante nous avons émis l’hypothèse que le PEDOT à la surface des nanoparticules se trouve sous sa forme dopée, c'est-à-dire a pour formule :




$M_{motif}$= 152 g.mol$^{-1}$

La densité de recouvrement est de 5,4 µmol de motif par m² ce qui est du même ordre de grandeur que le taux de greffage des silanes.

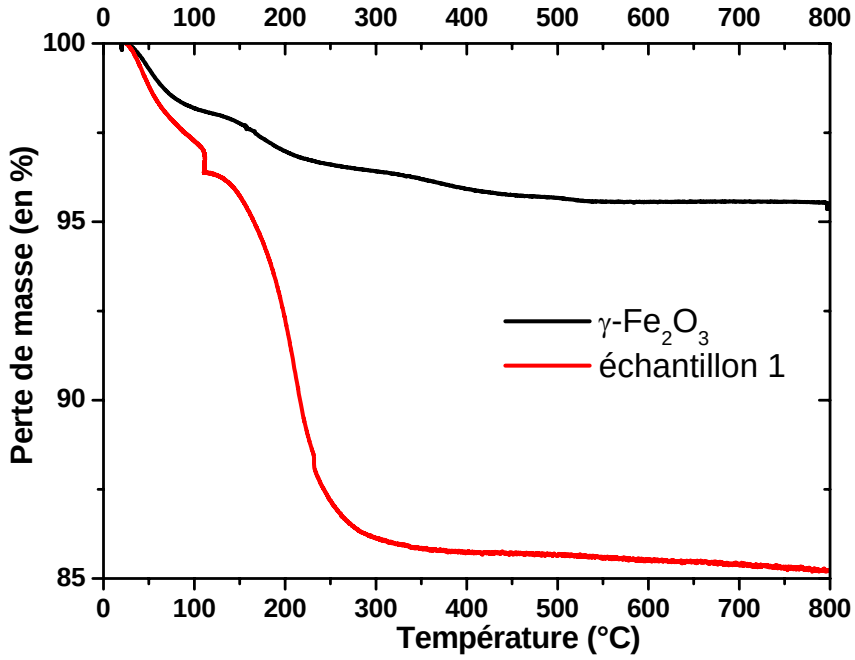



**Figure 3.19. :** Thermogramme de l’échantillon 1 comparé à celui de la maghémite.

### 3.2.3. Microscopie électronique à transmission

Nous pouvons observer sur la Figure 3.20. les nanoparticules de maghémite non modifiées. Elles se présentent sous forme d'éléments individuels de taille relativement homogène.

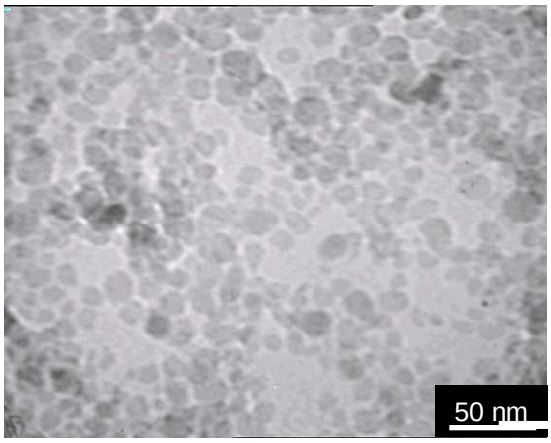



**Figure 3.20. :** Clichés MET des nanoparticules de maghémite.

La Figure 3.21. présente les clichés MET des nanoparticules de l'échantillon 1. Pour un réglage identique de l'appareil, il semble que les contours des particules soient nettement moins nets que dans le cas des particules vierges. Ce caractère flou des contours est la seule manifestation de la présence de la couche de polymère que nous ayons pu mettre en évidence, ceci probablement en raison du faible taux de recouvrement observé aussi en ATG. Il s'accompagne également d'une augmentation sensible de la taille des objets. Nous n'avons cependant pas pu voir la maghémite au travers de la coque de polymère. Nous pouvons observer sur la Figure 3.21.b. une structure en framboise.

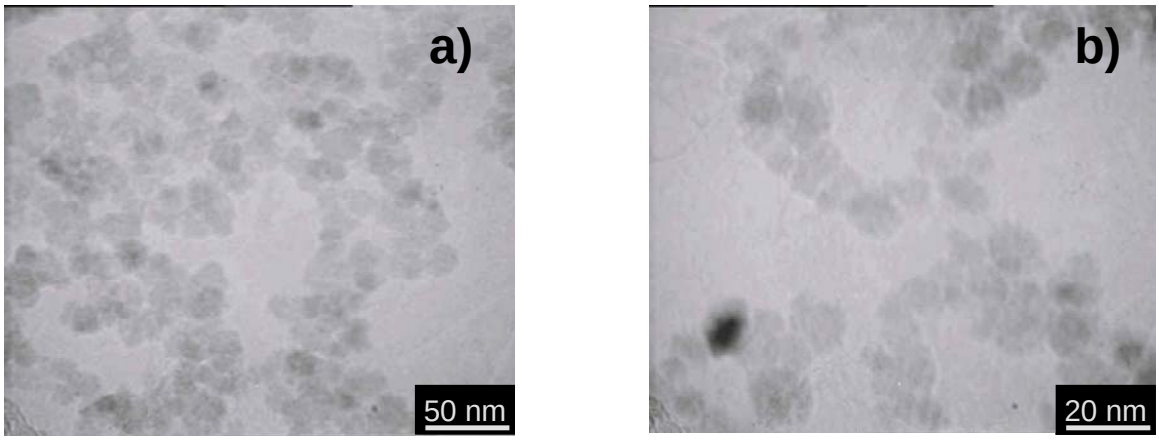



**Figure 3.21. :** Clichés MET des nanoparticules de maghémite modifiées $FeCl_3$ enrobées dans du PEDOT

# 3.3. Caractérisation des nanohybrides $Fe_2O_3$@EDPS@PEDOT

## 3.3.1. Spectroscopie infrarouge (DRIFT)

Les spectres infrarouges en réflexion diffuse des échantillons 2 et 3 et des constituants pris séparément sont représentés en Figure 3.22. La présence de maghémite dans les 2 échantillons est mise en évidence par la présence des bandes à 624 et 574 $cm^{-1}$, caractéristiques des Fe en sites octaédriques et tétraédriques respectivement dans l'échantillon 3 et vers 590 $cm^{-1}$ dans l'échantillon 2 et par les bandes $\nu(NH_2)$ et $\nu(H_2O)$ respectivement situées vers 1662 et 1592 $cm^{-1}$. La présence du polymère n'a pas pu être mise en évidence dans ces échantillons, ce dernier étant alors vraisemblablement présent en trop faible quantité pour pouvoir être détecté.

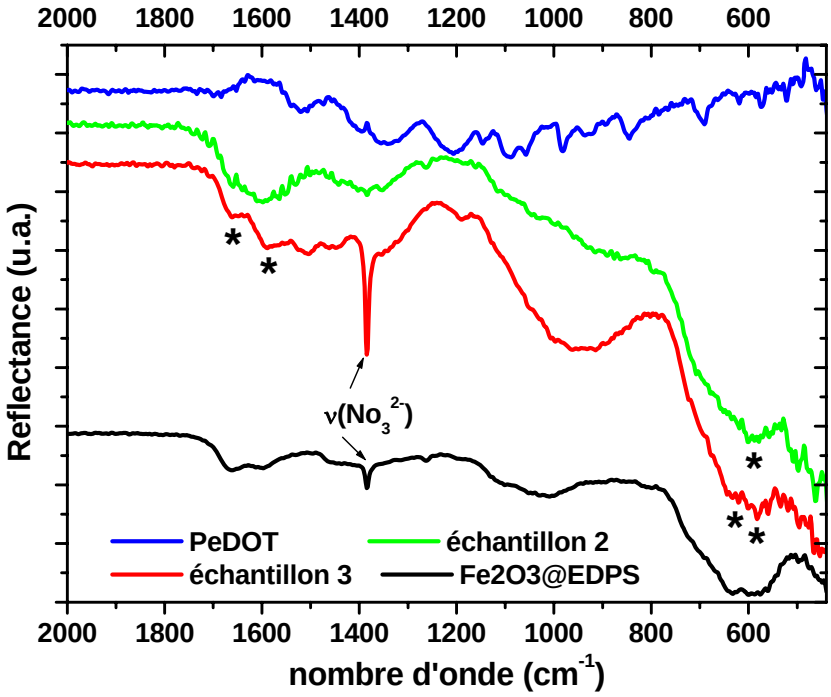



**Figure 3.22. :** Spectres infrarouge en réflexion diffuse du PEDOT, des nanoparticules de maghémite modifiées γ-EDPS et des nanohybrides 2 et 3 Fe2O3@EDPS@PEDOT.

### 3.3.2. Analyse thermique

Sur la Figure 3. 23. sont représentées les pertes de masse en fonction de la température obtenues pour la maghémite modifiée par γ-EDPS et pour les trois nanohybrides obtenus à partir de ce matériau et du PEDOT. Les pertes de masse observées jusqu'à 250 °C environ rendent compte du départ de l'eau (2 %) et de la dégradation du greffon γ-EDPS (5.5%). Au-delà de ~250 °C, nous observons, en prenant la maghémite modifiée par γ-EDPS comme référence, une perte de masse de 10% pour l'échantillon 2 et de 5 % pour l'échantillon 3 ; elle est quasi négligeable (< 1 %) pour l'échantillon 4. Ces pertes de masse tiennent compte du départ d'eau (2 %) et de la dégradation du greffon γ-EDPS (5.5 %). En estimant que le polymère se trouve sous la forme présentée au 3.2.2, la quantité de polymère est de 6,4% pour l'échantillon 2 et de 2,8% pour l'échantillon 3. La quantité de polymère dégradée est en accord avec les quantités de monomères mises en réaction (Tableau 3.1.) car l'échantillon 2 contient bien 2 fois plus de polymère que l'échantillon 3. Il semble que la quantité de monomère utilisé pour l'échantillon 4 n'est pas suffisante pour obtenir un nanohybride. Nous avons atteint la limite de concentration minimale pour obtenir le nanohybride.

Les densités de recouvrement sont respectivement de 1,5 et de 3,3 µmol de motif par m² de nanoparticule pour les échantillons 3 et 2. Ceci est de l'ordre de grandeur des taux de recouvrement par les silanes.

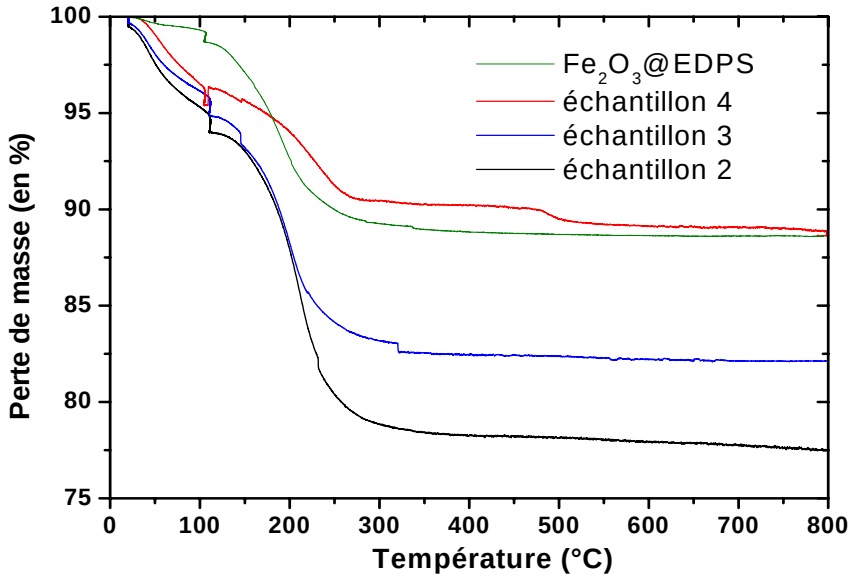



**Figure 3. 23 :** Thermogramme de la maghémite modifiée γ-EDPS et des échantillons 2, 3 et 4.

### 3.3.3. Microscopie électronique à transmission

Les clichés MET du nanohybride 2, le γ-$Fe_2O_3$@ γ –EDPS-PEDOT (Figure 3.24.) mettent en évidence la séparation des nanoparticules inorganiques. Leur dispersion est plus marquée que celle précédemment observée sur la Figure 3.20.

Sur la Figure 3.24.b nous observons un amas constitué de quelques nanoparticules de γ-$Fe_2O_3$ nettement séparées les une des autres car emprisonnées dans une coque polymérique. Nous pouvons observer sur la photo c) du polymère qui a une forme aciculaire. Cette structure est expliquée par le fait que la polymérisation ne peut se faire qu'en position α du cycle aromatique à 5 atomes de l'EDOT tandis qu'elle peut se faire en position α et β avec le polypyrrole. Du fait de sa géométrie linéaire, le PEDOT n'est sans doute pas le meilleur polymère pour réaliser une encapsulation de particules aussi petites.

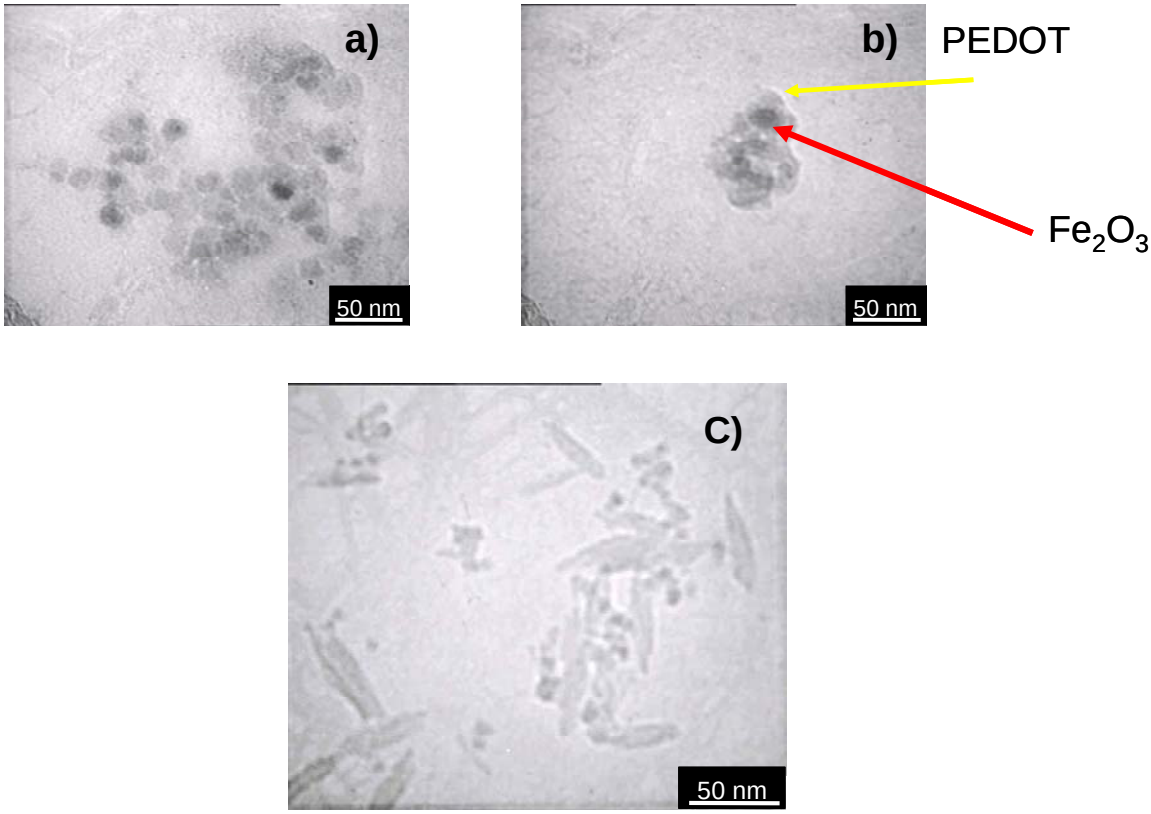



**Figure 3.24. :** Clichés MET de l'échantillon 2 : γ-$Fe_2O_3$@ γ-EDPS Pedot (6,4%)

# 3.4. Nanohybride $Fe_2O_3$@γ-Py@Ppy

## 3.4.1. Spectroscopie infrarouge (DRIFT)

Les spectres des échantillons 5, 6, 7 (Tableau 3.1.) et du polypyrrole sont représentés sur la Figure 3.25. Le spectre de l'échantillon 5 qui correspond au matériau $Fe_2O_3$@γ-Py avec ajout de $FeCl_3$ présente très peu de différence avec le spectre du matériau $Fe_2O_3$@γ-Py. Dans cet échantillon, nous nous attendons à avoir une monocouche de polymère en surface, ce qui peut être difficile à observer par spectroscopie infrarouge.

Le spectre de l'échantillon 7 est très proche de celui de l'échantillon 5, ce qui montre que même si il y a eu polymérisation du pyrrole autour des nanoparticules, cette dernière s'est faite en faible quantité.

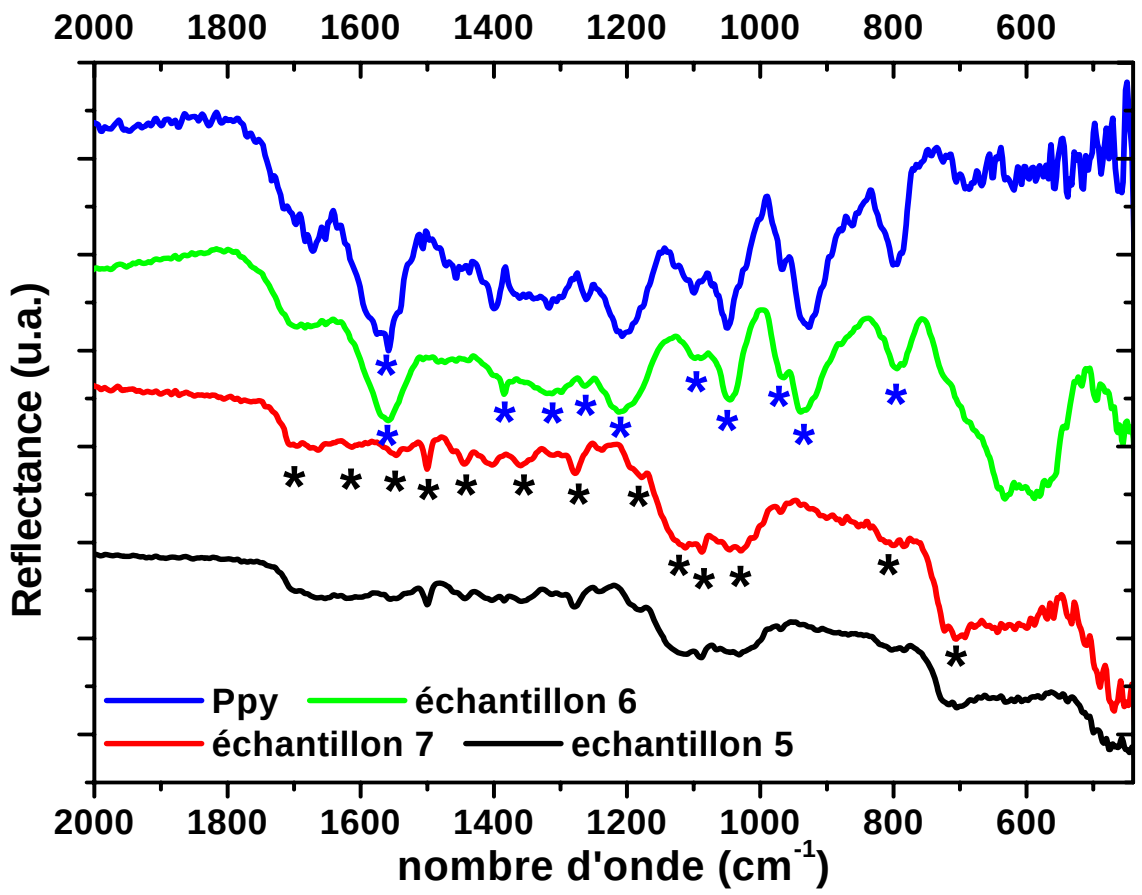


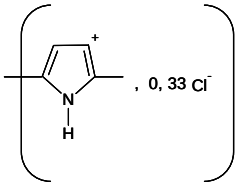

**Figure 3.25. :** Spectres infrarouge en réflexion diffuse du polypyrrole, des nanoparticules modifiées γ-Py avec ajout de $FeCl_3$ (échantillon 5) et des échantillons 6 et 7 de $Fe_2O_3$@γ-Py@Ppy.

Le spectre de l'échantillon 6 est, quant à lui, similaire à celui du polypyrrole. En effet les bandes attribuées aux υ(C-H) à 795, 930, 965, 1050 et 1101 $cm^{-1}$, les bandes attribuées aux υ(C-N) à 1201 et 1259 $cm^{-1}$ et les bandes attribuées aux υ(C-C) et aux υ(C=C) à 1321, 1565 et 1673 $cm^{-1}$ sont observées.

## 3.4.2. Analyse thermique

La Figure 3.26. donne les pertes de masse en fonction de la température pour les échantillons 5, 6 et 7. Le départ de la monocouche de γ-Py engendre une perte de masse de 16 %. Une perte de masse de 20 % est observée pour l'échantillon 6 ce qui correspond à une perte de masse de 4 % de polypyrrole. Pour l'échantillon 7, cette perte de masse est de 18 % ce qui correspond à 2 % de polymère.

Pour calculer la quantité de polymère correspondante nous avons émis l'hypothèse que le PPy à la surface des nanoparticules se trouve sous sa forme dopée, c'est-à-dire a pour formule :




$M_{motif} = 77\ g.mol^{-1}$

Les densités de recouvrement sont respectivement de 2,4 et 4,8 µmol de motif par m² de nanoparticule pour les échantillons 7 et 6.

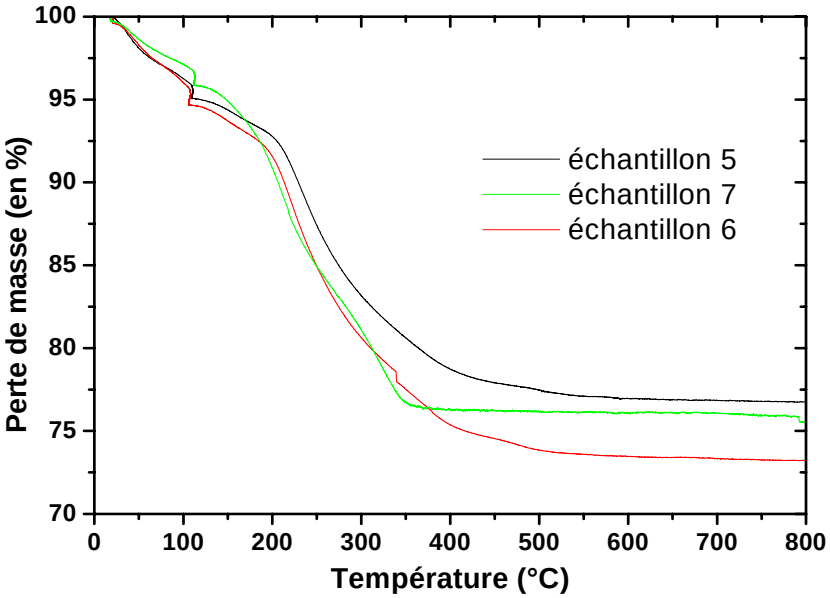



**Figure 3.26. :** Thermogrammes des échantillons 5, 6 et 7.

### 3.4.3. Microscopie électronique à transmission.

La Figure 3.27. représente les clichés MET des nanoparticules de γ-$Fe_2O_3$@γ-Py sur lesquelles $FeCl_3$ a été rajouté afin de provoquer la polymérisation du groupement pyrrole et ainsi obtenir une monocouche de polymère à la surface des particules. Nous pouvons observer la présence d'agrégats mais il est difficile de pouvoir conclure quant à la présence d'une monocouche. La faible épaisseur de cette dernière la rend en effet difficilement observable par MET.

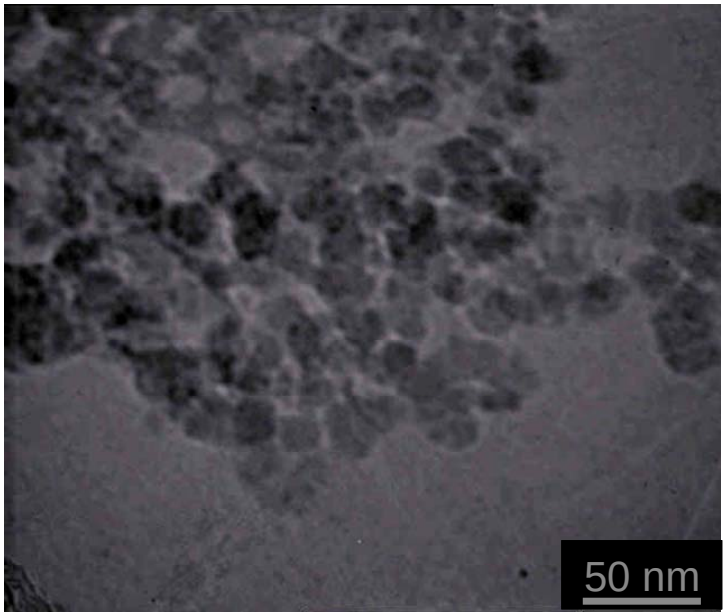



**Figure 3.27. :** Cliché MET de l'échantillon 5 : γ-$Fe_2O_3$@γ-Py avec ajout de $FeCl_3$.

Le cliché présenté en Figure 3.28. correspond aux nanoparticules γ-$Fe_2O_3$@γ-Py avec du polypyrrole (4 % masse). Nous notons la présence des nanoparticules de γ-$Fe_2O_3$ d'environ 10 nm qui sont enrobées dans une coque polymérique qui leur sert plus ou moins de matrice. Nous n'avons pas pu détecter de particules cœur–écorce individualisées sur les différents échantillons que nous avons observés.

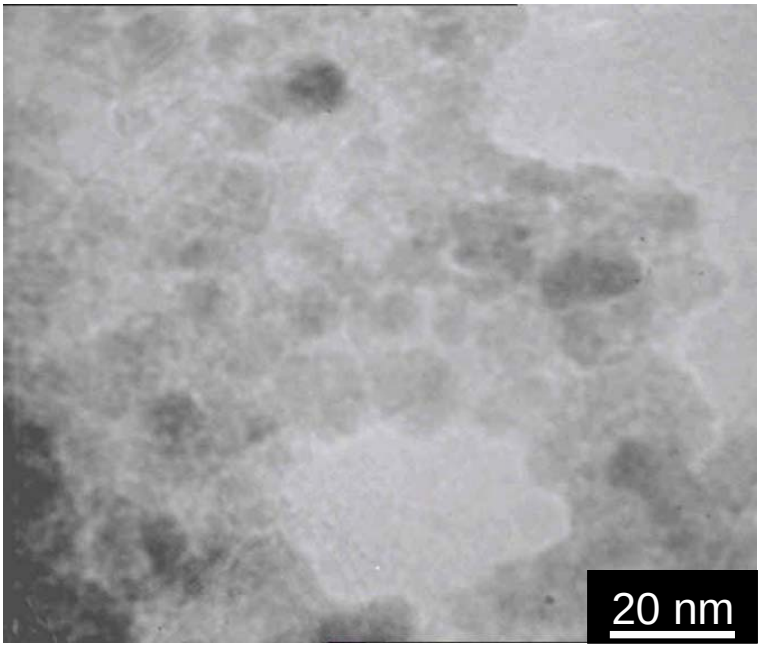



**Figure 3.28. :** Cliché de MET de l'échantillon 6 : γ-$Fe_2O_3$@γ-Py avec Ppy (4%).

# 3.5. Caractérisations électrochimiques

Après avoir caractérisé les nanohybrides obtenus, et identifié la présence de polymères sur les nanoparticules, nous allons maintenant procéder à l'étude électrochimique et comparer leurs propriétés à celles des matériaux bruts que nous allons tout d'abord présenter. Le but de cette étude est de confirmer le rôle bénéfique d'une couche de polymère conducteur à la surface des nanoparticules sur les propriétés électrochimiques du matériau.

*Les études électrochimiques sur les nanohybrides ont été réalisées sur des électrodes composites constituées de 70% en masse de nanohybride, de 25% en masse de carbone ketjenblack et de 5% en masse de PTFE. Préalablement à leur entrée en boîte à gants, les électrodes sont séchées sous vide à 80 °C pendant 4 h. L'électrode de référence, servant également de contre électrode, est une feuille de lithium métallique séparée de l'électrode de travail par un séparateur en microfibres de verre. L'électrolyte est constitué de 1 M $LiClO_4$ dissous dans du carbonate de propylène.*
*Afin de pouvoir comparer les résultats des différents nanohybrides entre eux, tous les échantillons ont été cyclés à 8 mA/g entre 1,3 et 4,3 vs $Li^+$/Li.*

## 3.5.1. Matériaux Bruts

### 3.5.1.1. La maghémite

Le chronopotentiogramme de la maghémite (Figure 3.29.), dont le comportement a été étudié au chapitre 2, est rappelé ici afin de permettre une comparaison avec les comportements électrochimiques des autres échantillons. Les courbes de réduction sont divisées en 4 étapes principales.

En réduction :

-Une première étape, de 0 à 20 mAh/g correspondant à 0,2 Li inséré dans $Fe_{2,66}O_4$, au cours de laquelle une diminution relativement rapide du potentiel est observée de 4,3 à 2,9 V vs $Li^+$/Li.

-La seconde étape allant de 20 à 75 mAh/g, correspondant à 0,2 Li inséré dans $Fe_{2,66}O_4$, est caractérisée par une diminution moins marquée du potentiel qui évolue de 2,9 à 1,9 V vs $Li^+$/Li.

-Un pseudo plateau est observé à la troisième étape allant 75 à 175 mAh/g (1,35 Li insérés dans $Fe_{2,66}O_4$) et qui correspond à une évolution du potentiel de 1,9 V à 1,6 V vs $Li^+$/Li.

-La dernière étape est caractérisée par une diminution rapide du potentiel qui passe de 1,6 V à 1,3 V vs $Li^+$/Li vers 220 mAh/g ce qui équivaut à 1,6 Li insérés dans $Fe_{2,66}O_4$.

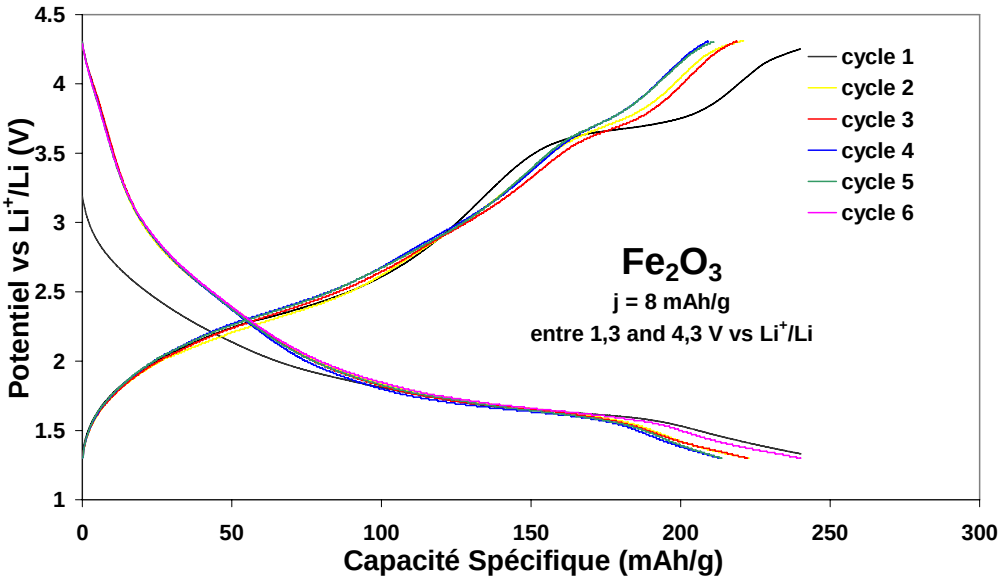



**Figure 3.29. :** Chronopotentiogramme intensiostatique (8 mA/g) de la maghémite.

Pour des raisons de commodité, nous exprimerons les capacités spécifiques des nanohybrides en mAh/g et non en termes de Li inséré.

### 3.5.1.2. Le PEDOT

Le PEDOT utilisé ici a une capacité spécifique de l'ordre de 240 mAh/g au 6ème cycle avec une irréversibilité inférieure à 10 %, le chronopotentiogramme est représenté en Figure 3.30.

Comme nous l'avons précédemment remarqué, les courbes observées pour les cycles de réduction et d'oxydation sont caractéristiques de celles des polymères conducteurs.[34]

Elles sont divisées, en réduction comme en oxydation, en 2 étapes au cours desquelles le potentiel évolue rapidement tout d'abord entre 4,3 et 1,5 V vs $Li^+$/Li pour atteindre 180 mAh/g puis plus doucement ensuite jusqu'à 1,3 V vs $Li^+$/Li pour atteindre 240 mAh/g.
Nous pouvons remarquer que la première oxydation est plus longue que la première réduction ce qui implique une oxydation par insertion d'anions, vraisemblablement $ClO_4^-$.

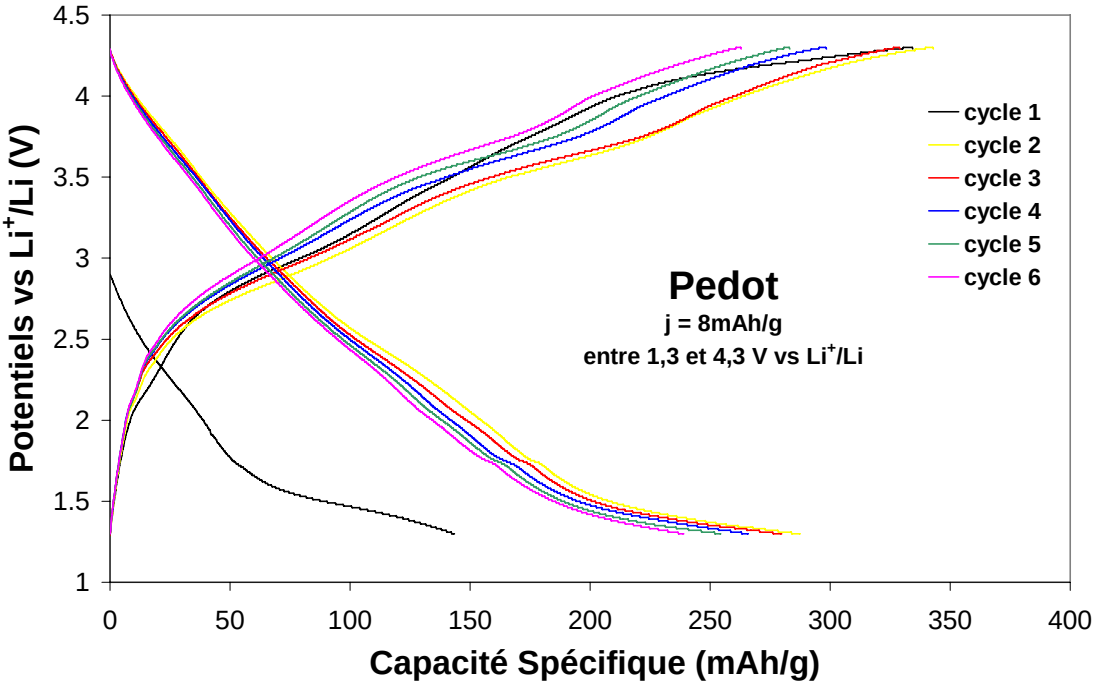



**Figure 3.30. :** Chronopotentiogramme intensiostatique (8 mA/g) du PEDOT.

### 3.5.1.3. Le polypyrrole

Le polypyrrole utilisé ici a une capacité spécifique de l'ordre de 145 mAh/g au 6ème cycle avec une irréversibilité de l'ordre de 10%.

Les courbes observées pour les cycles de réduction et d'oxydation sont caractéristiques des polymères conducteurs. Elles sont divisées en réduction et en oxydation en 2 étapes au cours desquelles le potentiel évolue rapidement tout d'abord puis plus doucement ensuite. La courbe de réduction du polypyrrole évolue donc rapidement entre 4,3 et 1,5 V vs $Li^+$/Li pour atteindre 150 mAh/g puis évolue plus doucement jusqu'à 1,3 V vs $Li^+$/Li pour atteindre 145 mAh/g.

L'évolution observée lors de la première étape est due au fait que le matériau ne possède pas un potentiel d'oxydation défini mais qui varie de manière continue avec le dopage.

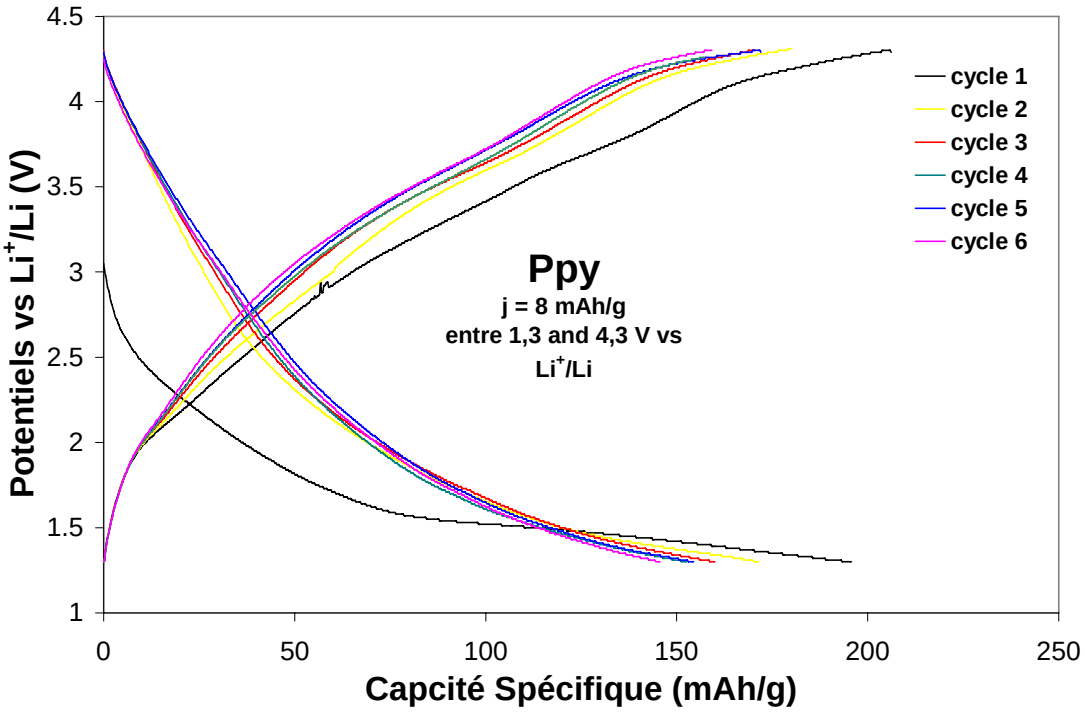



**Figure 3.31. :** Chronopotentiogramme intensiostatique (8 mA/g) du polypyrrole.

## 3.5.2. La maghémite modifiée en surface

Nous nous sommes par la suite intéressés aux modifications des propriétés électrochimiques induites par la modification de surface.

### 3.5.2.1. La maghémite modifiée $FeCl_3$

Les courbes de réduction et d'oxydation de la maghémite modifiée par adsorption de $FeCl_3$ (Annexe 4, Figure 1) présentent peu de différences avec celles de la maghémite, cyclée dans les mêmes conditions à 8 mA/g.

### 3.5.2.2. La maghémite greffée γ-EDPS

Les courbes de la maghémite greffée γ-EDPS (Annexe 4, Figure 2) sont, comme les précédentes, semblables à celles de la maghémite, le greffage ne modifie donc pas le comportement électrochimique de la maghémite.

### 3.5.2.3. Le γ-$Fe_2O_3$@γ-Py

Les cycles de réduction-oxydation (Annexe 4, Figure 3), qui sont peu réversibles au départ, se stabilisent à partir du 5$^{ème}$ cycle. La capacité spécifique de ce matériau est de 211 mAh/g au 6$^{ème}$ cycle ce qui est sensiblement inférieur à celle de la maghémite.

### 3.5.2.4. Discussion

De manière générale, la modification de surface n'a pas provoqué d'augmentation de la capacité spécifique de la maghémite. Dans le cas des échantillons greffés γ-EDPS et γ-Py la couche organique en surface permet une séparation des particules mais elle n'est ni électroactive ni conductrice de courant et ne peut donc pas augmenter l'interface surface des particules de maghémite/collecteur de courant.

## 3.5.3. Nanohybrides à base de PEDOT

Après avoir caractérisé les matériaux bruts ainsi que les particules de maghémite modifiées en surface nous allons nous intéresser aux propriétés électrochimiques des nanohybrides à base de PEDOT puis de Ppy. Un récapitulatif des capacités spécifiques en réduction et oxydation pour le premier et le sixième cycle est donné en Tableau 3.2.

| échantillon | $\gamma$-$Fe_2O_3$ | PEDOT | PPY | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_{initial}$ (V vs $Li/Li^+$) | 3,20 | 2,90 | 3,05 | 3,32 | 2,64 | 3,05 | 3,20 | 3,12 | 3,02 |
| $C_{red1}$<br>$C_{red6}$<br>mAh/g | 243<br>233 | 143<br>239 | 196<br>145 | 400<br>302 | 401<br>325 | 320<br>298 | 242<br>208 | 499<br>442 | 359<br>253 |
| $C_{ox1}$<br>$C_{ox6}$<br>mAh/g | 274<br>230 | 334<br>263 | 200<br>159 | 310<br>270 | 513<br>310 | 293<br>264 | 224<br>188 | 426<br>391 | 349<br>241 |
| Réversibilité 6ème cycle | 99% | 90% | 91% | 94% | 95% | 88% | 90% | 93% | 95% |

**Tableau 3.2. :** Récapitulatif des capacités spécifiques en réduction et oxydation pour le premier et le sixième cycle et des réversibilités au dernier cycle pour les différents nanohybrides.

### 3.5.3.1. Echantillon 1 : $[Fe_2O_3]_{0,9}[PEDOT]_{0,1}$

Les courbes sont représentées en Annexe 4, Figure 4. Nous observons une capacité spécifique de l'ordre de 300 mAh/g qui est donc supérieure de ~90 mAh/g à celle de la maghémite pour une même densité de courant de 8 mA/g. Cette capacité spécifique correspond à environ 1,7 Li insérés dans $[Fe_2O_3]_{0,9}[PEDOT]_{0,1}$.

Nous nous rapprochons donc de la capacité 'maximale' reportée au chapitre §2.2.2. dans lequel la réduction de la maghémite par paliers successifs avait permis d'augmenter la quantité de lithiums insérés dans la structure jusqu'à 2 Li par motif $Fe_2O_3$.

### 3.5.3.2. Echantillon 2 : $[Fe_2O_3]_{0,85}[EDPS]_{0,05}[PEDOT]_{0,1}$

Les courbes sont représentées en Annexe 4, Figure 5. Les premiers cycles ne sont pas réversibles. Nous observons au sixième cycle une capacité spécifique de l'ordre de 300 mAh/g. Cette capacité correspond à environ 1,7 Li inséré dans $[Fe_2O_3]_{0,85}[EDPS]_{0,05}[PEDOT]_{0,1}$. Elle est supérieure de 90 mAh/g à celle de la maghémite soit une augmentation de 40 % par rapport à la capacité spécifique de la maghémite.

### 3.5.3.3. Echantillon 3 : $[Fe_2O_3]_{0,90}[EDPS]_{0,05}[PEDOT]_{0,05}$

Les courbes sont représentées en Annexe 4, Figure 6. Les trois premiers cycles de réduction oxydation ne sont pas réversibles. Nous observons de ce fait, comme dans le cas précédent, une diminution de la capacité spécifique du matériau. Celle-ci se 'stabilise' ensuite autour de 330 mAh/g avec une réversibilité de l'ordre 95 %.
Cette capacité est supérieure de 115 mAh/g à celle de la maghémite soit une augmentation de 53 % par rapport à la capacité spécifique de la maghémite et correspond à 1,9 Li insérés dans $[Fe_2O_3]_{0,85}[EDPS]_{0,05}[PEDOT]_{0,1}$. Nous nous rapprochons encore davantage de la capacité 'maximale' observée au § 2.2.2.

### 3.5.3.4. Echantillon 4 : $[Fe_2O_3]_{0,94}[EDPS]_{0,05}[PEDOT]_{0,01}$

Les courbes sont représentées en Annexe 4, Figure 7. La capacité de cet échantillon est de 207 mAh/g au 6$^{ème}$ cycle ce qui est comparable à la maghémite seule, cyclée dans les mêmes conditions (8 mA/g).

### 3.5.3.5. Synthèse et discussion

Une comparaison des derniers cycles de réduction-oxydation pour les nanohybrides à base de PEDOT est donnée en Figure 3.32. C'est le nanohybride $[Fe_2O_3]_{0,90}[EDPS]_{0,05}[PEDOT]_{0,05}$ qui a donné les meilleures propriétés électrochimiques avec une capacité de 330 mAh/g. Les deux nanohybrides $[Fe_2O_3]_{0,90}[PEDOT]_{0,1}$ et $[Fe_2O_3]_{0,85}[EDPS]_{0,05}[PEDOT]_{0,1}$ contenant davantage de PEDOT, (10 %), ont une capacité spécifique sensiblement inférieure , de l'ordre de 300 mAh/g. Nous pouvons noter que pour des capacités égales, le potentiel moyen en réduction de l'échantillon $[Fe_2O_3]_{0,90}[PEDOT]_{0,1}$ est supérieur à celui de $[Fe_2O_3]_{0,85}[EDPS]_{0,05}[PEDOT]_{0,1}$. Aucune augmentation de la capacité n'a pu être observée avec le nanohybride $[Fe_2O_3]_{0,94}[EDPS]_{0,05}[PEDOT]_{0,01}$. Il se peut qu'il n'y ait pas assez de polymère pour produire une coque suffisamment conductrice à la surface des nanoparticules afin d'induire une amélioration des propriétés ; par ailleurs, nous devons garder à l'esprit que la présence du polymère dans cet échantillon n'a pas pu être clairement établie.

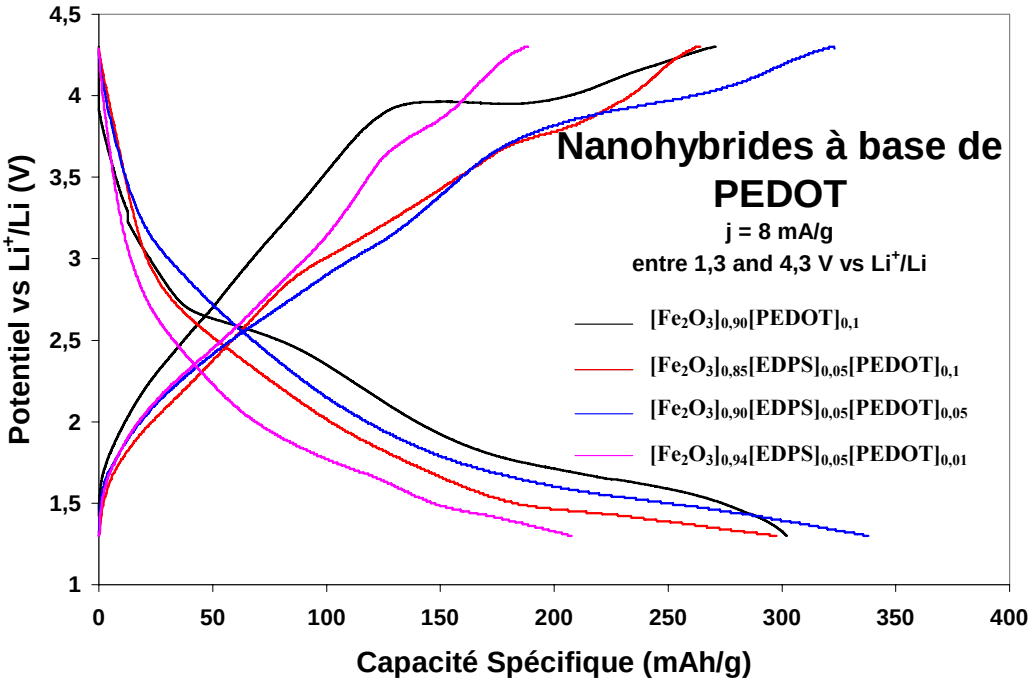



**Figure 3.32. :** Comparaison des dernières courbes de réduction oxydation des nanohybrides à base de PEDOT.

Il nous semble tout à fait raisonnable d'expliquer l'augmentation de capacité observée pour l'électrode hybride, par rapport à celle observée pour $\gamma$-$Fe_2O_3$ non enrobé par le PEDOT,

par la présence du polymère qui assure une meilleure séparation des nanoparticules de maghémite entre elles. Par ailleurs le polymère étant conducteur électronique, ce dernier joue donc également le rôle de collecteur de courant, en surface des nanoparticules. Une telle surface permet une meilleure insertion du lithium qui sera moins limitée par les problèmes cinétiques et la capacité spécifique maximale de la maghémite (356 mAh/g pour 2 Li insérés par motif $Fe_2O_3$) peut être ainsi approchée car, à courant constant, la densité de courant surfacique diminue. Une telle approche dont nous avons montré ici l'intérêt dans le cas du γ-$Fe_2O_3$/PEDOT sera par la suite confirmée avec le système γ-$Fe_2O_3$/PPy.

## 3.5.4. Nanohybrides à base de polypyrrole

### 3.5.4.1. L'échantillon 5 : $[Fe_2O_3]_{0,84}[Py]_{0,16}$ avec ajout de $FeCl_3$

Le chronopotentiogramme de cet échantillon est donné en Annexe 4, Figure 8. Le premier cycle est caractérisé par une capacité spécifique de 550 mAh/g qui diminue au cours des cycles suivants et se stabilise vers 450 mAh/g au 6$^{ème}$ cycle, ce qui correspond environ à 2,5 Li insérés dans $[Fe_2O_3]_{0,84}[Py]_{0,16}$, avec une réversibilité supérieure à 85%. Les capacités obtenues en réduction sont supérieures aux capacités obtenues en oxydation.
En faisant le rapport des masses du pyrrole et de l'alkoxysilane le liant à la maghémite, nous pouvons estimer la quantité de polypyrrole dans l'échantillon à environ 6 %.

### 3.5.4.2. L'échantillon 6 : $[Fe_2O_3]_{0,80}[Py]_{0,16}[PPy]_{0,4}$

Les courbes de réduction, représentées en Annexe 4, Figure 8, donnent lieu à des capacités qui diminuent de 350 pour le premier cycle à 250 mAh/g (1,4 Li insérés dans $[Fe_2O_3]_{0,80}[Py]_{0,16}[PPy]_{0,4}$) pour le 6$^{ème}$ cycle avec une irréversibilité de l'ordre de 5%. Nous notons, comme pour le précèdent échantillon, que les courbes d'oxydation donnent lieu à des capacités qui diminuent encore plus rapidement avec une perte de l'ordre de 80 mAh/g entre les deux premières oxydations.

Comme dans le cas de l'échantillon 4, l'échantillon 7 n'a pas donné lieu à une augmentation de la capacité et ne sera pas traité ici.

### 3.5.4.3. Synthèse et discussion

La comparaison des derniers cycles de réduction oxydation des nanohybrides à base de polypyrrole est donnée en Figure 3.33. L'amélioration de la capacité pour le nanohybride $[Fe_2O_3]_{0,80}[Py]_{0,16}[PPy]_{0,04}$ reste faible tandis que la capacité la plus importante a été observée pour le nanohybride $[Fe_2O_3]_{0,84}[Py]_{0,16}$ avec ajout de $FeCl_3$. Rappelons que ce matériau correspond aux nanoparticules de maghémite greffées γ-Py auxquelles l'agent oxydant a été ajouté en solution de manière à polymériser la fonction pyrrole et ainsi obtenir une monocouche de polymère conducteur en surface. C'est cette couche conductrice autour de chaque particule qui permet d'augmenter fortement la capacité de l'hybride . Il faut cependant noter que cette dernière est supérieure à la capacité maximale de γ-$Fe_2O_3$ obtenue lors d'une succession d'états d'équilibres.

Pour expliquer ce phénomène, on peut envisager l'hypothèse selon laquelle la jonction surfacique de type n-p entre $Fe_2O_3$ et Ppy induit une oxydation notable du fer (une partie pouvant être sous forme de fer tétravalent au niveau de la jonction), conduisant ainsi à une capacité accrue. En l'état actuel de notre étude, il ne nous a pas été possible d'apporter les éléments expérimentaux nécessaires.

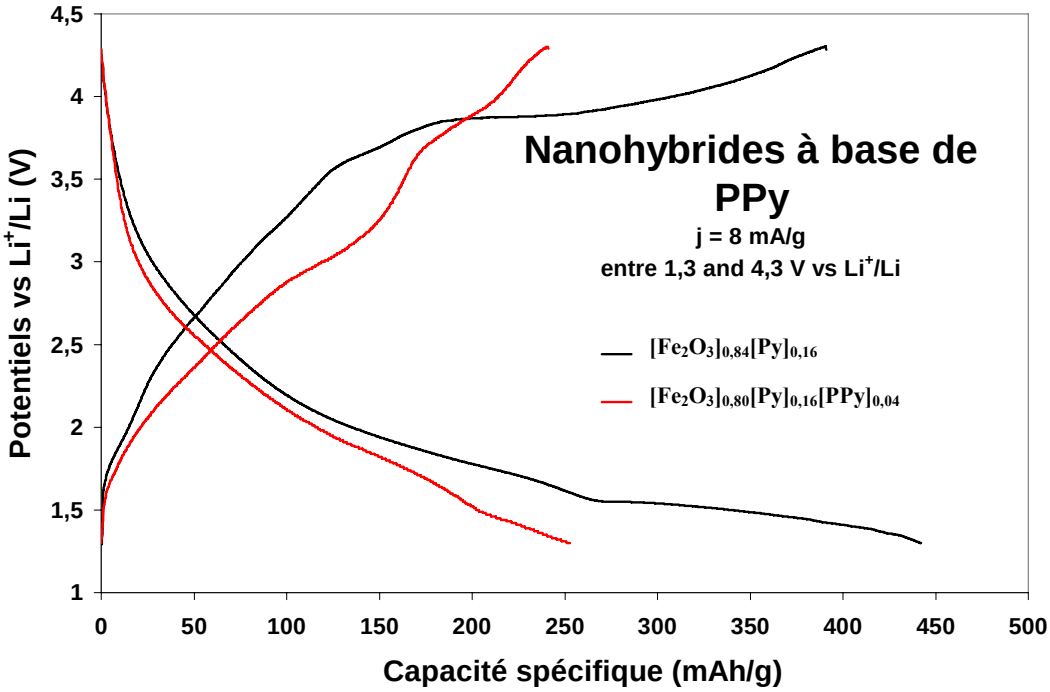



**Figure 3.33. :** Comparaison des dernières courbes de réduction oxydation des nanohybrides à base de PPy.

L'étude des propriétés électrochimiques des nanohybrides à base de polypyrrole a permis de confirmer le rôle de la couche de polymère conducteur en surface des nanoparticules. Comme dans le cas des nanohybrides à base de PEDOT, la quantité en polymère optimale semble être de l'ordre de 5 %. Cette tendance est à confirmer par d'autres études.

## 3.6. Conclusion

La synthèse de nanohybrides à base de maghémite et de polymères conducteurs avec une structure se rapprochant du cœur écorce a été optimisée en réalisant une modification de la surface des nanoparticules inorganiques afin de favoriser la polymérisation en surface.

Cette modification a été réalisée suivant deux voies : l'adsorption d'un agent oxydant et le greffage chimique de silanes ont été mis en évidence par spectroscopie infrarouge, analyse thermique et zêtamétrie.

Les nanohybrides, à base de PEDOT et de polypyrrole, ont été obtenus après une étape d'adsorption (physisorption ou greffage chimique) suivie d'une étape de polymérisation des monomères. La présence des polymères a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge et par microscopie électronique à transmission et ils ont été quantifiés par analyse thermique.

Les diverses modifications de surface n'ont pas donné lieu à une amélioration des propriétés électrochimiques tandis que la présence de polymère a permis d'augmenter la capacité spécifique.

Cette augmentation est due à la présence d'une coque conductrice en surface des nanoparticules de maghémite qui permet de faire participer l'ensemble du matériau à la réaction électrochimique. De plus l'augmentation de surface provoque une diminution de la densité de courant surfacique ce qui permet de limiter les problèmes de diffusion du lithium lors de l'insertion. Cette étude a permis de confirmer, comme dans le cas de $FePO_4$, que le dépôt d'une fine couche de matériau conducteur à la surface des particules mène à une amélioration des propriétés électrochimique.

## Références


[1] Wang, G.X. ; Yang, L.; Bewlay, S.L. ; Chen, Y. ; Liu, H.K. ; Ahn, J.H. *J. Pow. Sour.* **2005**, *146(1-2)*, 521.
[2] Dominko, R. ; Bele, M. ; Gaberscek, M. ; Remskar, M. ; Hanzel, D. ; Pejovnik, S. ; Jamnik, J. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152(3)*, A607.
[3] Lee, H.Y .; Baek, J.K. ; Lee, S.-M. ; Park, H.K. ; Lee, K.Y. ; Kim, M.H. *J. Pow. Sour.* **2004**, *128(1),* 61.
[4] Kwon, C.W. ; Quintin, M. ; Mornet, S. ; Barbieri, C. ; Devos, O. ; Campet, G. ; Delville, M.H. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151(9)*, A1445.
[5] Kwon, C.W. ; « Nouveaux matériaux d'électrodes hybrides ou nanocristallins pour batteries au lithium », thèse de l'Université de Bordeaux I, 2002.
[6] Kwon, C.W. ; Poquet, A. ; Mornet, S. ; Campet, G. ; Portier, J. ; Choy, J.H. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4(2),* 197.
[7] Quintin, M. ; Murugan, A.V. ; Kwon, C.W. ; Devos, O. ; Delville, M.H. ; Hilal, H.S. ; Vijayamohanan, K. ; Campet, G. in Electrochemical Studies of Batteries, Editor(s): Nunez, Magdalena. **2005**, 115-146. Publisher: Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, N. Y.
[8] Jolivet J.P., dans *De la solution à l'oxyde : condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes*, édité par InterEditions / CNRS Editions, **1994**.
9Fauconnier, N., Adsorption de ligands organiques sur des particules de maghémite en vue d'applications biomédicales, Thèse de l'université Paris 6 (**1996**).
[10] Fauconnier, N. ; Bee, A. ; Roger, J. ; Pons, J.N. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1996,** *100*, 212-216.
[11] Massart, R. ; Neveu, S. ; Cabuil-Marchal, V. ; Brossel, R. ; Fruchart, J.M. ; Bouchami, T.; Roger, J.; Bee-Debras, A. ; Pons, J.N ; Carpentier, M., *Brevet FR. n°2 662 539* (**1990**).
[12] Sahoo, Y. ; Pizem, H. ; Fried, T. ; Golodnitsky, D. ; Burstein, L. ; Sukenik, C.N. ; Markovich, G. *Langmuir* **2001**, *17(25*), 7907 .
[13] Mutin, P.B. ; Guerrero, G. ; Vioux, A. *C. R. Chimie,* **2003**, *6*, 1153.
[14] Yee, C. ; Kataby, G. ; Ulman, A. ; Prozorov, T. ; White, H. ; King, A. ; Rafailovich, M. ;Sokolov, J. ; Gedanken, A. ; *Langmuir,* **1999,** *15,* 7111.
[15] Plueddemann, E.P. dans *Silane and other coupling agents*, édité par Mittal K.L., VSP, **1992**, chap 3.
[16] Grasset, F. ; Saito, N. ; Li, D. ; Park, D. ; Sakaguchi, I. ; Ohashi, N. ; Haneda, H. ; Roisnel, T. ; Mornet, S. ; Duguet, E. *J. All. Comp.* **2003**, *360(1-2)*, 298.
[17] Kwon, C.W. ; Poquet, A. ; Mornet, S. ; Campet, G. ; Delville, M.H. ; Treguer, M. ; Portier, *J. Mat. Lett.* **2001**, *51(5)*, 402.
[18] Grasset, F. ; Mornet, S. ; Demourgues, A. ; Portier, J. ; Bonnet, J. ; Vekris, A. ; Duguet, E. *J. Mag. Mag. Mat.* **2001**, *234(3)*, 409.
[19] Mornet, S. « Synthèse et modification chimique de la surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'applications biomédicales », thèse de l'université de Bordeaux I, **2002**.
[20] Arkles, B. ; Steinmetz, J.R. ; Zazyczny, J. ; Mehta, P. *Silane and other coupling agents*, Mittal, K.L. Ed., VSP, **1992**, 91-104.
[21] Ruckenstein, E. ; Li, Z.F. *Adv. Coll. Interf. Sc.* **2005**, *113(1)*, 43-63.
[22] Perruchot, C. ; Chehimi, M.M. ; Delamar, M. ; Lacaze, P.C. ; Eccles, A.J. ; Steele, T.A. ; Mair, C.D. *Synth. Met.* **1999**, *102(1-3)*, 1194.
[23] Perruchot, C. ; Chehimi, M.M. ; Mordenti, D. ; Bri, M. ; Delamar, M. *J. Mat. Chem.* **1998**, *8(10)*, 2185.
[24] Armes, S.P. ; Maeda, S. ; Gill, M. *Pol. Mat. Sc. Eng.* **1993**, *70*, 352.

[25] Plueddemann, E.P. ; Silane coupling agent, 2nd ed., Plenum Press, New York and London, 1991.
[26] Xu, Z. ; Qingxia, L. ; Finch, J.A. *Appl. Surf. Sci.*, **1997**, *120*, 269.
[27] Scarano, D., Zecchina, A., Bordiga, S., Geobaldo, F., Spoto, G. *J. Chem, Faraday, Trans.*, **1993,** *89(22)*, 4123.
[28] Szostak, R. ; Nair, V. ; Thomas, T.L. *J. Chem. Farad., Trans. 1*, **1987**, *83*, 487.
[29] Farmer, V.C. *The infrared spectra of minerals*, Mineral society monograph 4, Farmer, V.C., Ed., 361-362, London (**1974**)
[30] Jang, J. ; Kim, E.K. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999,** *71*, 585.
[31] Plueddemann, E., *Interfaces in polymer matrix composites*, Broutman, L.J.; Knock, R.H. ; Eds., **1974, 6**, 15, Acad. Press, New York.
[32] Ishida, H. *Adhesion aspect of polymeric coatings*, Mittal, K.L., Ed., Plenum press, **1983.**
[33] Lesniak, C. ; Schiestel, T. ; Nass, R. ; Schmidt, H. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1997,** *432*, 169-174.
[34] M. Rinaudo : « Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire » vol. 9, GFP, **1993**.

# Chapitre IV

# CHAPITRE IV

# SYNTHESE DE NANOCOMPOSITES A BASE D'OXYDES LAMMELAIRES

De nombreux efforts ont récemment été menés pour insérer des espèces organiques mais aussi, dans une moindre mesure, inorganiques à l'intérieur d'hôtes inorganiques lamellaires afin d'obtenir de nouveaux composites[1,2,3,4,5,6,7 8].Ces matériaux peuvent avoir des applications dans des domaines variés comme en catalyse, médecine, électrochimie… Le but est d'améliorer les propriétés d'un des constituants grâce aux diverses interactions possibles.

Pour ce qui est des nanocomposites lamellaires, ils peuvent par exemple être utilisés comme vecteurs thérapeutiques, le médicament étant alors emprisonné entre les feuillets[9,10,11]. Ces matériaux peuvent remplacer les vecteurs existants tels que les liposomes, les bases de virus qui certaines fois posent des problèmes de toxicité, d'immunologie ou ont une faible efficacité. En plus du fait d'apporter une biocompatibilité, la possibilité d'emprisonner des médicaments entre les feuillets d'un matériau inorganique permet une diffusion plus lente de la molécule active[12]. L'intercalation d'ADN entre les feuillets d'oxydes lamellaires a permis d'améliorer son transfert dans des cellules de mammifères[13,14].

Références chapitre 4 cf. page 184

En combinant des matériaux organiques avec des feuillets inorganiques on peut aussi espérer en contrôler les propriétés magnétiques comme par exemple la température de Curie $T_c$. Parmi toutes les approches étudiées, nous pouvons citer l'intercalation de cations alkyl ammoniums dans des pérovskites lamellaires[15]. La voie la plus prometteuse semble être pour l'instant les composés à base d'oxalates de type $[A]^+[M^{II}M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ où A est un cation organique et M un métal di ou trivalent[16,17,18,19].

Des nanocomposites ont également été étudiés en électrochimie et utilisés notamment dans le stockage d'énergie dans des dispositifs Li-ion. Les propriétés des polymères conducteurs sont particulièrement intéressantes pour ce type d'application, nous pouvons par exemple citer les nombreuses études réalisées sur l'intercalation du polypyrrole[20,21,22,23,24,25] de la polyaniline[20,21,25,26,27,28,29,30] ou encore du PEDOT[31] dans $V_2O_5$. Dans ces études, le polymère permet d'inhiber les transitions de phase, d'améliorer la conduction électronique et ionique de $V_2O_5$.

Les nanocomposites constitués d'un matériau lamellaire inorganique dans lequel sont intercalées des nanoparticules ont moins été étudiés dans la littérature. Quelques études ont montré une amélioration des propriétés photo-catalytiques de nanoparticules de CdS et de CdS-ZnS intercalées entre des feuillets de $H_4Nb_6O_{17}$, $H_2Ti_4O_9$ et de montmorillonite[32] ou encore de nanoparticules de $Fe_2O_3$ intercalées entre les feuillets de $H_2Ti_4O_9$ et de $H_4Nb_6O_{17}$[33] ou enfin de nanoparticules de $TiO_2$ et de Pt entre les feuillets de $H_2Ti_4O_9$ et de $H_4Nb_6O_{17}$[34].
A notre connaissance aucune étude de ce type n'a été réalisée avec le matériau lamellaire $MoO_3$.

Nous avons tout d'abord tenté d'intercaler les nanoparticules de $\gamma$-$Fe_2O_3$ étudiées au chapitre précédent entre les feuillets de $MoO_3$. L'espace inter plans du $MoO_3$ de départ n'étant pas assez important pour pouvoir y insérer les nanoparticules, nous avons dû passer par une étape intermédiaire dans laquelle les feuillets sont exfoliés par une lithiation. L'insertion du lithium dans la structure et le chargement électronique des feuillets permettent d'obtenir une solution colloïdale de feuillets de '$MoO_3$' exfoliés chargés négativement. Leur attraction électrostatique avec des nanoparticules inorganiques dont la surface est chargée positivement pourrait permettre, l'assemblage du matériau final.

La méthode de synthèse conventionnelle consiste à mélanger les deux matériaux dispersés en solution et à faire varier le pH afin d'adapter les charges de surface. Notre système $\gamma$-$Fe_2O_3$ /$MoO_3$ semblait donc particulièrement bien se prêter à cette synthèse car en

milieu acide la surface des nanoparticules de $\gamma$-$Fe_2O_3$ est chargée positivement tandis que, rappelons-le, celle des feuillets de '$MoO_3$' est chargée négativement. Le nanocomposite n'a cependant pas pu être obtenu. Nous avons montré que les $Fe^{III}$ de la maghémite ont un pouvoir oxydant suffisamment fort pour oxyder les feuillets de '$MoO_3$', ce qui provoque le réassemblage de ces derniers et leur floculation sans nanoparticules de $\gamma$-$Fe_2O_3$ intercalées à l'intérieur.

Nous nous sommes donc ensuite intéressés à l'intercalation de nanoparticules de $TiO_2$ de structure anatase entre des feuillets de '$MoO_3$'. Ces nanoparticules sont moins oxydantes que les nanoparticules de $\gamma$-$Fe_2O_3$ et présentent également une surface chargée positivement en milieu acide.

Cette étude a été menée en collaboration avec deux laboratoires coréens, dirigés tous deux par le Professeur Jin-Ho Choy : la division nanosciences d'Ewha Womens University (Séoul) et l'Ecole de Chimie et d'Ingénierie Moléculaire de l'Université Nationale de Séoul. Les équipes de ces deux laboratoires ont déjà synthétisé divers composites à base d'oxydes lamellaires pour des applications en médecine[35,36,37], en photo-catalyse[38],[39],[40]…

Puisque $MoO_3$ et $TiO_2$ anatase peuvent être réduits électrochimiquement par le lithium, il nous a semblé intéressant d'étudier l'évolution du comportement électrochimique des constituants $MoO_3$ et $TiO_2$ pris séparément et celle du nanocomposite final '$MoO_3/TiO_2$'. Diverses caractérisations ont permis d'expliquer les phénomènes observés en électrochimie.

# 1. Synthèse du nanocomposite '$MoO_3/TiO_2$'

## 1.1. Exfoliation de '$MoO_3$'

Le $MoO_3$ ne peut pas être directement exfolié il faut procéder à une étape intermédiaire de réduction par lithiation chimique afin d'obtenir un bronze de type $Li_xMoO_3$ avec $0,3 \leq x \leq 0,4$[41].

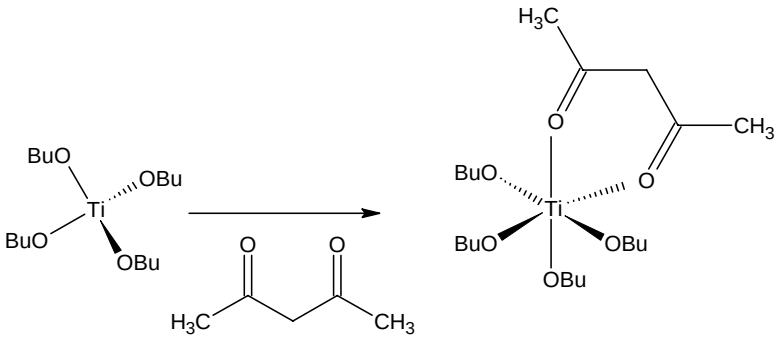
***Exfoliation de $MoO_3$ :*** *$MoO_3$ (Aldrich, 99,5%+) a été utilisé comme matériau de départ. Il a été chauffé 10 h à 150 °C sous vide afin d'éliminer l'eau physisorbée. 0,04 mole de $LiBH_4$ a été ajoutée à 0,1 mole de $MoO_3$ dans 80 mL d'éther diéthylique sous atmosphère de $N_2$. La solution résultante a ensuite été mise sous agitation magnétique pendant 24 h*

*toujours sous atmosphère inerte. Le solide, à base de* $Li_xMoO_3$*, a été récupéré par filtration, lavé à l'éther diéthylique et séché sous vide pendant 10 h. La solution de 'MoO₃' exfolié (*$H_xMoO_3,yH_2O$ *en fait, mais que nous désignons par 'MoO₃' par souci de simplification) est obtenue comme suit : on ajoute, dans un premier temps, le produit lithié* $Li_xMoO_3$ *dans de l'eau déionisée et dégazée par sonication de manière à obtenir une suspension à 5* $g.L^{-1}$ *; l'exfoliation est obtenue, dans un second temps, après un traitement aux ultrasons de 1 h complété par une agitation magnétique de 10 h.*

## 1.2. Synthèse de $TiO_2$

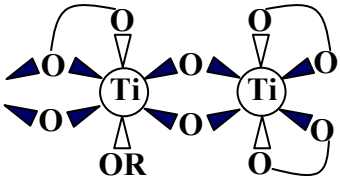
Les nanoparticules de $TiO_2$ ont été synthétisées en hydrolysant du n-tétrabutoxyde de titane ($Ti(OBu^n)_4$) en présence d'acétylacétone et d'acide para-toluènesulfonique suivant la méthode proposée par Scolan E. et Sanchez C. [42] Cette méthode s'appuie sur une réaction sol-gel classique, qui a déjà été évoquée au chapitre 3 1.2., dans laquelle l'acétylacétone aura plusieurs rôles :

1) il réduit la réactivité du $Ti(OBu^n)_4$ en augmentant la coordination du Ti qui passe de 4 à 6.




2) Il inhibe la réaction de condensation.

$$\mathbf{Ti(O\text{-}Bu^n)_4 + x\ acacH \xrightarrow[H_2O]{} Ti(O\text{-}Bu^n)_{4-x}(acac)_x + x(Bu^nOH)}$$




3) Il stabilise les nanoparticules de $TiO_2$ une fois formées

***Synthèse des nanoparticules de $TiO_2$ :*** *Le ($Ti(OBu^n)_4$) est ajouté goutte à goutte sous argon dans un mélange acétylacétone dans du n-butanol jusqu'à ce qu'un rapport [acétylacétone]/[Ti] = 5 soit atteint ; la solution est ensuite agitée pendant 15 min sous air. On remarque alors une réaction exothermique et un changement de couleur de la solution qui devient jaune du fait de la formation des dérivés acac du titane ;*

*La réaction d'hydrolyse, avec un rapport $[H_2O]/[Ti] = 10$, est initiée en ajoutant de l'acide para-toluènesulfonique en solution aqueuse au goutte à goutte, jusqu'à obtention d'un pH = 2,3 ce qui correspond à un rapport $[H^+]/[Ti] = 0.2$. La solution est ensuite maintenue sous agitation magnétique à une température de 60 °C pendant 12 h sous air. Le pH final de la solution est de 1.*

*Les nanoparticules de $TiO_2$ ont été lavées en récoltant le xérogel par ultracentrifugation. Elles peuvent redonner une solution colloïdale par redispersion dans de l'éthanol.*

*Les nanoparticules sèches on été obtenues par ultracentrifugation suivie d'un séchage sous vide à 100 °C.*

## 1.3. Synthèse du nanocomposite '$MoO_3$-$TIO_2$'

***Synthèse du nanocomposite :*** *La solution de '$MoO_3$' exfolié a été ajoutée, goutte à goutte, à la suspension de nanoparticules de $TiO_2$ dans l'éthanol avec un rapport de Ti/Mo=10 et le mélange a été agité magnétiquement pendant 24 h à température ambiante. Le floculat obtenu est centrifugé et lavé plusieurs fois avec une solution eau éthanol (1 :1, v/v) et séché sous vide à température ambiante. Une partie du produit a subi un traitement thermique à 150 °C sous air afin d'éliminer l'eau physisorbée et une autre partie du produit a subi un traitement thermique à 300 °C sous air afin d'éliminer les groupements hydroxyles et les résidus organiques.*

Par la suite le nanocomposite obtenu à température ambiante sera nommé nanoTA, le nanocomposite obtenu après le traitement thermique à 150 °C nano150 et celui obtenu après la calcination à 300 °C nano300.

# 2. Caractérisations des différentes espèces nanocomposites '$MoO_3$-$TiO_2$'

Nous avons tout d'abord été amenés à utiliser des moyens de caractérisation comme la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission afin de connaître la géométrie des nanocomposites obtenus. Nous nous sommes également intéressés à l'évolution de la structure en feuillets de $MoO_3$ ainsi qu'aux degrés d'oxydation des ions molybdène à différents moments de la synthèse en utilisant la spectroscopie XANES (X ray Absorption Near Edge Structure). L'insertion de nanoparticules dans l'espace inter feuillets d'un matériau lamellaire entraîne généralement une augmentation de la surface spécifique que nous avons mesurée par adsorption d'azote.

Les propriétés d'insertion du lithium étant fortement dépendantes de la structure du matériau hôte, il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement électrochimique de ces nanocomposites, comportement que nous avons comparé à ceux des matériaux de départ.

## 2.1. Diffraction des rayons X

L'étude de la structure des nanocomposites doit tout d'abord passer par l'étude de celle des différents constituants. Les nanoparticules de $TiO_2$, $MoO_3$, le bronze $Li_xMoO_3$ et '$MoO_3$' exfolié ont été étudiés par diffraction des rayons X. Nous avons par la suite caractérisé le nanoTA, le nano150 et le nano300 afin de connaître les influences de l'eau, des groupements hydroxyles et des résidus organiques sur les propriétés du composé final.

Les structures des différents échantillons ont été obtenues en utilisant un diffractomètre X de poudre (Philips PWD 3810) en utilisant la radiation $K_\alpha$ du cuivre, un monochromateur en graphite et un filtre en Ni.

### 2.1.1. Nanoparticules de $TiO_2$

Afin de comparer les diffractogrammes obtenus pour les nanocomposites nano150 et nano300 nous avons appliqué les mêmes traitements thermiques aux nanoparticules de $TiO_2$.

Le diffractogramme obtenu pour le $TiO_2$ calciné à 300 °C est semblable à celui obtenu pour le $TiO_2$ traité à 150°C (Figure 4.1.).

Le diffractogramme ne présente pas de raies fines comme dans le cas d'un matériau microcristallin. Même si ces nanoparticules sont mal cristallisées, on peut néanmoins distinguer une raie intense (*101*) à 2θ = 25.2° et une raie moins intense (*200*) à 2θ = 48.2° qui sont les raies les plus intenses de la structure type anatase[43]. Ce type de diffractogramme est caractéristique de nanoparticules de $TiO_2$ de structure de coeur anatase. Il est normal d'avoir obtenu cette structure car c'est la forme base température de $TiO_2$.

La taille moyenne minimale des cristallites a été évaluée en utilisant la formule de Scherrer et en considérant que l'élargissement des raies est dû aux effets de taille, bien que les défauts structuraux présents à la surface des cristallites contribuent également à l'élargissement des raies. La taille moyenne calculée est de 1,7 nm. Cette valeur est en accord avec les résultats obtenus par Scolan et al.

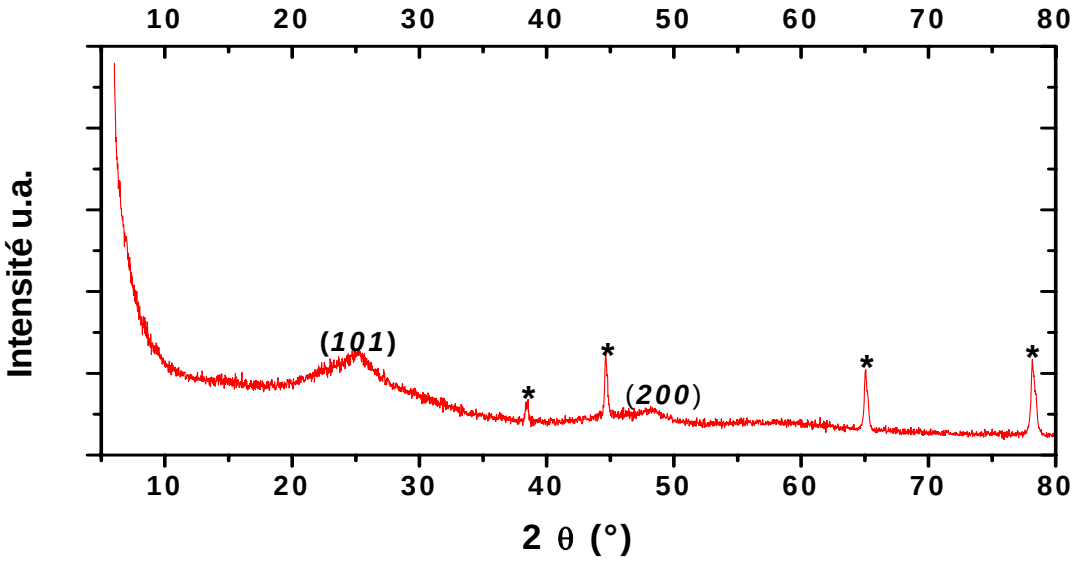



**Figure 4.1. :** Diffractogramme indexé des nanoparticules de $TiO_2$. * raies du porte échantillon en aluminium

## 2.1.2. Le matériau lamellaire de départ : $MoO_3$

Le diffractogramme du précurseur $MoO_3$ (Figure 4.2.) peut être indexé dans le groupe d'espace *Pnma* avec un paramètre de maille *a* = 13,85 Å, *b* = 3,696 Å et *c* = 3, 963 Å[44].

Cette structure est constituée d'octaèdres $MoO_6$ (Figure 4.3.). Ces octaèdres sont distordus, ce qui conduit à une distance Mo-O de 2,18 Å suivant la direction parallèle à *a* et de 1,86 Å dans le plan (*bc*). Les feuillets sont constitués par un empilement de 2 plans

d'octaèdres. Les octaèdres sont reliés entre eux par les sommets dans le plan *bc* et par des arêtes communes suivant l'axe cristallographique *a*. Les oxygènes terminaux d'un feuillet pointent vers les espaces vides laissés entre les sommets des octaèdres du feuillet voisin. La maille unitaire doit alors contenir 2 feuillets car ceux-ci ne se superposent pas parfaitement.

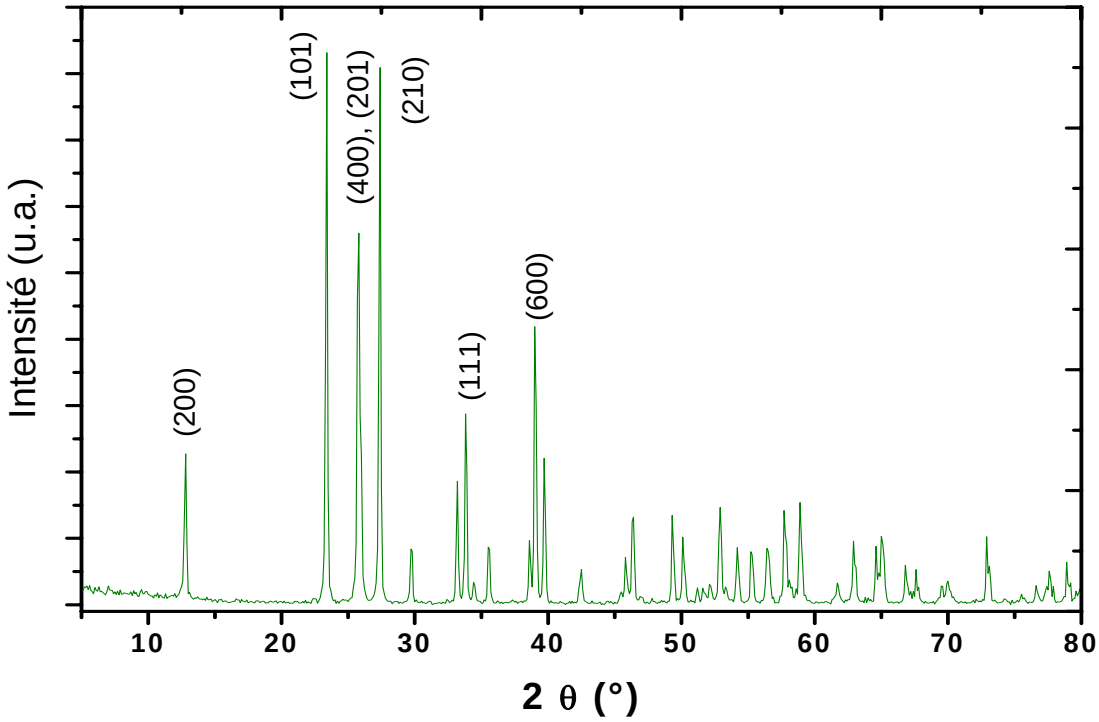



**Figure 4.2. :** Diffractogramme du $MoO_3$ commercial.

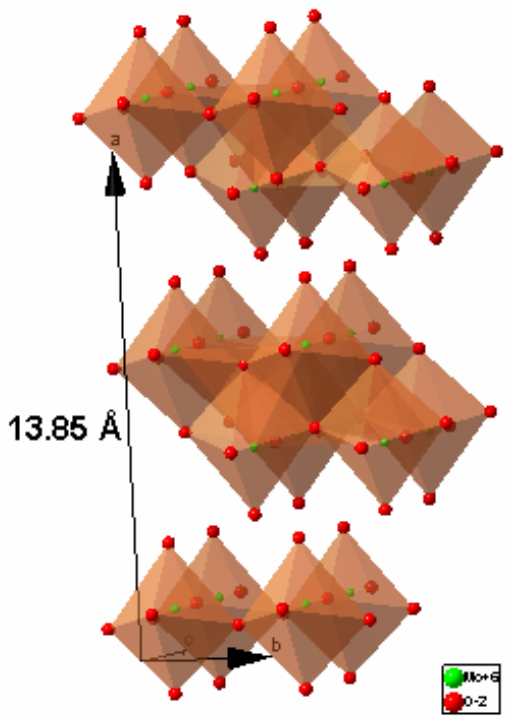



**Figure 4.3. :** Représentation en perspective de la structure de $MoO_3$

### 2.1.3. Le bronze $Li_xMoO_3$

La structure du composé '$Li_xMoO_3$' (avec x ≅ 0.4) obtenu après réduction de $MoO_3$ par $LiBH_4$ a été étudiée par diffraction des RX. Son diffractogramme est représenté en Figure 4.4.

Les raies de α-$MoO_3$ ne sont plus détectées indiquant que ce matériau a complètement réagi. Les raies de diffraction observées sont plus larges que celles observées pour le matériau de départ (Figure 4.2.), nous indiquant une diminution de la cristallinité certainement due à une intercalation non homogène dans le matériau. Le diffractogramme de la Figure 4.4. nous informe par ailleurs que nous ne sommes pas en présence d'un composé monophasé, mais en présence d'un mélange de phases avec une phase majoritaire. La phase majoritaire peut être indexée dans une maille orthorhombique proche de celle de $Li_{0,4}MoO_3$ et de paramètre de maille $a$ = 16,4 Å, $b$ = 3,8 Å et $c$ = 4,0 Å. On observe une augmentation du paramètre de maille $a$ par rapport à $MoO_3$ du fait de l'insertion de ~ 0,4 ions $Li^+$ entre les feuillets[45,46]. La seconde phase la plus présente est $Li_{0,6}MoO_3$[47] et est repérée par * sur la Figure 4.4.

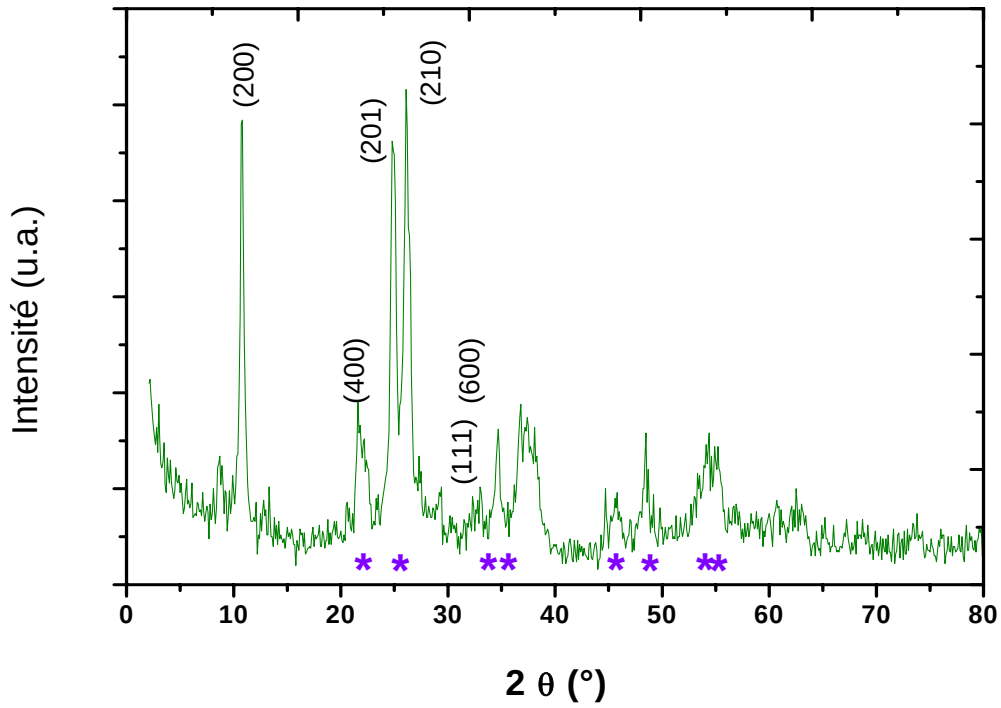



**Figure 4.4. :** Diffractogramme du bronze $Li_xMoO_3$ indexé dans une maille orthorhombique. Les raies indexées * appartiennent à la phase $Li_{0,6}MoO_3$.

## 2.1.4. Le composé '$MoO_3$' exfolié

La solution de '$MoO_3$' exfolié a été centrifugée. Une fine couche du produit solide récolté est alors déposée sur une lame de verre de manière à avoir une orientation préférentielle des plans *bc* perpendiculairement au substrat. L'eau emprisonnée entre les feuillets a été éliminée avec un traitement thermique de la lame à 120 °C pendant 2h.

Le matériau exfolié présente (Figure 4.5.) une seule réflexion à $2\theta = 11{,}6^{o}$ correspondant à une distance inter-réticulaire de 7,6 Å. La convention qui sera utilisée ici sera d'appeler ce type de raie, une raie de réflexion (*h00*). En effet, dans $\alpha$-$MoO_3$ les feuillets sont perpendiculaires à l'axe *a* (Figure 4.3.). Par soucis de clarté nous avons conservé ce même axe pour décrire la structure exfoliée. L'absence des réflexions générales (*hkl*) et la présence d'une raie asymétrique comportant une queue vers les angles plus importants est caractéristique d'une structure lamellaire désordonnée[48]. Lors de l'étape de floculation, l'empilement des feuillets se fait sans séquences particulières, c'est-à-dire d'une manière désordonnée. Ces feuillets sont majoritairement alignés perpendiculairement à l'axe cristallographique *a* avec une orientation aléatoire de ces plans autour de cet axe *a* comme illustré sur la Figure 4.6. et les oxygènes terminaux d'un feuillet ne pointent plus forcément vers l'espace vide laissé par les octaèdres du feuillet voisin comme dans le cas de $MoO_3$. La nouvelle maille ne contient alors plus deux feuillets, comme dans le matériau de départ, mais un seul feuillet.

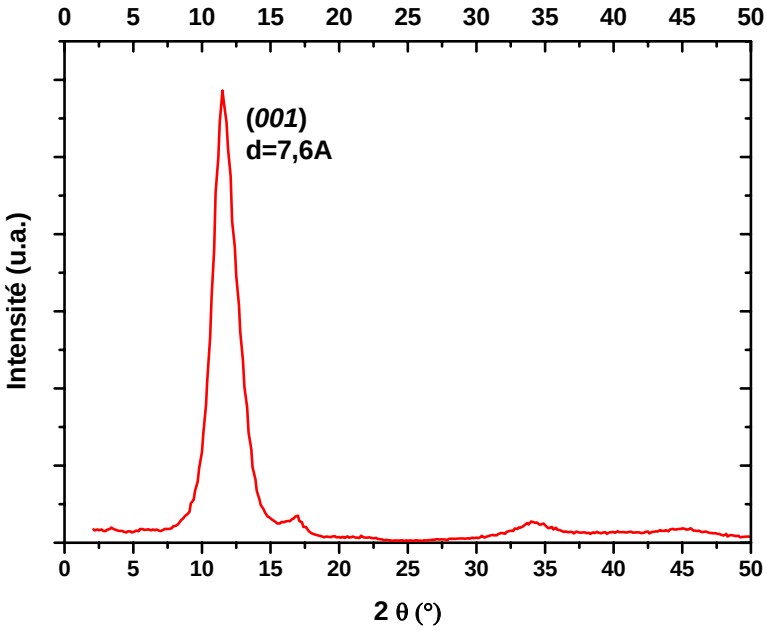



**Figure 4.5. :** Diffractogramme du '$MoO_3$' exfolié

La distance inter feuillet observée devrait être de *a*/2 soit 6,9 Å. Une distance inter réticulaire légèrement plus élevée est obtenue ce qui est dû au fait (i) que les oxygènes terminaux des octaèdres d'un feuillet ne pointent pas dans l'espace vide formé par les octaèdres du feuillet voisin, ou/et (ii) qu'il y a présence de groupements hydroxyles.

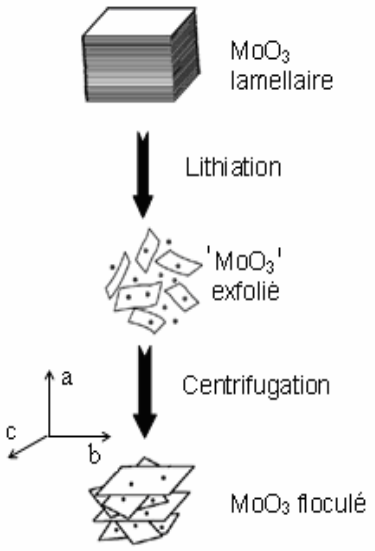



**Figure 4.6. :** Représentation schématique du processus d'exfoliation et de floculation.

## 2.1.5. Le composite : '$MoO_3/TiO_2$'

Les diffractogrammes en fonction de la température du traitement thermique sont représentés en Figure 4.7. Ils ont été obtenus en déposant une fine couche du nanocomposite sur une lame de verre.

Comme dans le cas du matériau exfolié, on peut observer des réflexions *(h00)* bien définies qui sont au nombre de deux dans ce cas. Les différentes distances observées sont reprises dans le Tableau 4.1.

Nous sommes en présence d'une structure lamellaire relativement bien ordonnée. On peut remarquer en regardant la Tableau 4.1. et la Figure 4.7. que les raies de diffraction des nanocomposites apparaissent pour des angles 2θ plus faibles. Les distances inter-réticulaires correspondant aux raies observées sont : 18,5 et 9,3 Å pour le nanoTA, 17,9 et 9,2 Å pour le nano150, 16,8 et 8,5 Å pour le nano300. On remarque que la seconde distance inter-réticulaire de chaque échantillon correspond sensiblement à la moitié de la première. Nous sommes en

présence de raies (*100*) et (*200*). La (*200*) étant l'équivalent de la (*100*) mais d'ordre n = 2 dans la relation de Bragg (1).

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \qquad \textbf{(1)}$$

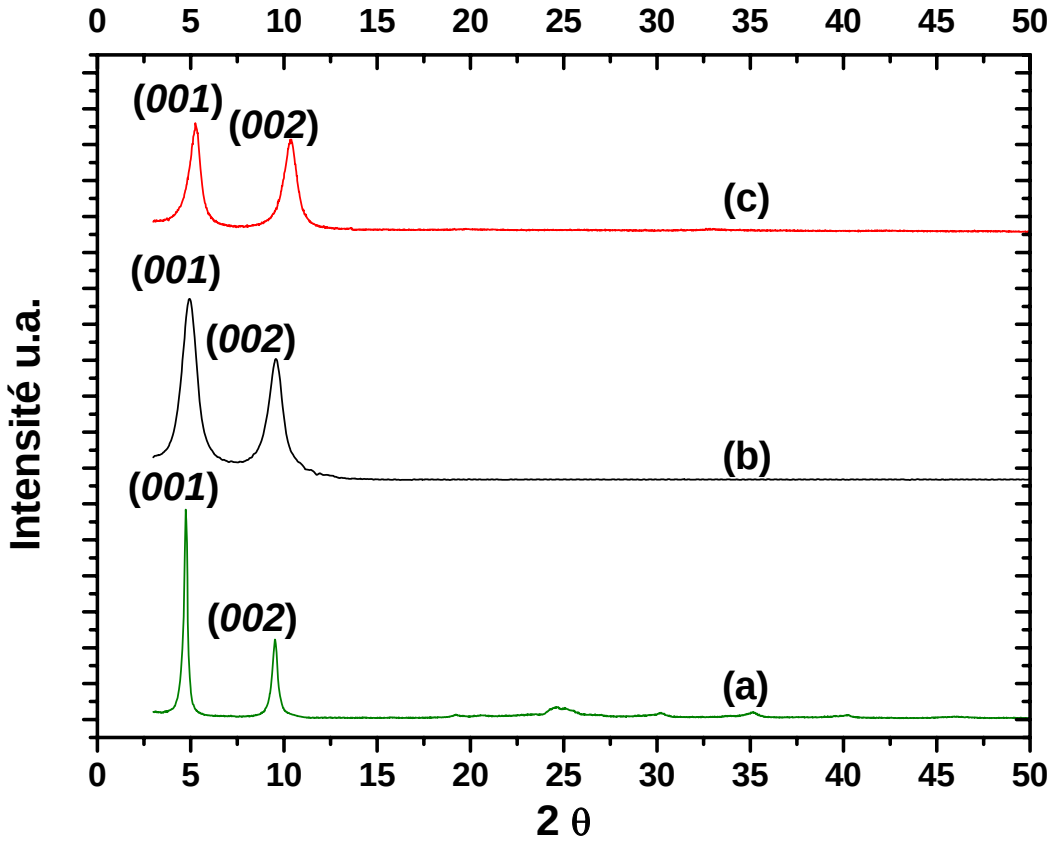



**Figure 4.7.** : Diffractogrammes des nanohybrides obtenus à température ambiante : (a) nanoTA, (b) après traitement thermique à 150°C : nano150 et (c) après calcination à 300°C :nano300.

La comparaison des Figure 4.5. et Figure 4.7. nous indique que la distance inter feuillets *a* augmenté. Ceci met en évidence l'intercalation d'une espèce dans l'espace inter feuillets de $MoO_3$. L'augmentation de la distance inter-réticulaire calculée en soustrayant la distance inter-réticulaire mesurée pour le $MoO_3$ floculé à celle mesurée pour le nanoTA est de 11,6 Å.

Cette valeur est en accord avec l'intercalation d'une monocouche de nanoparticules de $TiO_2$ de diamètre 1 nm, et ce même si aucune raie caractéristique de $TiO_2$ n'est observée sur la Figure 4.7. Cette absence de raie est liée au caractère 'quasi amorphe' du $TiO_2$ au sens 'nanocristallin du terme' (Figure 4.1.).

Nous noterons que la valeur de l'augmentation de la distance inter-réticulaire est légèrement supérieure à celle observée pour les nanocomposites $TiO_2/MoS_2$ ; l'augmentation

de la distance inter feuillets était de 10,3 Å[49]. Pour expliquer l'augmentation plus importante de la distance inter-feuillets observée dans notre composite '$TiO_2/MoO_3$', nous pouvons envisager les hypothèses selon lesquelles : (i) il s'est produit un décalage des feuillets de $MoO_3$ les uns par rapport aux autres, (ii) de l'eau physisorbée ainsi que des groupements hydroxyles restent présents. L'hypothèse (ii) ne peut être écartée comme nous le verrons ci-dessous. Cependant, dans le cas où l'hypothèse (i) prévaudrait également, elle signifierait que l'oxygène terminal de l'octaèdre $MoO_6$ d'un feuillet et celui d'un feuillet voisin pointerait l'un vers l'autre tandis que dans le matériau de départ ces oxygènes pointent vers l'espace vide entre les octaèdres de $MoO_6$. Pour le nanocomposite, comme pour '$MoO_3$' exfolié, il n'y a qu'un seul feuillet de $MoO_3$ par maille alors qu'il faut deux feuillets de $MoO_3$ par maille pour le matériau de départ et pour le matériau lithié[50].

En accord avec l'hypothèse (ii), soulignons qu'après un traitement thermique de 1h a 150 °C, la distance inter-réticulaire décroît légèrement de 18,5 à 17,9 Å. Cette diminution est due à la déshydratation du matériau, c'est-à-dire au départ de l'eau physisorbée (voir § 2.3).

On observe par ailleurs une distance inter-réticulaire encore plus faible, égale à 16,8 Å, pour le nanocomposite calciné à 300 °C. Cette diminution supplémentaire est due à la déshydroxylation du composite (voir § 2.3). Nous avons estimé la longueur de cohérence à partir de la largeur à mi-hauteur des raies des différents échantillons en utilisant la formule de Scherrer (2) et en négligeant les micro-contraintes (Tableau 4.1.).

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \qquad \textbf{(2)}$$

Où t est la longueur de cohérence du matériau, K le facteur de forme égal à 1 si l'on utilise la largeur intégrale de la raie de diffraction et 0,89 si l'on utilise la largeur à mi-hauteur, θ l'angle de Bragg et β la largeur corrigée de la contribution instrumentale : $\beta = (B^2+b^2)^{1/2}$, où B est la largeur à mi-hauteur d'une raie de diffraction de la maghémite étudiée et b cette même largeur pour un échantillon bien cristallisé.

Une augmentation de la largeur de raie a été observée à la suite du traitement thermique à 150 °C conduisant à une diminution de la longueur de cohérence qui peut être expliquée par le départ des molécules d'eau. On observe par la suite une augmentation de la longueur de cohérence suite au traitement thermique à 300 °C. Le départ des molécules

organiques et des groupements hydroxyles a donc pour effet de rendre les plans davantage parallèles entre eux.

| Echantillon | 1ère raie $d_{(hkl)}$ (Å) | 2nd raie $d_{(hkl)}$ (Å) | Augmentation de la distance inter feuillet (Å) | Longueur de cohérence (Å) |
|---|---|---|---|---|
| $Li_xMoO_3$ exfolié | $7,6_{(100)}$ | - | 0,0 | 38 |
| NanoTA | $18,5_{(100)}$ | $9,3_{(200)}$ | 11,6 | 446 |
| Nano150 | $17,9_{(100)}$ | $9,2_{(200)}$ | 11,0 | 79 |
| Nano300 | $16,8_{(100)}$ | $8,5_{(200)}$ | 9,9 | 117 |

**Tableau 4.1. :** Distances inter réticulaires observées avant et après intercalation des nanoparticules de $TiO_2$ entre les feuillets de $MoO_3$.

## 2.2. Microscopies électroniques à transmission

Les microscopies électroniques à transmission 'classique' et à haute résolution on été utilisées.

La microscopie électronique à transmission classique a été réalisée en déposant 2 gouttes d'une suspension de '$MoO_3/TiO_2$' très diluée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone. Le solvant est évaporé lentement à température ambiante. Les clichés ont été obtenus en utilisant un microscope électronique à transmission JEOL 2000 FX opérant sous une tension d'accélération de 200 kV.

La microscopie électronique à transmission haute résolution a été réalisée en incorporant le nanocomposite '$MoO_3/TiO_2$' dans une résine acrylique (méthyle méthacrylate : n-butyle méthacrylate (4/6) peroxyde de benzoyle 1,5. La résine a ensuite été coupée en fines lamelles à l'aide d'un couteau à diamant. Les clichés METHR ont été obtenus avec un MET Philips CM200 sous une tension d'accélération de 200 kV.

Sur la Figure 4.8.a. nous pouvons observer une vue d'ensemble du nano 300 qui se présente majoritairement sous forme de bâtonnets de quelques µm de longueur sur quelques centaines de nm de largeur. 2 feuillets l'un sur l'autre peuvent être observés sur la Figure 4.8.b.

La Figure 4.9. correspond au cliché de microscopie à haute résolution obtenu pour le nano300. Le matériau est orienté de manière à ce que les plans *bc* soient parallèles à l'axe optique du microscope. Nous pouvons observer des couches noires parallèles entre elles et

espacées par des zones plus claires. Les couches noires correspondent aux feuillets de $MoO_3$ et les zones plus claires correspondent à l'espace dans lequel les nanoparticules de $TiO_2$ sont intercalées. Ce cliché met bien en évidence la structure lamellaire très ordonnée observée avec la diffraction des rayons X. La distance inter-réticulaire mesurée est de 1,60 ± 0,17 nm ce qui est également en accord avec les résultats obtenus avec les RX.

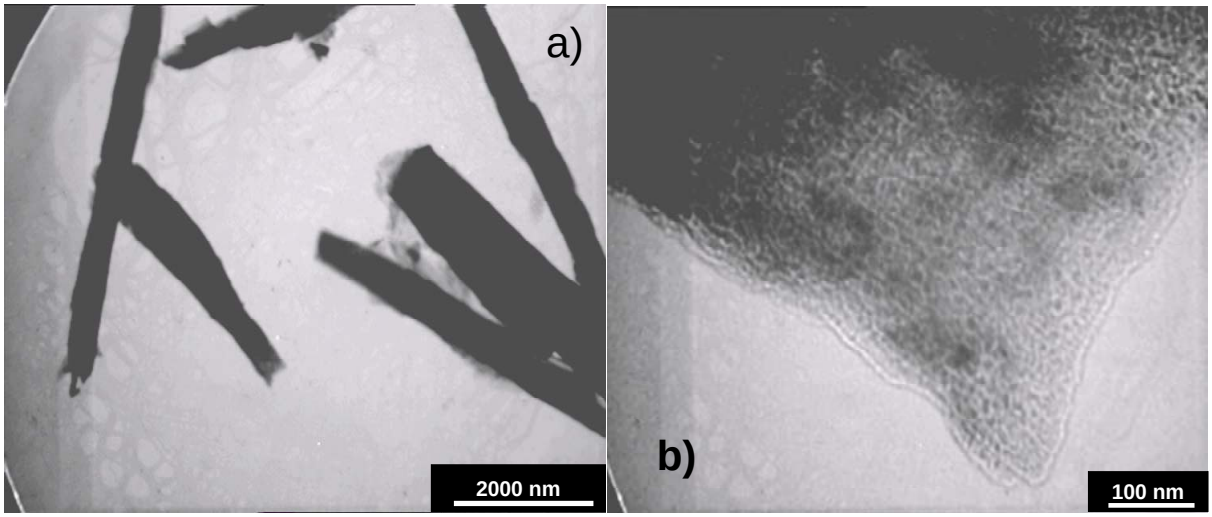



**Figure 4.8. :** a) et b) clichés MET du nanohybride obtenu après calcination à 300 °C.

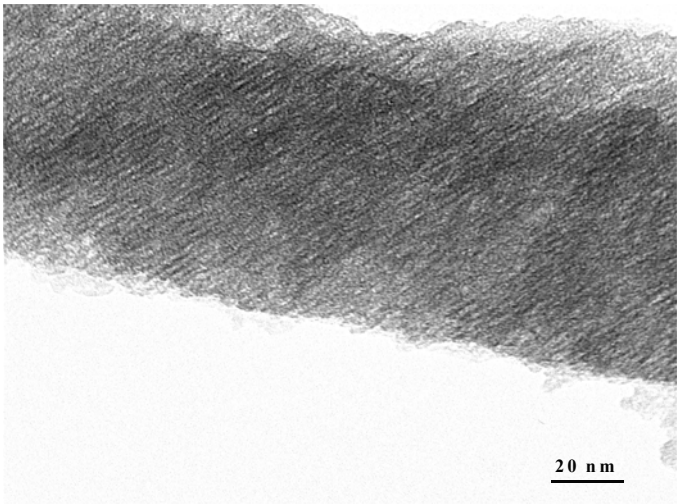



**Figure 4.9. :** Photo M.E.T. Haute Résolution du nanocomposite obtenu après calcination à 300 °C.

## 2.3. Analyse thermogravimétrique

Afin de mieux appréhender la stabilité thermique des nanocomposites, une analyse ATD-ATG a été menée de l'ambiante à 700 °C sur le nanocomposite nanoTA. Les courbes correspondantes sont données en Figure 4.10.

Les analyses thermiques gravimétrique et différentielle ont été réalisées avec un Rigaku TAS-100 avec une rampe de montée en température de 5 °C.min$^{-1}$.

Nous pouvons observer sur ce graphique que les pertes de masse se font en trois étapes. La première perte de masse se produit dans l'intervalle de température allant de l'ambiante à 150 °C. Cette perte de masse de 1,3 % est due au départ des molécules d'eau physisorbées et de l'acétylacétone.

La seconde perte de masse de 8,4% se produit entre 150 °C et 400 °C. La courbe d'ATD nous montre que cette perte de masse correspond à un pic exothermique. Cette étape correspond donc à la décomposition par oxydation des molécules organiques encore présentes et à la déshydroxylation du nanocomposite, incluant la déshydroxylation des nanoparticules de $TiO_2$[51].

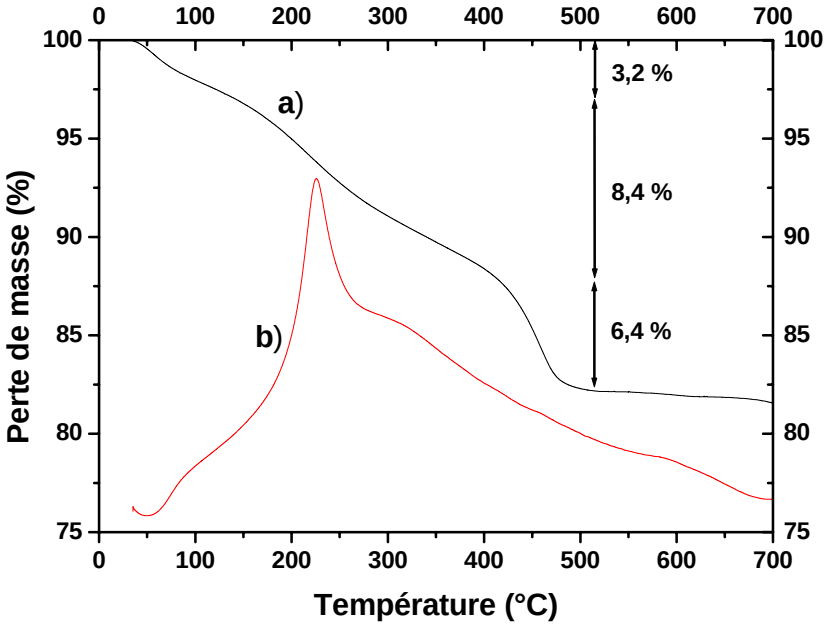



**Figure 4.8. :** Courbes (a) d'ATG et (b) d'ATD du matériau nanocomposite nanoTA

La dernière perte de masse de 6,4% se produit dans l'intervalle 400 °C-700 °C et correspond à la démixtion du nanocomposite en α-$MoO_3$ et $TiO_2$, avec libération des hydroxyles résiduels emprisonnés dans la structure du nanocomposite. Les nanoparticules de

$TiO_2$ anatase doivent alors évoluer vers la structure rutile plus stable à 600 °C[52]. Comme dans le cas des nanoparticules de structure anatase, les raies de diffraction des nanoparticules de structure rutile n'ont pas pu être détectées sur le diffractogramme de la Figure 4.7.

Parallèlement à ces analyses thermiques, des analyses élémentaires ont été menées par spectrométrie d'adsorption atomique, par spectrométrie ICP (Shimazu ICPS-5000) et par analyse CHNO-S (CE-Instruments-EA-1110). Elle ont permis d'obtenir la composition chimique du nano-TA comme étant $(TiO_2)_{0.29}$(acétylacétone)$_{0.05}MoO_3 \cdot 0.1H_2O$.

## 2.4. Mesure de surface (BET)

Les microporosités des nano150 et nano300 ont été évaluées par mesure de l'isotherme d'adsorption-désorption de $N_2$ en utilisant un analyseur Sorptomatic 1990. Les matériaux devant être dégazés 1 h sous vide à 150 °C avant la mesure d'adsorption, la surface du nanoTA n'a pas été mesurée.

Afin de mieux comprendre l'influence de l'intercalation des nanoparticules entre les feuillets sur la porosité totale, le même type de mesures a été effectué sur du '$MoO_3$' exfolié puis floculé et séché sous vide afin d'éliminer l'eau emprisonnée. Les courbes d'adsorption-désorption obtenues sont représentées en Figure 4.11. et les résultats repris dans le Tableau 4.2.

L'isotherme d'adsorption de '$MoO_3$' floculé est de type III. Elle est caractéristique d'un matériau non poreux ou d'un matériau présentant des macro porosités selon la classification BDDT (Brunauer, Deming, Deming et Teller)[53,54]. La surface développée obtenue est de 5 (BET) et 10 m²/g (Langmuir) ce qui est relativement faible.

Les isothermes des nano150 et 300 sont de type I. Elles sont caractéristiques de matériaux contenant des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largueur est faible. On peut observer que la quantité de $N_2$ absorbée aux pressions faibles est plus importante pour le nano300. Le coefficient de corrélation obtenu par la méthode de Langmuir est meilleur que celui obtenu par le modèle BET (0,9989 contre 0,9516). Cette observation confirme le fait que nous sommes en présence de matériaux microporeux car la méthode de Langmuir est adaptée à ce type de matériau. La surface développée pour le nano150 est de 160 $m^2.g^{-1}$ et de 210 $m^2.g^{-1}$ pour le nano300. Ils présentent

des surfaces développées beaucoup plus importantes que pour le $MoO_3$ floculé. Cette augmentation de la surface développée avec la température est évidemment attribuée à l'élimination des molécules d'eau et des molécules organiques.

Les boucles d'hystérésis de désorption sont peu larges. Elles sont de type H4 dans le classement de l'IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry). Elles sont souvent observées avec des matériaux microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire. Cela traduit également le fait que les microporosités sont relativement ouvertes.

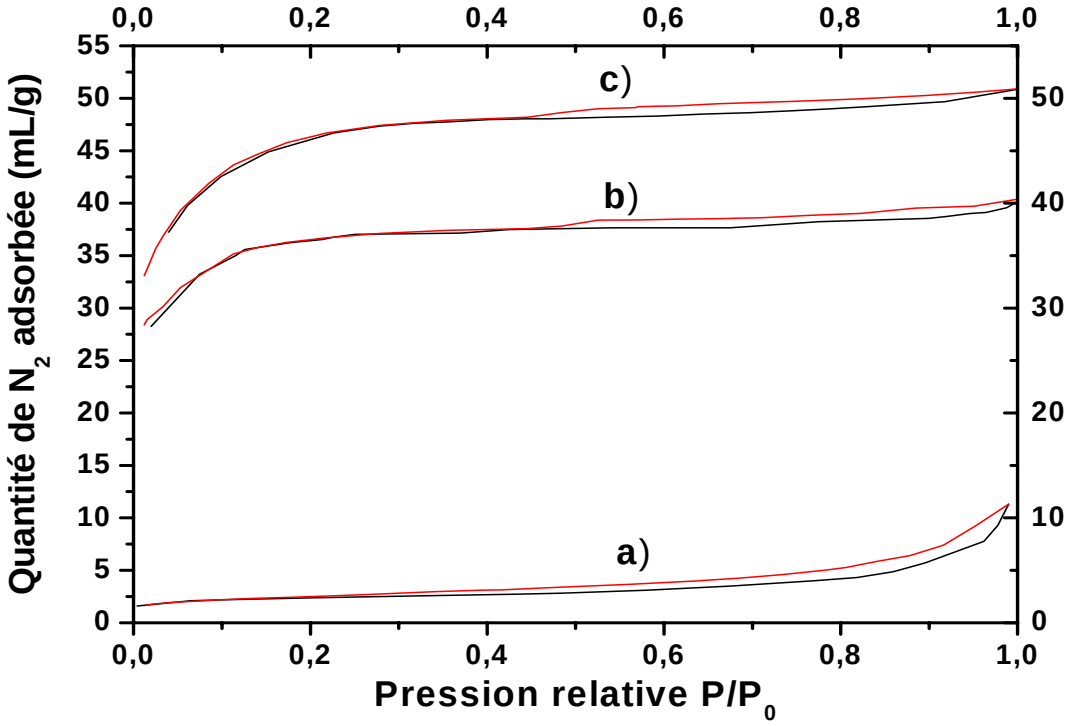



**Figure 4.9. :** Isothermes d'adsorption désorption $N_2$ (a) du $MoO_3$ floculé, (b) du nano150 et (c) du nano300.

| Echantillon | Traitement thermique (°C) | Surface spécifique ($m^2/g$) S BET | Surface spécifique ($m^2/g$) S Langmuir | Largeur des pores (Å) | Volume microporosité (mL/g) |
|---|---|---|---|---|---|
| '$MoO_3$' floculé | - | 5 | 10 | - | 0.014 |
| nano150 | 150 | 90 | 160 | 7 | 0.054 |
| nano300 | 300 | 150 | 210 | 7 | 0.075 |

**Tableau 4.2. :** Paramètres obtenus à partir des mesures d'adsorption-désorption de $N_2$

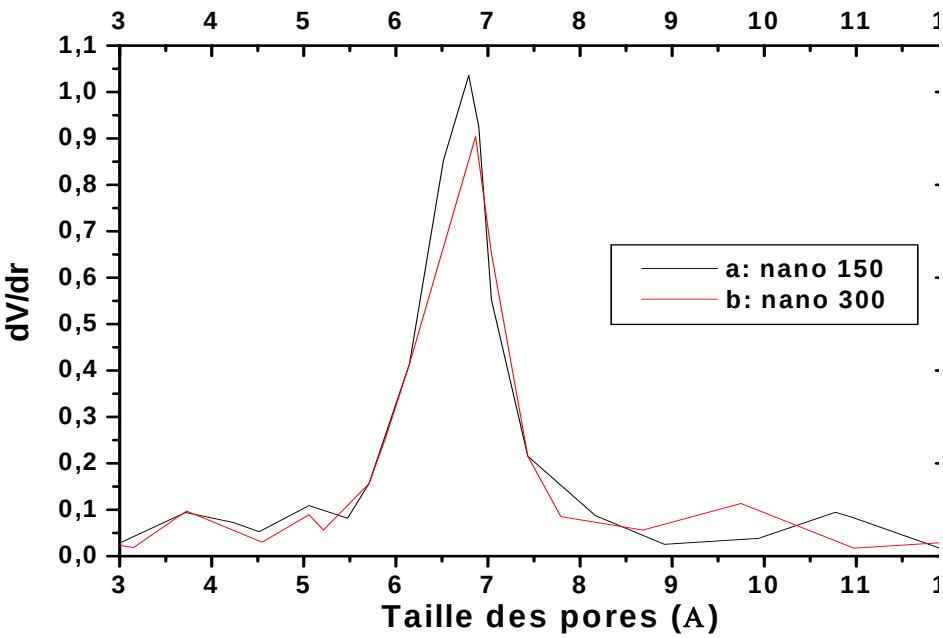



**Figure 4.10. :** Distribution de la taille des pores (a) dans le nano150 et (b) dans le nano300.

Les tailles des microporosités dans les 2 nanocomposites ont été évaluées en traçant la quantité de $N_2$ adsorbée en fonction de la largeur des pores à partir de la méthode développée par De Boer et Lippens[55] et en utilisant l'équation de Harkins-Jura.

La majeure partie des porosités des 2 nanocomposites est de 0,7 nm avec une faible dispersion autour de cette valeur (Figure 4.12.). Les volumes des micropores des nano150 et 300 sont respectivement de 0,054 et 0,075 $mL.g^{-1}$ et leurs micropores constituent la majeure partie des porosités. Le fait que la dispersion autour du diamètre moyen des micropores soit faible indique que les nanoparticules de $TiO_2$ sont distribuées de manière homogène dans le matériau et que nous ne sommes pas en présence d'agrégats.

## 2.5. XANES

L'évolution de la structure locale au cours des réactions d'exfoliation et de réassemblage a été étudiée par spectroscopie XANES (X ray Absorption Near Edge Structure).

Cette technique permet d'étudier l'ordre local autour d'un atome dans un solide cristallin, semi cristallin ou amorphe. Pour cela on irradie l'échantillon avec des photons X d'énergie proche du seuil d'absorption $E_0$ de l'atome dont on veut connaître la structure locale.

Lorsque l'énergie des photons X est légèrement supérieure à $E_0$, les transitions vers les états du continuum surviennent. L'énergie cinétique du photoélectron émis est alors faible et son libre parcours moyen est élevé. Il est alors impliqué dans des phénomènes de diffusions multiples avec les atomes environnants (Figure 4.11.).

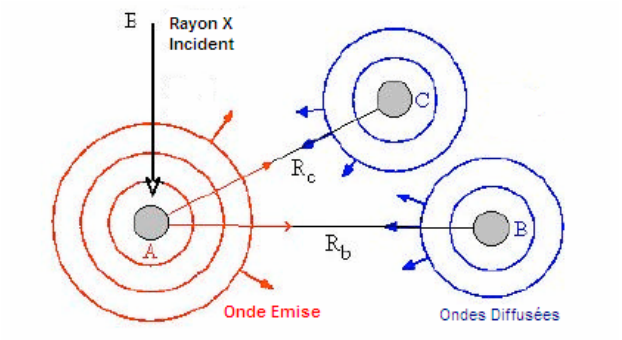



**Figure 4.11. :** Représentation schématique de la diffusion multiple du photoélectron sur les atomes environnants.

Le spectre XANES s'étend de quelques eV en dessous du seuil d'absorption $E_0$ à environ 50 eV au-delà (Figure 4.12.).[56] L'analyse de ce spectre donne des renseignements sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique. Cette technique de caractérisation est sensible:

- aux distances inter atomiques
- aux nombres de coordinence
- aux angles de liaisons chimiques
- aux polyèdres de coordination
- à la structure électronique

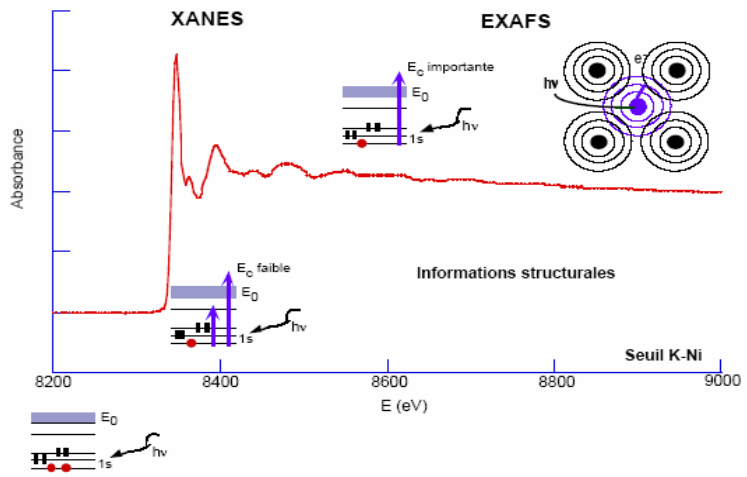



**Figure 4.12. :** Spectre d'absorption (seuil K du nickel) pour le solide moléculaire $CsNi[Cr(CN)_6]$.

Remarque : L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) est une technique d'analyse voisine. Elle sonde la région allant de 50 à 1000 eV au-delà du seuil $E_0$ (Figure 4.14.). Le photoélectron émis a alors une énergie cinétique plus élevée et un libre parcours moyen plus faible. Ce type de photoélectron est impliqué dans des phénomènes de diffusions simples avec le ou les atomes entourant l'atome absorbeur. L'EXAFS permet de caractériser la nature des voisins, les distances absorbeur-voisins et le désordre au sein d'un matériau.

*Les mesures d'absorption de rayons X au seuil d'absorption K du Molybdène ont été réalisées sur la ligne 10B du « Photon Factory » situé à Tsukuba au japon et la ligne 7C au laboratoire d'accélération de Pohang en Corée. Les différents échantillons ont été broyés en fine poudre et dilués dans du BN dans un mortier afin de former un mélange homogène et empaqueté dans une cellule de 0,5 mm avec du scotch Kapton. Les données d'absorption X ont été collectées à température ambiante en utilisant des détecteurs à ionisation de gaz Ar/He. Tous les spectres présentés ici ont été calibrés en utilisant simultanément une feuille de Mo métallique. Le traitement des données a été réalisé suivant une procédure standard présentée précédemment*[57].

Les spectres XANES de $MoO_2$, $MoO_3$ de départ, exfolié, floculé et des nanocomposites sont représentés en Figure 4.13..

Pour cette étude, nous nous sommes placés au seuil d'absorption X K du molybdène. Le $MoO_2$ a été pris comme référence. Nous pouvons observer sur la Figure 4.13. que le Mo tétravalent ne présente pas de pré-seuil d'absorption. Le $MoO_3$ de départ présente un pré-seuil d'absorption vers 19997 eV qui est suivi par le seuil d'absorption vers 20 005 eV Ce pré-seuil est attribué à la transition 1s> 4d, correspondant à une hybridation des orbitales d et p dans l'état final[58]. Comme mentionné ci-dessus (§ 2.1.1), les octaèdres $MoO_6$ sont légèrement distordus de telle manière que la distance Mo-O varie de 1,83 à 2,33 Å. Le caractère non centro-symétrique de cette distorsion rend possible cette transition normalement interdite. Les spectres des nanocomposites présentent également ce pré-seuil ce qui laisse à penser que ces nanocomposites ont une structure locale autour de Mo similaire au matériau de départ.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'état d'oxydation du Mo au cours de la synthèse et des traitements thermiques du nanocomposite. Comme mentionné ci-dessus, le XANES est une technique d'analyse sensible à l'environnement de l'atome absorbeur mais également à sa structure électronique. Les seuils

d'absorption K-Mo relevés pour du Mo métallique, du $MoO_2$ et du $MoO_3$ seront donc différents car nous sommes en présence de $Mo^0$, $Mo^{IV}$ et $Mo^{VI}$.

La détermination des seuils d'absorption K-Mo des différents échantillons s'est faite en dérivant la courbe du spectre dans la zone du seuil et en retenant le premier point d'inflexion[59]. Nous pouvons observer que le Mo dans $LixMoO_3$ (19 996,8 eV) et $MoO_3$ floculé (19 997,2 eV) sont sensiblement réduits en comparaison avec le $MoO_3$ de départ (19 998,2 eV). Nous sommes en présence de composés à valence mixte comprenant du $Mo^V$ et du $Mo^{VI}$. Le nanoTA présente également une valence mixte (19 997,.8 eV). Par contre, le seuil d'absorption des nano150 et 300 (19 998,2 eV) sont identiques à celui de $\alpha$-$MoO_3$ de départ, indiquant essentiellement la présence de $Mo^{VI}$. Nous pouvons donc remarquer une oxydation du molybdène lorsque le nanocomposite est chauffé à 150 °C et, à fortiori, à 300 °C. Ainsi le seuil d'absorption relevé et la forme du spectre pour le nano300 sont similaires à ceux du $MoO_3$ de départ. Nous soulignerons donc à nouveau que dans ce nanocomposite le Mo ne se trouve pratiquement que dans son état d'oxydation (+VI), contrairement au nanoTA.

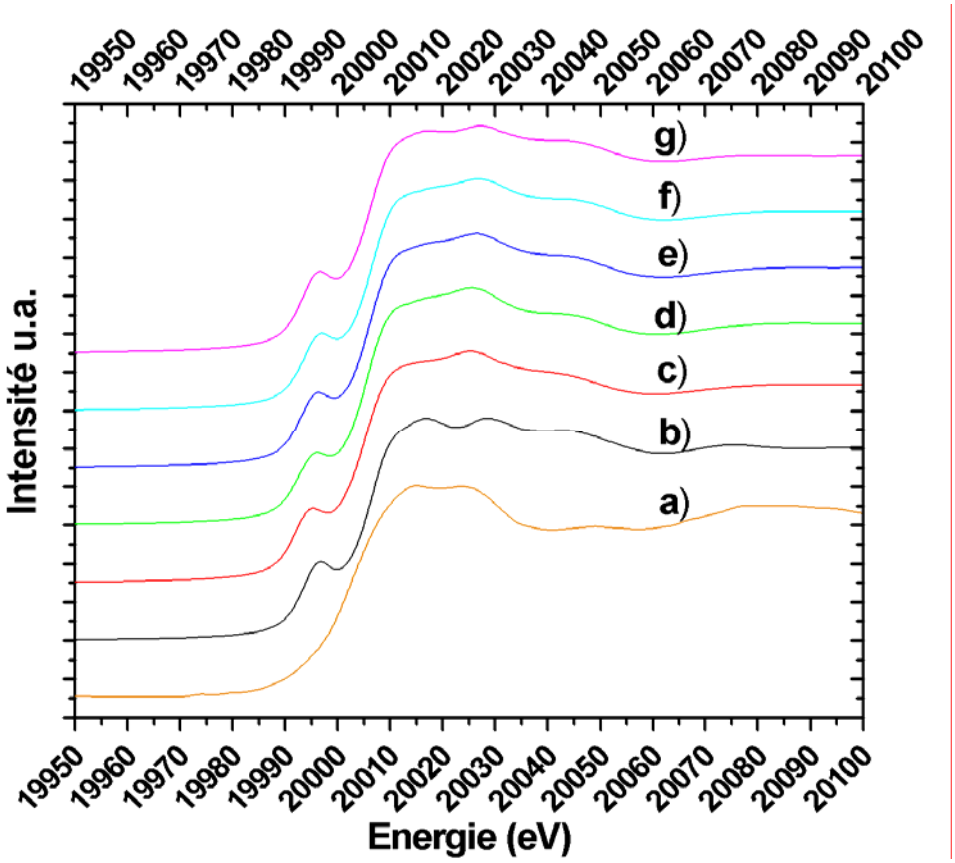



**Figure 4.13. :** Spectres XANES au seuil K-Mo (a) du $MoO_2$, (b) du $MoO_3$, (c) du $Li_XMoO_3$, (d) du $MoO_3$ floculé, (e) du nanoTA, (f) du nano150 et (g) du nano300.

# 2.6. Chronopotentiométrie intensiostatique

Nous avons étudié les propriétés électrochimiques des nanocomposites vis-à-vis de l'insertion du lithium. L'intérêt de cette étude est de savoir si une 'synergie' au niveau électrochimique se produit pour les nanocomposites '$MoO_3$-$TiO_2$', par rapport aux constituants $MoO_3$ et $TiO_2$ pris individuellement. En fait, afin de mieux comprendre le comportement électrochimique des nanocomposites nous avons non seulement étudié les oxydes α-$MoO_3$ et $TiO_2$, mais aussi '$MoO_3$' après exfoliation.

Dans cette étude, toutes les électrodes de travail sont formées à partir de 70% du matériau à étudier, 25% de carbone « ketjenblack » et 5% de PTFE et présentent une surface d'environ 1 cm². Afin de pouvoir comparer les oxydes précités, nous avons volontairement conservé une fenêtre de potentiel assez large de 1,3 V à 4,3 V vs $Li^+$/Li et une densité de courant de 8 mAh/g. Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potensiostat PGS201T (Tacussel) commandé par ordinateur avec le logiciel voltamaster. Une feuille de lithium métallique a été utilisée comme anode et comme électrode de référence.

## 2.6.1. α-$MoO_3$

La phase orthorhombique α-$MoO_3$ a une structure lamellaire propice à l'intercalation du $Li^+$. Ces propriétés d'insertion de lithium ont été étudiées pour des applications en tant que matériau d'électrode positive pour batteries Li-ion[60,61] et en tant que matériau électrochrome[62]. En effet ce matériau peut accepter jusqu'à 1.5 $Li^+$ par motif $MoO_3$ lors de sa réduction. Ses inconvénients sont une cinétique de transport des ions $Li^+$ faible et un état électroniquement isolant lorsqu'il est totalement oxydé. Son potentiel électrochimique d'insertion des ions lithium étant relativement faible, il ne peut évidemment pas remplacer les oxydes à hauts potentiels tels que $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNiO_2$[63,64]; il pourrait cependant trouver des applications dans des dispositifs de faible puissance.

Les 4 premiers cycles d'oxydation/réduction de α-$MoO_3$ enregistrés à C/40 sont représentés sur la Figure 4.14.

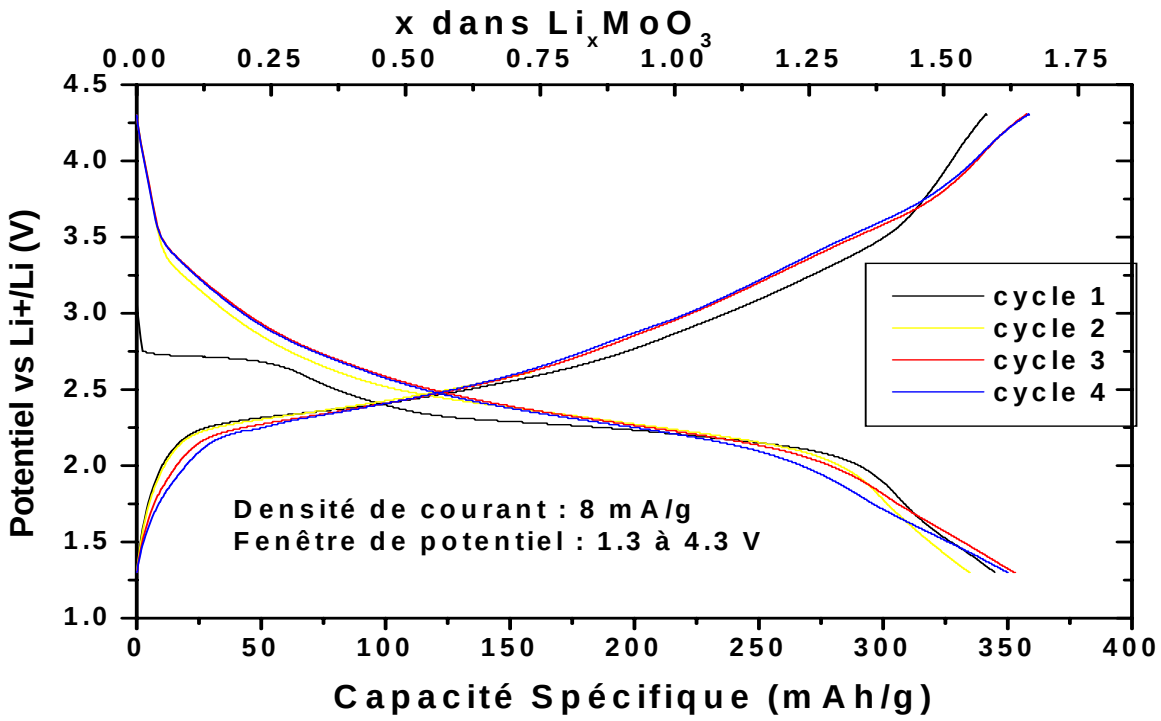



**Figure 4.14. :** Chronopotentiogramme intensiostatique du α-$MoO_3$ de départ.

L'électrode formée avec le α-$MoO_3$ lamellaire commercial a un potentiel en circuit ouvert de 3,10 V. Lors de la première réduction (courbe noire), nous pouvons observer un premier plateau à 2,7 V correspondant à une capacité de 50 mAh/g; ce dernier n'est plus observé lors de la décharge suivante de l'électrode ; un tel comportement est significatif d'un changement irréversible de structure qui sera décrit plus loin. Une seconde étape s'étalant de 2,3 V à 2,1 V, consécutive au plateau, est observée, correspondant à une capacité de 200 mAh/g. La troisième étape en dessous de 2,1 V est significative de la fin de décharge.

Contrairement à ce qui peut être attendu pour un matériau microcristallin, les décharges réversibles ultérieures présentent une décroissance régulière du potentiel en fonction du taux de lithium inséré. Ce comportement rappelle le comportement observé pour le γ-$Fe_2O_3$ nanocristallin et le modèle faisant intervenir les défauts structuraux. Le plateau à 2,7 V observé lors de la première réduction correspond, comme nous l'avons souligné plus haut, à un changement structural irréversible[65]. Durant cette première étape la distance inter feuillets augmente fortement du fait de l'insertion de lithium mais surtout de molécules de solvant dans l'espace de Van Der Walls ; il s'ensuit que α-$MoO_3$ perd de la cristallinité pour donner une structure contenant toujours des feuillets mais très espacés et distribués d'une manière désordonnée les uns par rapport aux autres.

Au cours des cycles suivants, le lithium s'insère dans cette structure désorganisée, donnant ainsi lieu aux courbes de charge-décharge régulières (Figure 4.14.) qui sont comparables à celles observées pour $MoO_3$ amorphe[66,67]. En fait, lorsqu'il est inséré dans un tel matériau 'amorphisé', le lithium pénètre essentiellement dans les feuillets formés de deux plans d'octaèdres plutôt que dans l'espace inter feuillets. En effet, Seong et al.[68] ont montré, en observant des changements dans les spectres IRTF, que les lithiums interagissent davantage avec les oxygènes communs aux 2 couches formant le feuillet plutôt qu'avec ceux proches de l'espace de Van Der Walls.

La capacité est stabilisée à 350 mAh/g, ce qui correspond à 1.6 $Li^+$ par motif $MoO_3$. En fait, ce nombre est légèrement supérieur aux 1.5 lithium reportés dans la littérature[60,61]. Cet écart est dû au fait que la limite inférieure de la fenêtre de potentiel que nous avons utilisée est légèrement plus faible (1,3 V) que celles utilisées généralement (1,5 V à 2,0 V) [60,61].

## 2.6.2. '$MoO_3$' exfolié

Afin de comprendre l'importance de l'exfoliation de la structure sur les propriétés électrochimiques des nanocomposites nous avons exploré les propriétés électrochimiques du '$MoO_3$' exfolié puis réassemblé. Nous avons récupéré ce matériau en centrifugeant la solution de '$MoO_3$' exfolié et en séchant le produit solide obtenu sous vide à 80°C.

Les 4 premiers cycles de '$MoO_3$' exfolié sont représentés en Figure 4.15.

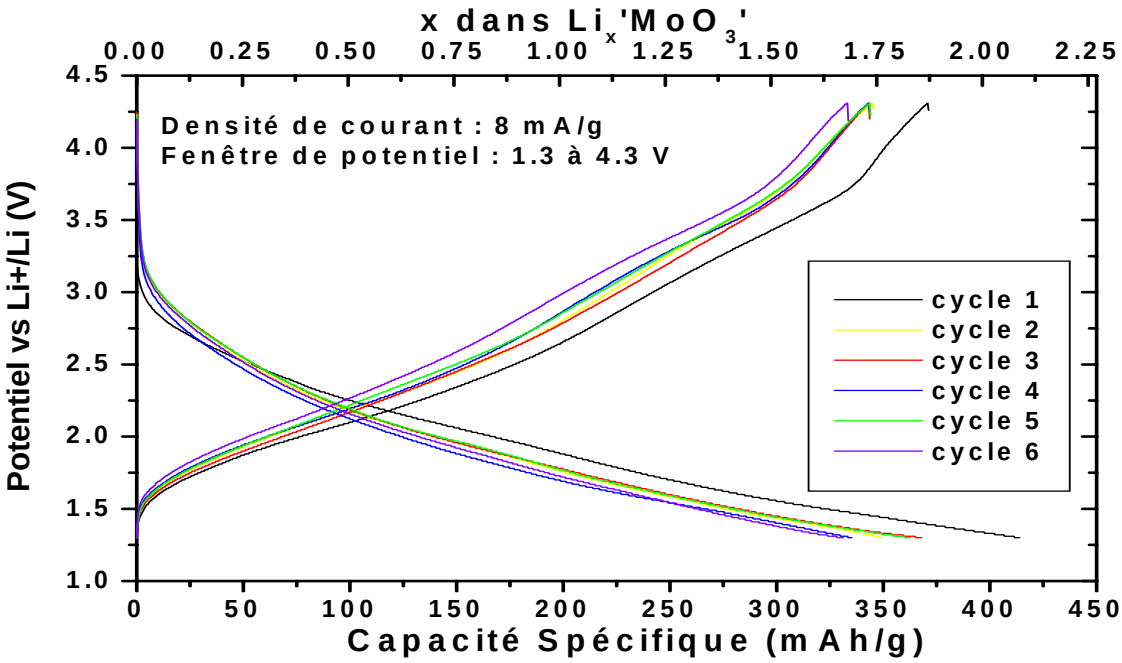



**Figure 4.15. :** Chronopotentiogramme intensiostatique du '$MoO_3$' exfolié puis réassemblé.

L'électrode a un potentiel en circuit ouvert de 3,2 V vs $Li^+/Li$ voisin de celui du produit de départ. Ce résultat ne serait pas , à priori, en accord avec le caractère sensiblement réduit du matériau exfolié dont la formulation chimique est, rappelons-le : $H_{0.4}MoO_3,yH_2O$. D'après cette formule, les molybdènes ont des degrés d'oxydation de +V et +VI. Le produit de départ contient, rappelons-le, exclusivement du $Mo^{VI}$. Cependant, nous sommes en présence de deux structures différentes. $MoO_3$' exfolié puis ré assemblé présente, on l'a vu, une structure très désordonnée ; il s'ensuit une densité élevée de défauts structuraux qui peuvent stabiliser les $Mo^V$ qui y sont associés et fixer ainsi l'énergie de Fermi et donc le potentiel en circuit ouvert de l'électrode à la valeur élevée observée. Nous noterons toutefois que la courbe de réduction de '$MoO_3$' exfolié se trouve 500 mV en dessous de celle du α-$MoO_3$ (Fig. 4. 18) en accord avec le caractère globalement plus réduit du matériau exfolié. On n'observe pas de pseudo-plateau comme dans le cas de α-$MoO_3$ mais, une diminution progressive du potentiel au fur et à mesure que le lithium est inséré dans le matériau, et ce, dès la première décharge. Cette décroissance régulière du potentiel en fonction du nombre de lithium inséré est caractéristique d'un matériau mal cristallisé (chapitre 2 § 3).

La capacité spécifique est de l'ordre de 350 mAh/g, pour les deux matériaux ce qui correspond à 1.8 lithium inséré dans la structure (Figure 4.16.).

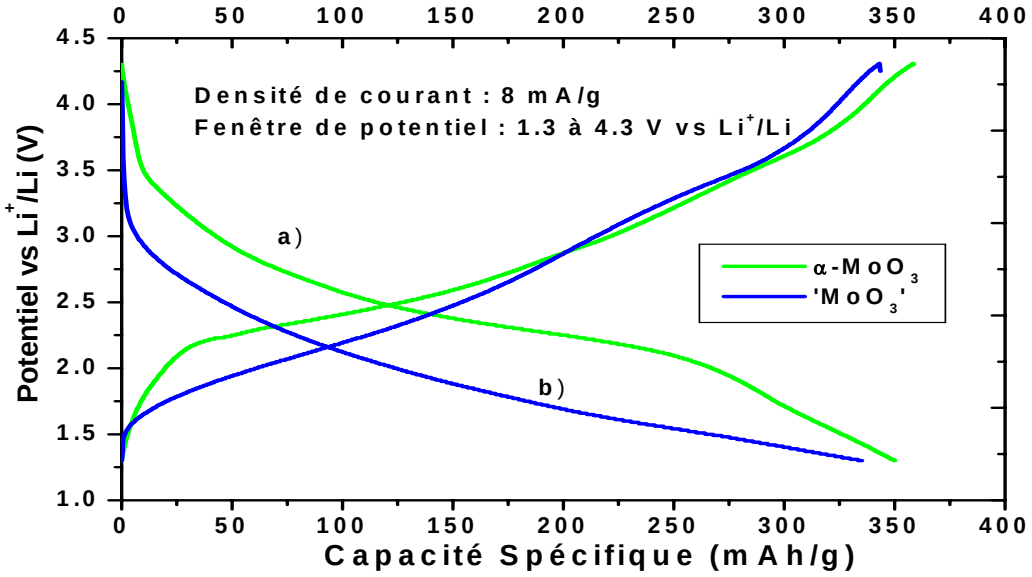



**Figure 4.16. :** Comparaisons des courbes chronopotentiométriques de a) $MoO_3$ et b) '$MoO_3$' exfolié puis réassemblé (4 ième cycle).

## 2.6.3. Les nanoparticules de $TiO_2$

Le comportement électrochimique du $TiO_2$ anatase a déjà été étudié, la capacité spécifique du matériau microcristallin est de 100 mAh/g et est d'environ 200 mAh/g pour le matériau nanocristallin[52,69] ; nous remarquerons qu'une telle différence de comportement électrochimique peut être expliquée sur la base de notre modèle électrochimique explicité au chapitre précédent et faisant intervenir l'augmentation de la surface électrochimiquement active du fait de la taille nanométrique. Dans les deux cas, le potentiel moyen de décharge est relativement faible ; de ce fait cet oxyde est utilisé en tant que matériau d'anode dans des batteries Li-ion de faible puissance.

Les nanoparticules de $TiO_2$ ayant été synthétisées par voie sol-gel, nous avons choisi d'effectuer un traitement thermique à 300 °C avant de réaliser l'étude électrochimique afin que les résidus organiques de la synthèse soient éliminés.

L'électrode de travail présente un potentiel de repos de 3,20 V (Figure 4.17.). Lors de la décharge, le potentiel diminue rapidement jusqu'à 1,7 V au bout de 50 mAh/g puis le potentiel décroît progressivement jusqu'à 1,3 V. La capacité spécifique mesurée est de 180 mAh/g au 4ième cycle avec une bonne réversibilité (de l'ordre de 95 %).

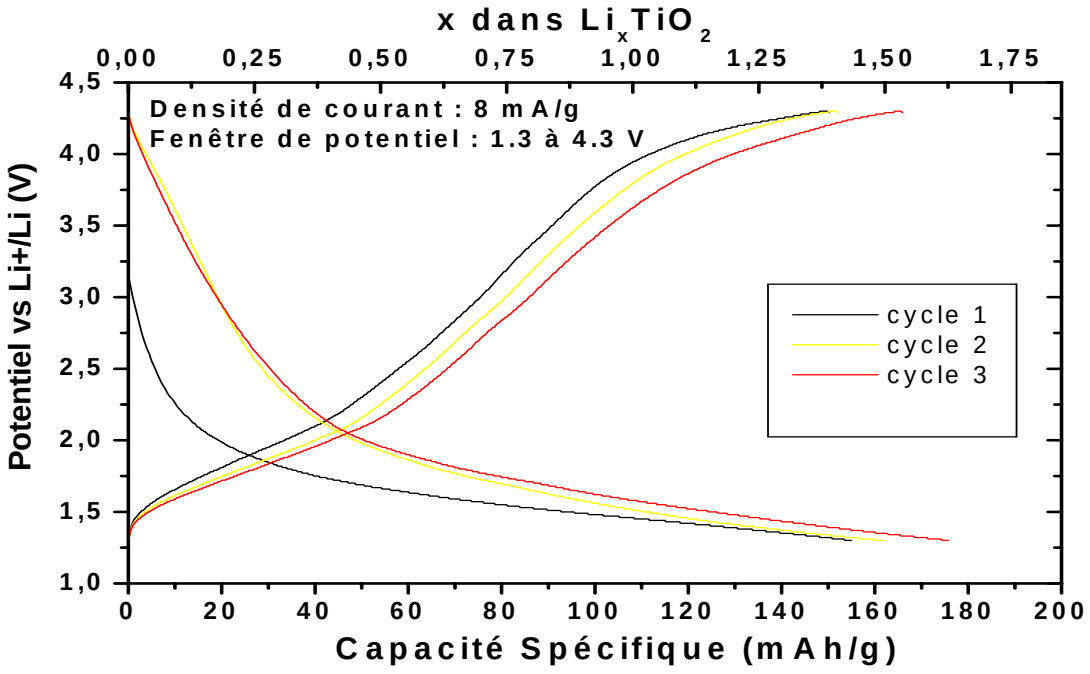



**Figure 4.17. :** Chronopotentiogramme intensiostatique des nanoparticules de $TiO_2$.

Le $TiO_2$ microcristallin présente également une décroissance rapide de son potentiel jusqu'à 1,7 V qui est une valeur caractéristique du couple rédox $Ti^{IV}/Ti^{III}$ en site octaédrique d'oxygènes[52,69]. La valeur de la capacité du $TiO_2$ est relativement élevée (180 mAh/g au 3ieme cycle) comparée à celle de ses homologues microcristallins et est en accord avec les études sur des nanoparticules[52,69]. Nous pouvons remarquer que la réduction de tous les $Ti^{IV}/Ti^{III}$ correspond a une capacité spécifique de 350 mAh/g. Cela est certainement dû à l'augmentation de la surface électrochimiquement active du fait de la taille nanométrique.

## 2.6.4. Les nanocomposites '$MoO_3/TiO_2$'

Après nous être intéressé aux différents constituants, nous avons étudié les nanocomposites afin de connaître l'influence de cette association intime de matériaux sur les propriétés électrochimiques. Nous avons étudié les composites nano 150 et le nano 300 ne contenant plus d'eau physisorbée, le nano TA contenant une quantité non négligeable d'eau physisorbée susceptible de réagir avec le lithium nous n'avons pas effectué de test sur cet échantillon.

Les chronopotentiogrammes intensiostatiques de nano 150 et du nano 300 sont respectivement représentés sur la Figure 4.18. et la Figure 4.19. Une comparaison des courbes pour le 4$^{ième}$ cycle du nano150 et nano300 est illustrée sur la Figure 4.20.

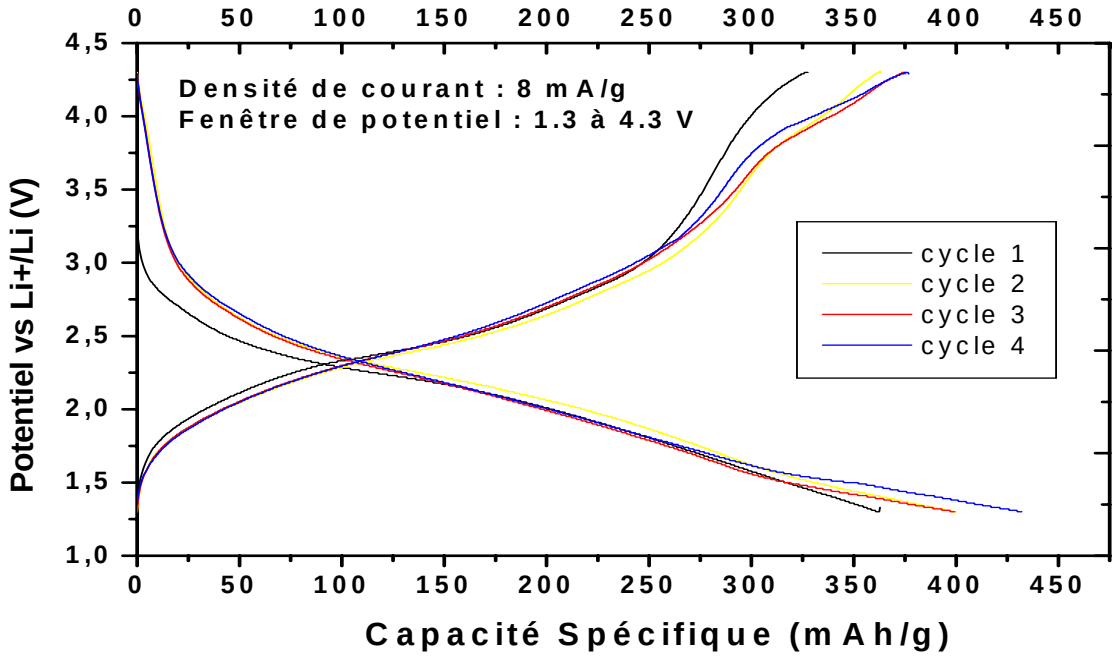



**Figure 4.18. :** Chronopotentiogramme intensiostatique du nanocomposite nano 150.

Le potentiel de repos du nano 150 est de 3.20V et son potentiel décroît régulièrement au fur et à mesure de l'insertion du lithium dans la structure. Sa capacité spécifique est de 440 mAh/g et semble augmenter avec le cyclage. Précisons que le nano 150 contient des groupements hydroxyles et des résidus organiques ; ceux-ci sont probablement éliminés au cours du cyclage, conduisant ainsi à l'augmentation de capacité observée.

Le potentiel de repos du nano 300 est égal à 3,45 V, soit légèrement supérieur à celui observé pour le nano 150. Ceci peut être expliqué par le fait que nous ayons davantage de $Mo^{VI}$ dans le nano 300 comme indiqué dans l'étude XANES. Au cours de la décharge du nano 300, le potentiel décroît très vite jusqu'à 2,7 V puis progressivement jusqu'à 2,0 V pour atteindre 300 mAh/g puis à nouveau plus rapidement pour atteindre 1,3 V ; la capacité est alors de 400 mAh/g.

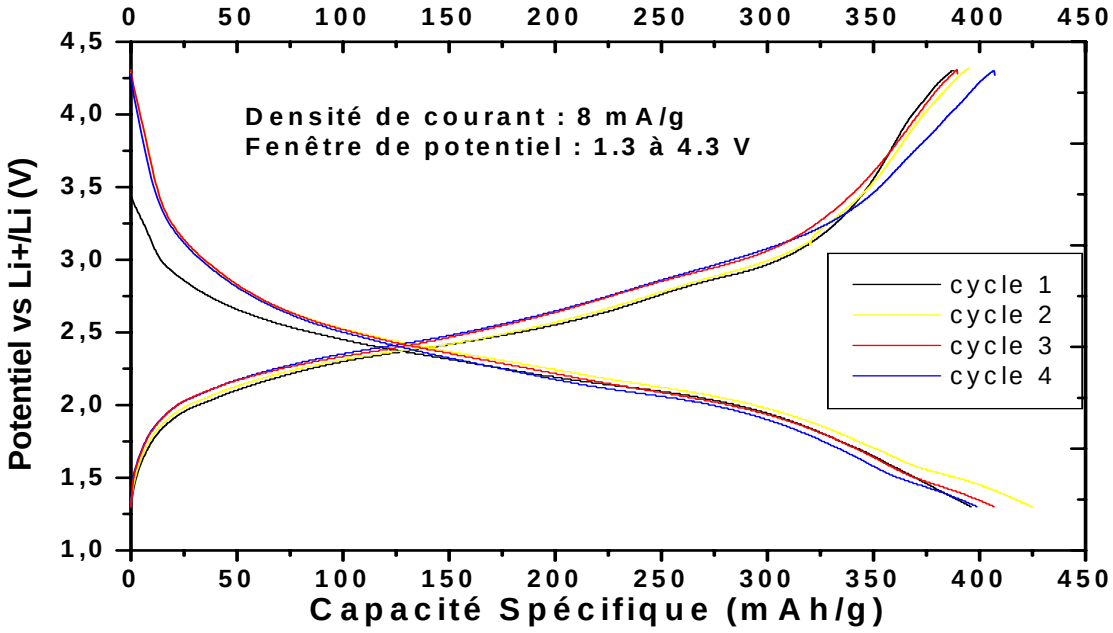



**Figure 4.19. :** Chronopotentiogramme intensiostatique du nanocomposite nano 300.

Nous pouvons observer que la courbe de décharge du nano 300 reste 500 mV supérieure à celle du nano 150 ; ce résultat est attendu puisque le nano 150 contient davantage de $Mo^{V}$ que le nano 300. On ne remarque cependant pas de capacité spécifique supérieure pour le nano300 par rapport au nano150.

La capacité des nanocomposites est de 400 $mAh.g^{-1}$. Cette valeur est à comparer aux 180 $mAh.g^{-1}$ de $TiO_2$ et aux 350 $mAh.g^{-1}$ de $MoO_3$. Il est intéressant de calculer la part de chaque constituant dans cette capacité afin de mieux apprécier l'augmentation de capacité. Rappelons (§ 2.3) que les analyses élémentaires conduisaient sensiblement à la formulation $(TiO_2)_{0.29}MoO_3$ pour le nano 300, ce qui correspond à un rapport massiques de 14% de $TiO_2$

dans le matériau. Nous sommes alors à même de calculer la capacité théorique du nanocomposite, c'est-à-dire la capacité que l'on peut espérer et qui ne tient pas compte des effets de synergie.

$$C_{théorique} = C_{MoO_3} * \%_{massique\ en\ MoO_3} + C_{TiO_2} * \%_{massique\ en\ TiO_2}$$

$$= 350 * 0.86 + 180 * 0.14 = 326\ mAh.g^{-1}$$

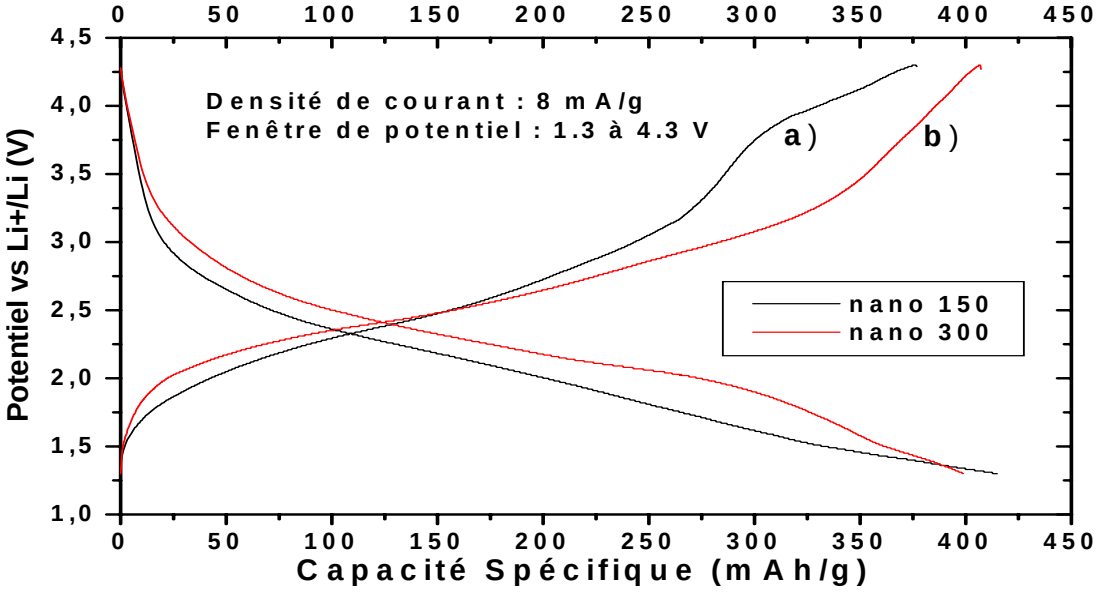



**Figure 4.20. :** Comparaison des chronopotentiogrammes du nano150 (a) et du nano300 (b) au 4$^{ème}$ cycle.

L'augmentation due à l'effet de synergie est d'environ 70 mAh/g soit plus de 20% par rapport à la capacité espérée. Il faut tenir compte de plusieurs phénomènes pour expliquer cet effet de synergie. Tout d'abord, dans le nanocomposite les oxygènes terminaux ont des charges partielles négatives qui attirent fortement les $Li^+$. Ce n'est pas le cas pour α-$MoO_3$ [70]. De plus, il faut également prendre en compte le caractère microporeux de la structure, lié à l'augmentation de l'espace inter-réticulaire. Cela permet d'avoir un maximum de surface disponible pour la réaction électrochimique.

En résumé, l'effet de synergie est dû à l'augmentation de l'espace inter-réticulaire entre les feuillets de $MoO_3$ qui induit une augmentation de surface spécifique ainsi qu'une meilleure diffusion des $Li^+$ entre les feuillets.

# 3. Conclusion

Nous avons démontré dans cette étude que des nanoparticules de $TiO_2$ peuvent être intercalées entre les feuillets de '$MoO_3$' via une méthode d'exfoliation/réassemblage. La structure lamellaire obtenue est ordonnée. Le matériau obtenu est microporeux et a une surface spécifique de 210 $m^2.g^{-1}$. L'étude électrochimique montre une augmentation de la capacité spécifique (400 $mAh.g^{-1}$ contre 350 $mAh.g^{-1}$ pour $MoO_3$). Le potentiel moyen du nano300 est supérieur à celui du nano150 car il contient plus de $Mo^{VI}$ comme l'a montré l'étude XANES.

**Références**


[1] Sanchez, C. ; Julian, B.; Belleville, P. ; Popall, M. ; *J. Mat. Chem.,* **2005**, *15*, 3559.
[2] Gomez-Romero, P. ; Sanchez, C. ; Functional Hybrid Materials, éd. Wiley-VCH, Germany, **2004**.
[3] Castelvetro, V. ; De Vita, C. *Adv. Coll. Inter. Sc.,* **2004**, *108*, 167.
[4] Adair, J. H. ; Li, T. ; Kido, T. ; Havey, K. ; Moon, J. ; Mecholsky, J. ; Morrone, A. ; Talham, D.R. ; Ludwig, M.H. ; Wang, L. *Mat. Sc. Eng., R: Reports*, **1998**, R23, 1.
[5] Gangopadhyay,R. ; De, A. *Chem. Mat.,* **2000**, *12*, 608.
[6] Akjouj, A. ; Sylla, B. ; Dobrzynski, L. *Ann. Phys.,* **1993**, *18*, 363.
[7] Soudan, P.; Pereira-Ramos, J.P.; Farcy, J.; Grégoire G.; Baffier,N. *Solid State Ionics,* **2000,** 135, 291.
[8] Leger, C.; Bach, S.; Soudan P.; Pereira-Ramos J.P.; *Solid State Ionics,* **2005**, 176, 1365
9 Choy, J.H. *Diffusion and Defect Data--Solid State Data, Pt. B: Solid State Phenomena*, **2006**, *1-6*, 111.
[10] Aisawa, S. ; Takahashi, S. ; Ogasawara, W. ; Umetsu, Y. ; Natira, E. *J. Solid State Chem.* **2001**, *162*, 52.
[11] Whilton, N.T. ; Vickers, P.J. ; Mann, S. *J. Mat. Chem.* **1997**, *7*, 1623.
[12] Khan, A. I. ; Lei, L. ; Norquist, A.J. ; O'Hare, D. *J. Chem. Soc.,Chem. Commun.* **2001**, 2342.
[13] Choy, J.H. ; Kwak, S.Y. ; Park, J.S. ; Jeong, Y.J. ; Portier, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1399.
[14] Choy, J.H. ; Kwak, S.Y. ; Jeong, Y.J ; Park, J.S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4042.
[15] Willett, R. ; Place, H. ; Middleton, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8639.
[16] Tamaki, H. ; Mitsumi, M. ; Nakamura, K. ; Matsumoto, N. ; Kida, S.; Okawa, H. ; Iijima, S. *Chem. Lett*. **1992**, 1975.
[17] Tamaki, H. ; Matsumoto, N. ; Kida, S. ; Koikawa, M. ; Achiwa, N. ; Hashimoto, Y. ; Okawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6974.
[18] Mathonière, C. ; Carling, S.G. ; Yusheng, D. ; Day, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun..* **1994**, 1551.
[19] Nuttall, C.J. ; Bellito, C. ; Day, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1513.
[20] Lira-Cantu, M. ; Gomez-Romero, P. *Recent Res. Dev. Phys. Chem*. **1997**, 1, 379.
[21] Lira-Cantu, M. ; Torres-Gomez, G. ; Gomez-Romero, P. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, *548*, 367.
[22] Wong, H.P. ; Dave, B.C. ; Leroux, F. ; Harreld, J. ; Dunn, B. ; Nazar, L.F. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1019.
[23] Dave, B.C. ; Bunn, B. ; Leroux, F. ; Nazar, L.F. ; Wong, H.P. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, *435*, 611.
[24] Harreld, J. ; Dunn, B. ; Nazar, L.F. *Int. J. Inorg. Mat.*, **1999**, *1*, 135.
[25] Goward, G.R. ; Leroux, F. ; Nazar, L.F. *Electrochim. Acta*, **1998**, *43*, 1307.
[26] Leroux, F. ; Koene, B.E. ; Nazar, L.F. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*, L181.
[27] Leroux, F. ; Goward, G.R. ; Power, W.P. ; Nazar, L.F. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, 3886.
[28] Lira-Cantu, M. ; Gomez-Romero, P. *J. Electrochem. Soc.,* **1999**, *146*, 2029.
[29] Kuwabata, S. ; Idzu, T. ; Martin, C.R. ; Yoneyama, H. *J. Electrochem. Soc.,* **1998**, *145*, 2707.
[30] Huguemin, F. ; Ticianelli, E.A. ; Torresi, R.M. *Electrochim. Acta,* **2002**, *47*, 3179.

[31] Kwon, C.W. ; Murugan, A.V. ; Campet, G. ; Portier, J. ; Kale, B.B. ; Vijaymohanan, K. ; Choy, J.H. *Electrochem.Com.*, **2002**, *4, 384.*
32 Sato, T. ; Masaki, K. ; Yoshioka, T. ; Okuwaki, A. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1993**, *58*, 315.
33 Sato, T. ; Yamamoto, Y. ; Fujishiro, Y. ; Uchida, S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 5089.
34 Uchida, S. ; Yamamoto, Y. ; Fujishiro, Y. ; Watanabe, A. ; Ito, O. ; Sato, T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, *93*, 3229.
[35] Kwak, S.Y. ; Jeong, Y.J. ; Park, J.S. *Solid State Ionics* **2002**, *151*, 229.
[36] Choy, J.H. ; Kwak, S.Y. ; Park, J.S. Eur. Pat. Appl. **2000**, 13 p. EP 987328.
[37] Choy, J.H. ; Park, J.S. ; Kwak, S.Y. ; Jeong, Y.J. ; Han, Y.S. ; *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2000**, *341*, 425.
[38] Choy, J.H. ; Jung, H. ; Han, Y.S. ; Yoon, J.B. ; Shul, Y.G. ; Kim, H.J. *Chem. Mat.* **2002**, *14*, 3823.
[39] Choy, J.H. ; Park, J.H. ; Yoon, J.B. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5991.
[40] Choy, J.H. ; Shin, Y.J. ; Demazeau, G. ; Hagenmuller, P. *J. Inclusion Phenomena* **1987**, *5*, 483.
41 Wang, L. ; Schindler, J. ; Kannewurf, C.R. ; Kanatzidis, M.G. *Mater. Chem.,* **1997**, *7*, 1277.
42 Scolan, E. ; Sanchez, C. *Chem. Mater.,* **1998**, *10,* 3217.
[43] Fiche diffraction sur poudre: J.CP.D.S. I.C.D.D. *n°21-1272.*
[44] Fiche diffraction sur poudre: J.CP.D.S. I.C.D.D. *n°65-2421.*
[45] Fiche diffraction sur poudre: J.CP.D.S. I.C.D.D. *n°37-1450.*
[46] Fiche diffraction sur poudre: J.CP.D.S. I.C.D.D. *n°37-1450.*
[47] Fiche diffraction sur poudre: J.CP.D.S. I.C.D.D. *n°37-1450.*
[48] Wang, L. ; Takada, K. ; Kajiyama, A. ; Onada, M. ; Michiue, Y. ; Zhang, L.; Watanabe, M. ; Sasaki, T. *Chem. Mater.,* **2003**, *15*, 4508.
[49] Paek, S.M. ; Jung, H. ; Park, M. ; Lee, J.K. ; Choy, J.H. *Chem. Mater.,* **2005**, *17*, 3492.
[50] Lerf, A. ; Lalik, E. ; Kolodziejski, W. ; Klinowski, J. *J. Phys. Chem.,* **1992**, *96*, 7389.
[51] Choy, J.H. ; Lee, H.C. ; Jung, H. ; Kim, H. ; Boo, H. *Chem. Mater.,* **2002**, *14*, 2486.
[52] Liu, Z. ; Hong, L.; Guo, B. *J. Pow. Sour.,* **2005**, *143*, 231.
[53]Classement de l'IUPAC (International Union Of Pure and Applied Chemistry) Sing, K.S.W. ; Everett, D.H. ; Haul, R.A.W. ; Moscou, L. ; Pierotti, R.A. ; Rouquerol, J. ; Siemieniewska, T. *Pure and Appl. Chem.,* **1985**, *57*, 603.
[54] Brunauer, S. ; Deming, L.S. ; Deming, W.E. ; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.,* **1940**, *62*, 1723.
[55] Lippens, B.C. ; de Boer, J.H. *J. Catal.,* **1965**, *4*, 319.
[56] Arrio, M.A. ; Scuiller, A. ; Sainctavit P. ; Cartier dit Moulin, Ch. ; Mallah, T. ; Verdaguer M. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6414.
[57] Choy, J.H. ; Yoon, J.B. ; Jung, H. ; Park, J.H. *J. Mater. Chem.,* **2003**, *13*, 557.
[58] Ressler, T. ; Timpe, O. ; Neisius, T. ; Find, J.; Mestl, G.; Dieterle, M.; Schlögl, R. *J. Catal.*, **2000**, *191*, 75.
[59] Ressler, T. ; Jentoft, R. E. Wienold, J. ; Gulnter, M. M.; Timpe, O. *J. Phys. Chem. B.,* **2000**, *104*, 6360.
[60] Julien, C. ; Nazri, G. A. *Solid State Ionics,* **1994**, *68*, 117.
[61] Peirrera-Ramos, J.P. ; Kumagai, N. ; Kumagai, N. *J. Pow. Sour.,* **1995**, *57*, 87.
[62] Monk, P.M.S. ; Mortimer, R.J. ; Rosseinsky, D.R. *Electrochromism* ; VCH : Germany, **1995**.

[63] Dahn, J. ; Jiang, J. ; Moshurchak, L. ; Buhrmester, C. ; Wang, R.L. *Electrochem. Soc. Interf.* **2005**, *14*, 27.
[64] Park, B. ; Kim, Y.J. ; Cho, J. *Lithium Batteries* **2004**, 410.
[65] Tsumara, T. ; Inagaki, M. *Sol. Stat. Ion.,* **1997**, *104*, 183.
[66] Martinez-de la Cruz, A. ; Juarez Ramirez, I. *J. Pow. Sour.,* **2004**, *133(2)*, 268-271.
[67] Bonino, F. ; Bicelli, L.P. ; Rivolta, B. ; Lazzari, M. ; Festorazzi, F. *Sol. Stat. Ion.,* **1985**, *17*, 21
[68] Senoh, T. ; Mukae, T. ; Miura, T. ; Kishi, T. *Denki Kagaku,* **1994,** *62*, 858
[69] Wilhelm, O. ; Pratsinis, S.E. ; de Chambrier, E. ; Crouzet, M. ; Exnar, I. *Adv. Mat.,* **2005**, *17*, 862.
[70] Schottner, G. *Chem. Mater.,* **2001**, *13*, 3422.

# Conclusion

# CONCLUSION GENERALE

Différents nanomatériaux ont été synthétisés et caractérisés dans cette étude,

1 - des nanoparticules de maghémite

2 - des nanohybrides de type organique-inorganique grâce à leur enrobage par des polymères conducteurs en passant par une étape de modification de surface (formation de particules core-shell).

3 - des nanohybrides de type inorganique-inorganique via l'intercalation de nanoparticule de $TiO_2$ entre les feuillets d'un matériau lamellaire : $\alpha$-$MoO_3$. Il a ici aussi fallu passer par une étape intermédiaire d'exfoliation du matériau lamellaire avant l'assemblage final du nanocomposite.

Chaque matériau a été caractérisé par les méthodes physico-chimiques classiques. Ils ont par la suite été étudiés électrochimiquement vis-à-vis de l'insertion du lithium et nous avons pu observer que leur taille et leur structure sont à l'origine d'une amélioration des propriétés.

Sur la base d'une revue bibliographique, nous avons présenté une catégorie originale de polymères que sont les polymères conducteurs. Nous avons donné un aperçu de leur principe de fonctionnement, de leur synthèse par voie chimique et de leurs multiples applications. Nous avons par la suite fait un état de l'art sur les nanohybrides formés à partir de ces polymères conducteurs et de nanoparticules inorganiques puis sur l'insertion du lithium dans les nanomatériaux.

Nous avons tout d'abord étudié les nanoparticules de maghémite qui montrent un comportement électrochimique différent de leur homologue microcristallin. Elles peuvent insérer réversiblement 1,3 lithium par motif $Fe_2O_3$ alors que l'insertion de 0,3 lithium dans le composé massif provoque une transition de phase irréversible qui bloque les désinsertions et insertions ultérieures. Pour le matériau nanocristallin, la transition de phase est moins marquée que pour l'homologue microcristallin du fait d'une expansion du paramètre de maille qui permet d'atténuer les diverses interactions induites pas l'insertion du lithium et par la réduction du $Fe^{III}$ en $Fe^{II}$.

L'étude des différents mécanismes intervenant lors de la réduction des nanoparticules de maghémite par spectroscopie d'impédance électrochimique a permis de différencier les mécanismes d'insertion en surface de ceux de cœur.

Nous avons par la suite encapsulé les nanoparticules de maghémite dans des polymères conducteurs afin de former une coque conductrice couvrant l'ensemble de la surface des nanoparticules. Cette coque conductrice a un double avantage : elle permet d'une part d'éviter l'agrégation des particules d'oxyde et augmente ainsi la surface d'accès aux ions lithium ; elle permet d'autre part d'assurer le transfert des électrons aux interfaces entre les différents grains. Cette double action, qui pourrait être étendue à d'autres matériaux d'électrode, accroît notablement les performances électrochimiques.

Pour assurer une enrobage de chaque nanoparticules, nous avons mis à profit la technique de modification de surface de surface des particules afin d'y privilégier la polymérisation. Nous avons en effet adsorbé l'initiateur de polymérisation en surface ou, quand cela était possible, greffé chimiquement un monomère polymérisable en surface des particules via les alkoxysilanes judicieusement choisis. La modification de surface et l'encapsulation ont été mises en évidence par zêtamétrie, infrarouge, MET, analyse thermique.

Une amélioration des propriétés électrochimiques a été observée et a directement été mise en relation avec la présence d'une fine couche de polymère conducteur en surface qui permet à la fois de séparer les nanoparticules et d'acheminer les électrons sur le maximum de surface. Il s'avère également que l'épaisseur de cette couche joue un rôle fondamental vis-à-vis des propriétés électrochimiques puisque nous avons montré que la polymérisation en solution du seul monomère greffé en surface conduit aux meilleurs résultats en termes de capacités.

Enfin nous avons intercalé des nanoparticules de $TiO_2$ entre les feuillets d'un matériau lamellaire : le $\alpha$-$MoO_3$ par une technique d'auto assemblage. Nous avons procédé dans un premier temps à une étape intermédiaire au cours de laquelle nous avons exfolié le matériau lamellaire. Le matériau composite et les matériaux de départ ont été étudiés par diffraction des rayons X, EXAFS, analyse thermique, MET et BET. La présence de nanoparticules entre les feuillets a ainsi pu être mise en évidence.

Une amélioration des propriétés électrochimiques a également été observée et a été mise en relation avec l'ouverture de la surface du matériau.

Outre la synthèse de nouveaux matériaux nanocomposites, un des buts de cette étude était de comprendre, d'un point de vue fondamental, l'origine de l'évolution de propriétés électrochimiques. Nous avons pu démontrer ici l'importance de l'augmentation de surface, qui est la porte d'entrée des électrons et des lithiums. La faible taille joue également un rôle important car elle diminue le parcours moyen du lithium lors de la diffusion. Notre étude a également porté sur des nanoparticules de 4 et 2 nm de diamètre. Les résultats obtenus n'ont pas été évoqués ici car ils sont identiques à ceux observés dans le cas des nanoparticules de 8 nm de diamètre. Pour améliorer ces résultats, il faudrait synthétiser et étudier des nanoparticules de taille plus élevée afin de trouver la longueur de corrélation de la particule au-delà de laquelle les propriétés du matériau massif dominent à nouveau.

Une étude plus poussée des nanohybrides $Fe_2O_3$ / polymères conducteurs pourrait être menée aussi bien sur la partie synthèse afin de mieux gérer encore la formation de ces nanohybrides, que sur la partie caractérisation électrochimique où des études d'impédance permettraient certainement de mieux comprendre les phénomènes de synergie observés lors des charges-décharges des matériaux. La spectroscopie Mossbaüer pourrait par exemple permettre de suivre l'évolution de la réduction du $Fe^{III}$ en $Fe^{II}$.

Les matériaux étudiés peuvent avoir des applications dans des dispositifs faibles puissances du fait de leur potentiel moyen inférieur à celui des matériaux utilisés dans les batteries au lithium communément utilisées. Mais là n'était pas notre but. Nous avons voulu porter nos efforts sur l'aspect plus fondamental afin de mieux comprendre le fonctionnement des nanoparticles elles-mêmes et des nanohybrides.

# Annexes

# Annexe 1

## DOSAGE DU FER DANS LES FERROFLUIDES

Le fer dans cette étude a été dosé par analyse chimique suivant 2 étapes :

1) Dosage de la teneur en fer totale :

Les nanoparticules d'oxyde de fer sont détruites dans de l'acide chlorhydrique concentré.

Les cations ferriques sont ensuite réduits par addition de chlorure stanneux ($SnCl_2$) en excès.

$$2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Cet excès, qui pourrait interférer avec le dosage du fer, est éliminé par oxydation au chlorure mercurique ($HgCl_2$).

$$Sn^{2+} + 2\ HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + Sn^{4+} + 2\ Cl^-$$

Les cations ferriques sont dosés par du dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$.

$$6\ Fe_{2+} + Cr_20_7^{2-} + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$$

Le point d'équivalence est repéré par ajout d'un indicateur coloré : l'acide diphénylaminosulfonique ($C_{12}H_{20}NNaO_3S$).

2) Dosage de la teneur en $Fe^{II}$.

Dans le cas où l'étape d'oxydation de la magnétite en maghémite n'est pas totale, il peut rester des cations ferriques. Ces cations sont dosés en utilisant le protocole précédent en éliminant l'étape de réduction par $SnCl_2$.

Les résultats de ce dosage montrent que la maghémite est pratiquement totalement oxydée car les rapport $[Fe^{II}]/[Fe_{total}] \approx 0.05\%$.

Une méthode de dosage spectrophotométrique peut également être utilisée. Les sols de maghémite ont un palier d'absorption à 480 nm, on peut alors utiliser la loi de Beer Lambert. Cette technique a l'avantage d'être non destructive.

## Annexe 2

Le ketjenblack a été cyclé dans les mêmes conditions que pour les autres tests électrochimiques : 8 mA/g entre 1,3 et 4,3 V vs $Li^+/Li$. Son chronopotentiogramme est représenté en Figure 1.

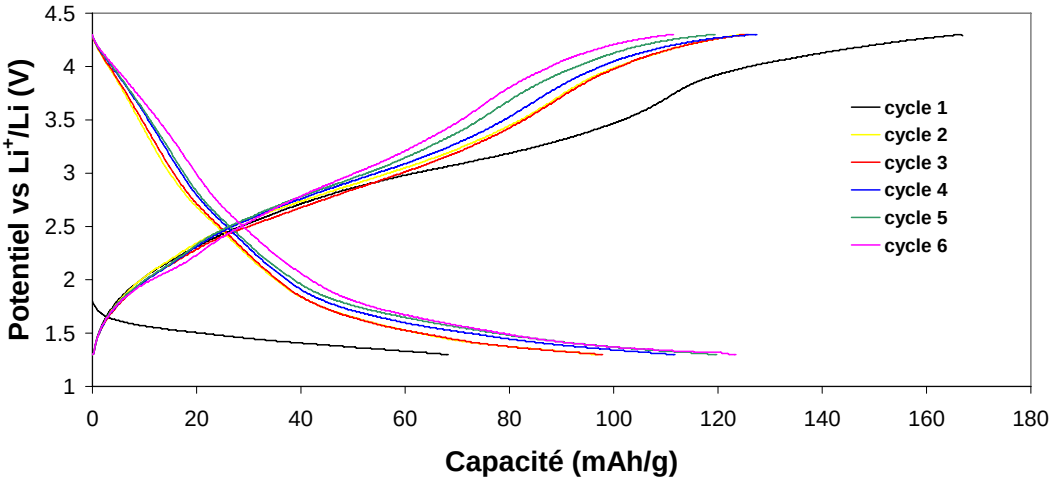



**Figure 1 :** Chronopotentiogramme intensiostatique du Kejenblack 8mA/g.

La capacité spécifique du noir de carbone est de l'ordre de 120 mAh/g au 6ème cycle et on peut observer que la majeure partie de l'insertion se fait en dessous de 2 V vs $Li^+/Li$. Ca contribution dans les capacités mesurées pour les diverses électrodes composites est donc de 30 mAh/g.

Le Ketjenblack a une importante surface spécifique qui a été estimée par BET à 1326 m²/g. Cette importante surface spécifique est du à un matériau finement divisé dans lequel il y a présence de micropores.

Nous pouvons observer sur la une phto MET du ketjenblack. Ce matériau est très fin et présente une structure dentelée.

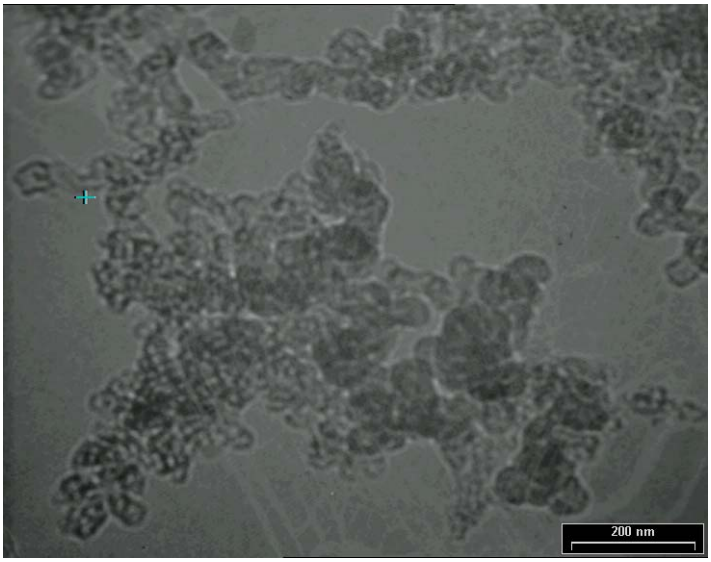



**Figure 2 :** cliché MET du Ketjenblack.

## Annexe 3

## GRANULOMETRIE LASER

La granulométrie laser est une technique basée sur la diffraction de la lumière. Elle s'appuie sur la théorie de Fraunhofer qui utilise les hypothèses suivantes:

- On considère des particules sphériques non poreuses et non opaques
- Ces particules ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde
- Les particules sont animées d'un mouvement aléatoire
- Les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelque soit leur taille

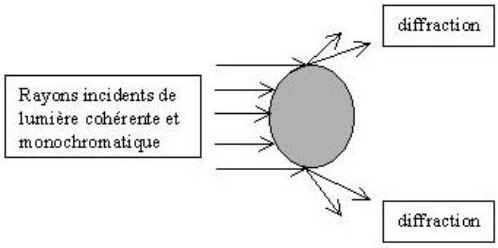



**Figure 2 :** Diffraction de la lumière par une particule.

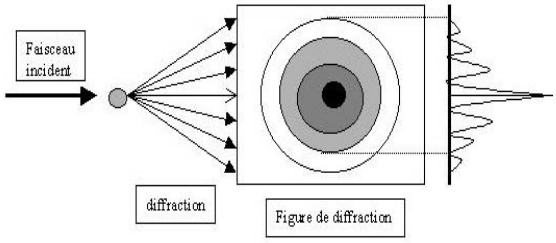



**Figure 1** : Principe de la théorie de Fraunhofer.

Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction. Selon Fraunhofer (Figure 1 et Figure 2), l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est grosse, plus elle dévie de lumière, et plus l'angle de déviation par rapport de propagation sera faible.

La théorie ci-dessus est cependant limitée, elle ne s'applique qu'à des particules de taille supérieure à la longueur d'onde. Dans le cas où le diamètre des particules est inférieur à la longueur d'onde, la théorie de Fraunhofer cesse d'être valable et on utilise la théorie de Mie; qui se base pour sa part sur les approximations de Rayleigh. Dans le cadre de cette théorie, on suppose que le faisceau laser est non seulement diffracté par les particules, mais qu'il est également réfléchi et diffusé comme illustré en Figure 3. La lumière va se propager jusqu'à ce qu'il y ait une variation dans l'indice de réfraction du milieu de propagation. Cette variation d'indice va créer une réfraction du faisceau monochromatique, le laser arrivera sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations de sa direction de propagation. Par conséquent, la théorie de

Mie nécessite une connaissance des propriétés optiques des particules et du milieu de dispersion.

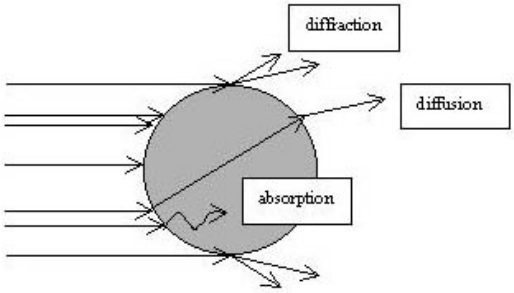



**Figure 3 :** Diffraction et diffusion de la lumière par une particule.

**Annexe** 4

# 1) Chronopotentiogrammes des échantillons de maghémite modifiée en surface

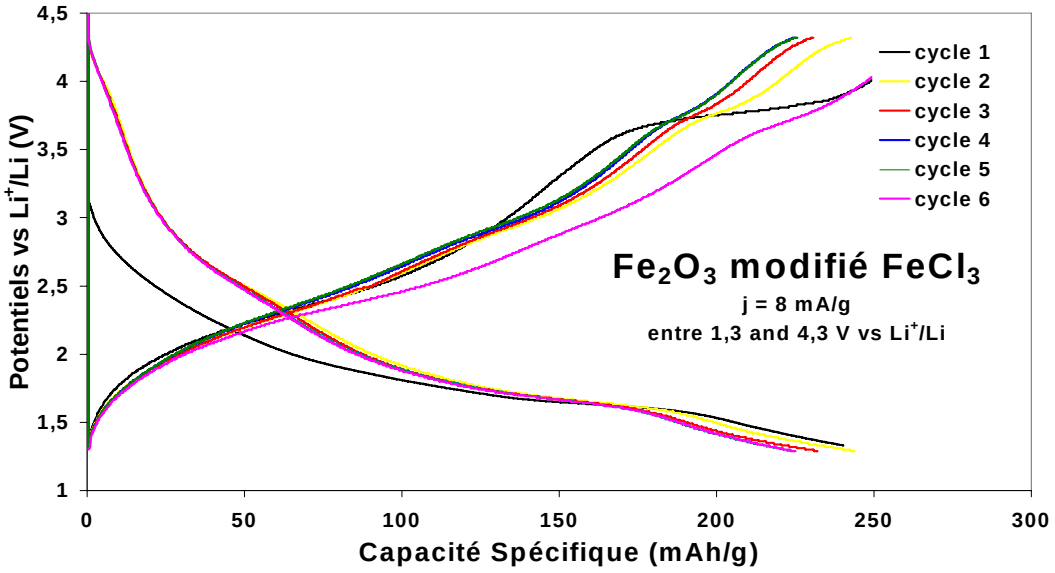



**Figure 3 :** Chronopotentiogramme intensiostatique de la maghémite modifiée $FeCl_3$.

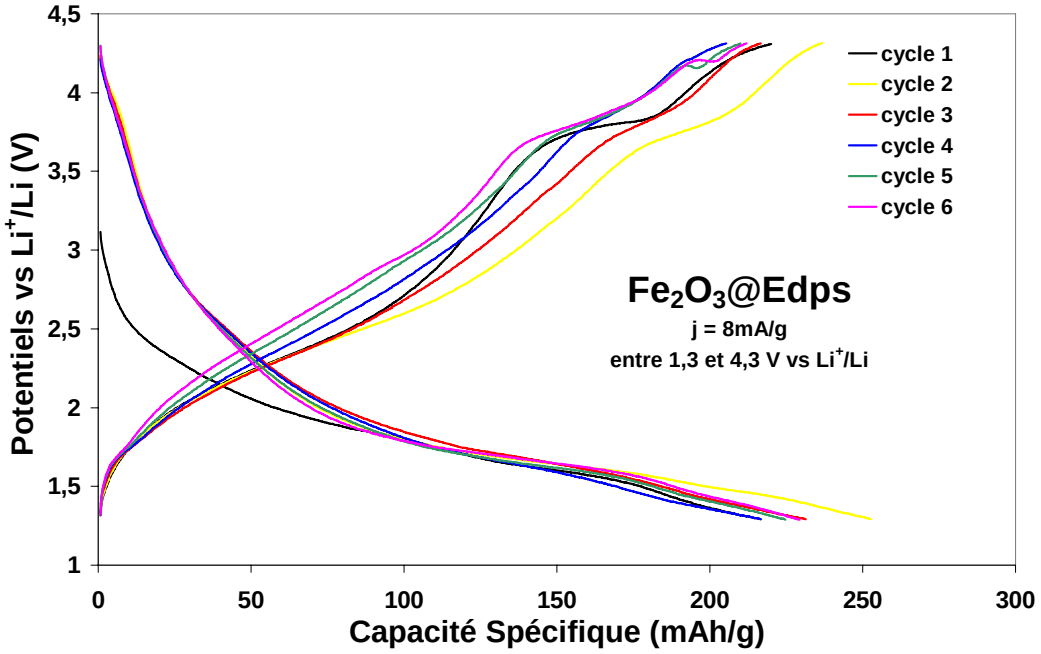



**Figure 4 :** Chronopotentiogramme intensiostatique de γ-Fe2O3@γ-Edps.

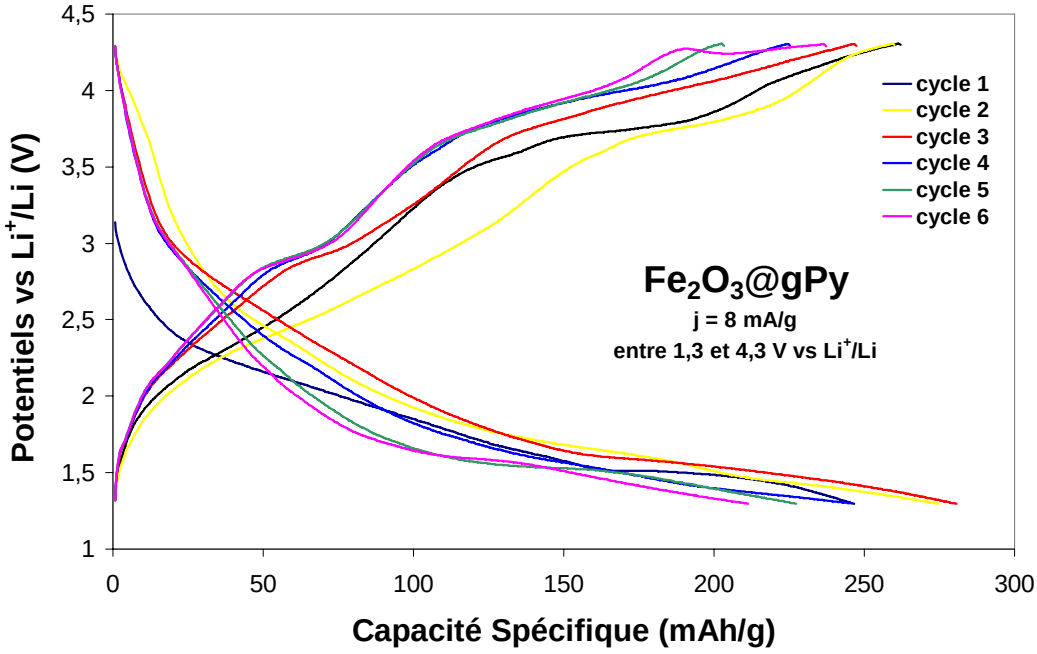



**Figure 5 :** Chronopotentiogramme intensiostatique de γ-Fe2O3@γ-Py.

## 2) Chronopotentiogrammes des échantillons de nanohybrides à base de PEDOT

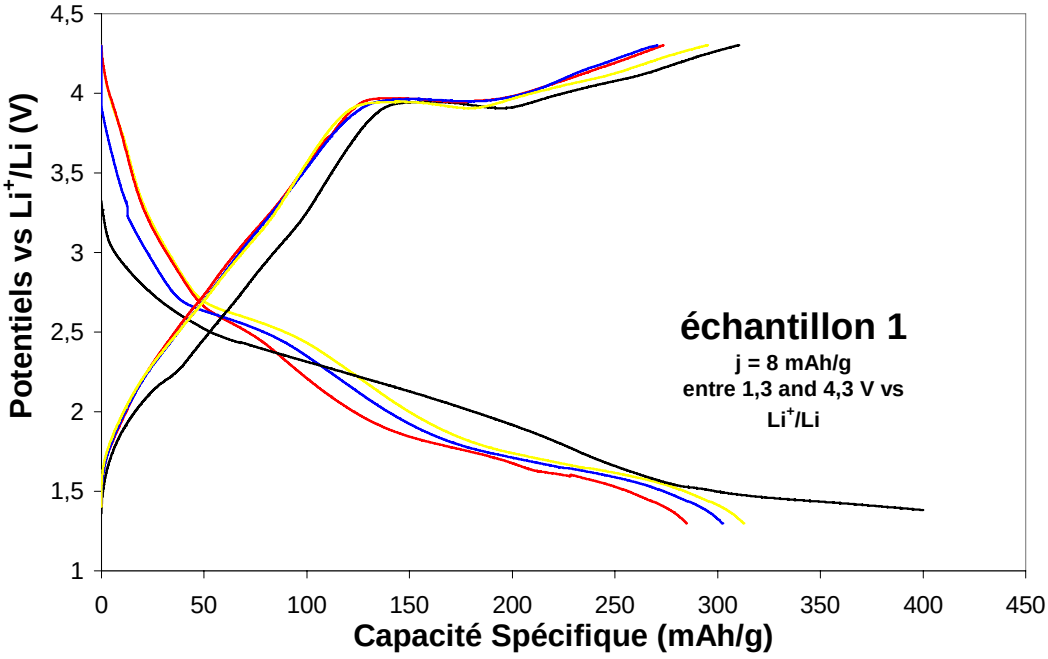



**Figure 6 :** Chronopotentiogramme intensiostatique de $[Fe_2O_3]_{0,9}[PEDOT]_{0,1}$.

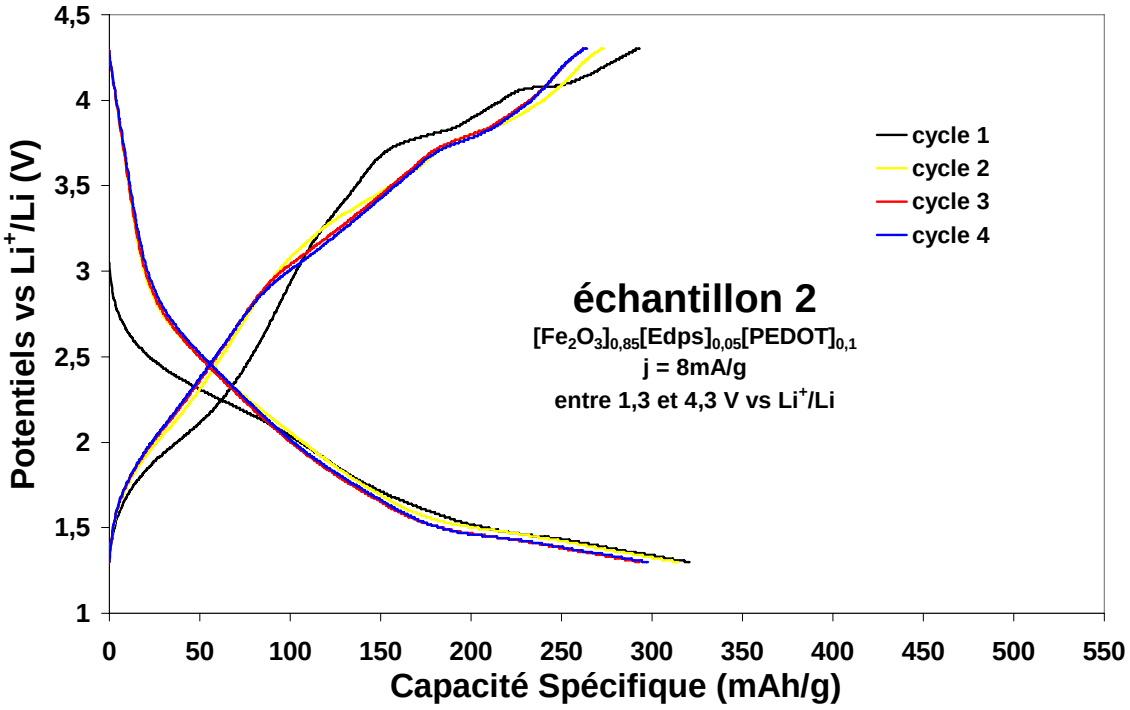



**Figure 5 :** Chronopotentiogramme intensiostatique de $[Fe_2O_3]_{0,85}[Edps]_{0,05}[PEDOT]_{0,1}$.

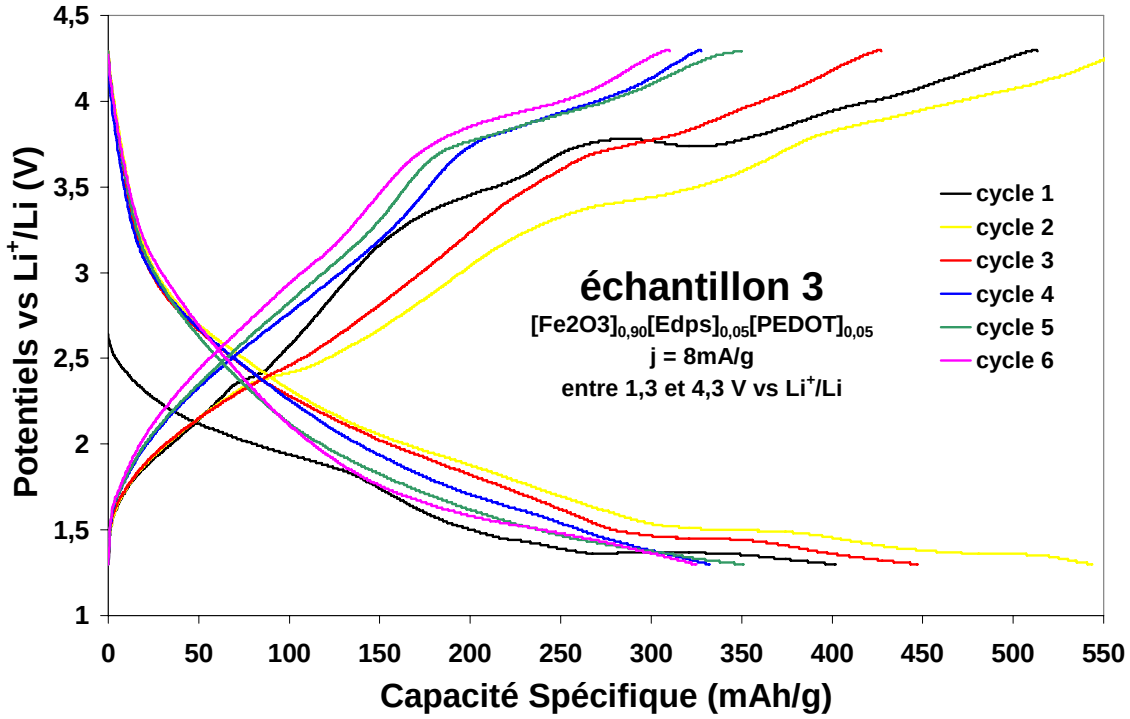



**Figure 6 :** Chronopotentiogramme intensiostatique de $[Fe_2O_3]_{0,90}[Edps]_{0,05}[PEDOT]_{0,05}$.

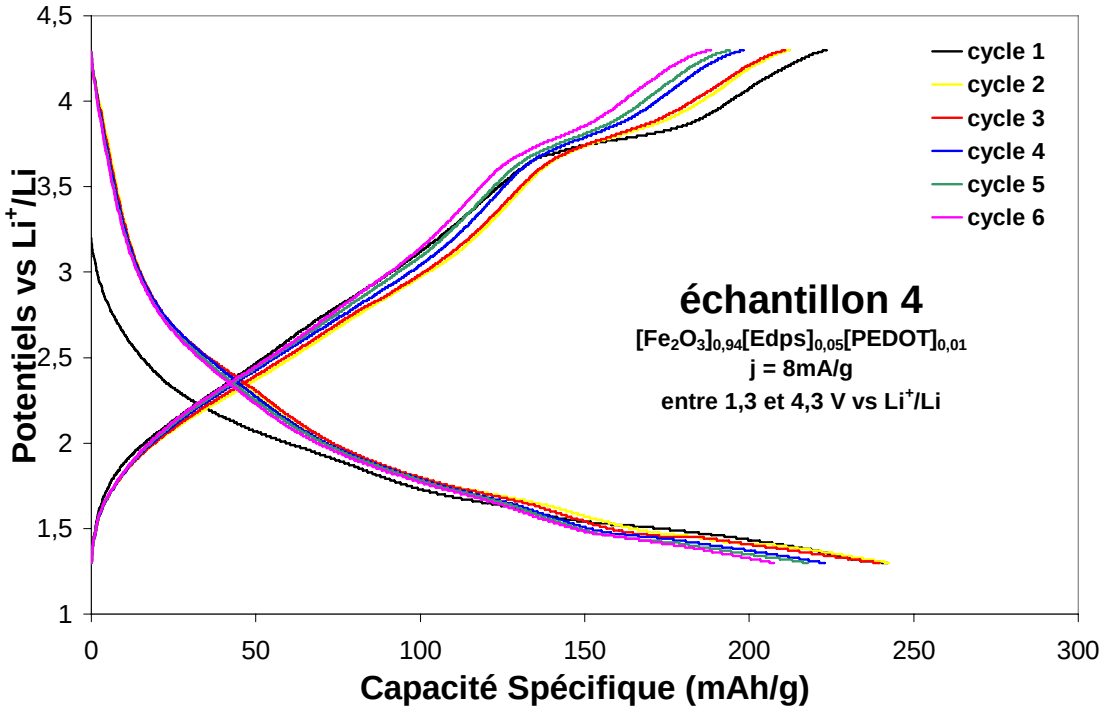



**Figure 7 :** Chronopotentiogramme intensiostatique de $[Fe_2O_3]_{0,94}[Edps]_{0,05}[PEDOT]_{0,01}$.

## 3) Chronopotentiogrammes des échantillons de nanohybrides à base de polypyrrole

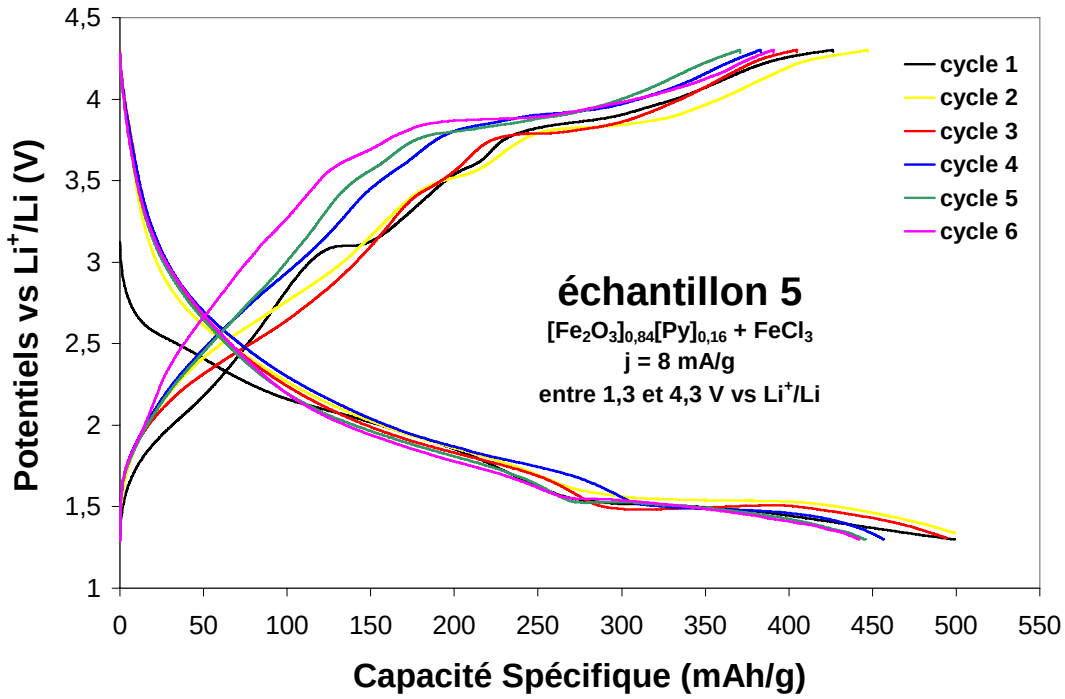



**Figure 8 :** Chronopotentiogramme intensiostatique de $[Fe_2O_3]_{0,84}[Py]_{0,16}$ avec ajout de $FeCl_3$.

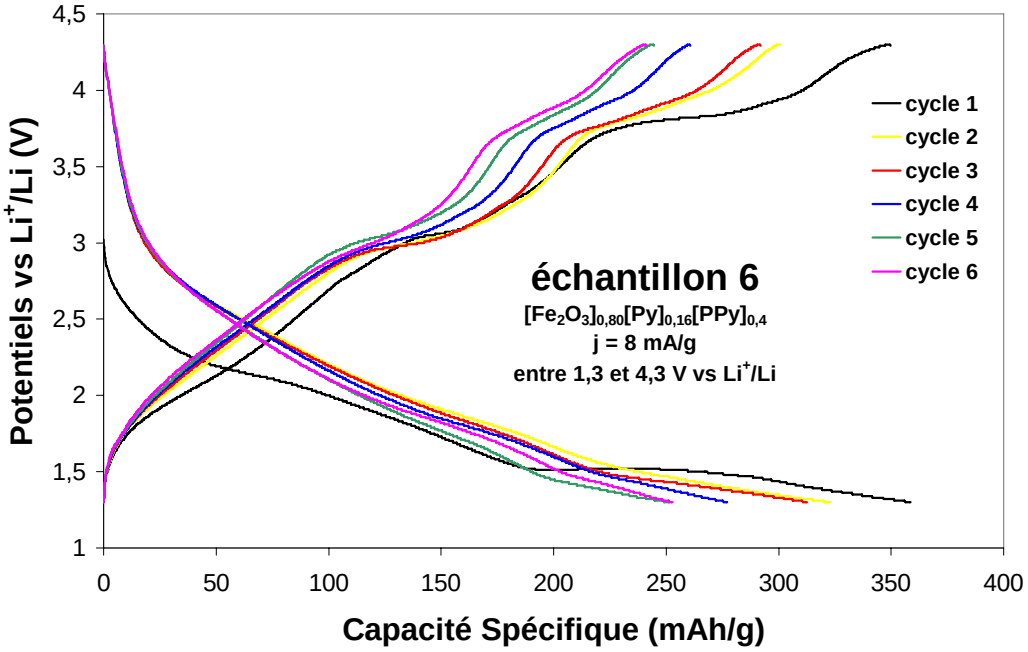



**Figure 9 :** Chronopotentiogramme intensiostatique de $[Fe_2O_3]_{0,84}[Py]_{0,16}[PPy]_{00,04}$

# Liste des figures et tableaux

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

Chapitre I : Etat de l'art ..... 4

1. Les polymères conducteurs ..... 4

Figure 1.1. : Structures des polymères conducteurs intrinsèques les plus utilisés..... .....6
Figure 1.2. : Evolution de la conductivité électrique de polymères conjugués sous dopage .....7

3. Insertion du lithium dans les nanomatériaux..... 16

Figure 1.3. : Différentes structures pouvant être qualifiées de nanohybrides .....11

Tableau 1.1. : Nanohybrides inorganiques/organiques à base de polymères conducteurs obtenus par voie chimique .....13

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de maghémite ..... 31

1. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de maghémite $\gamma$-$Fe_2O_3$ ..... 31

Figure 2.1. : Ferrofluide recouvrant un barreau aimanté. On peut voir l'intensité du champ magnétique au bord (pics) et un gradient au centre.....31
Figure 2.2. : Différence de comportement entre une suspension de nanoparticules de maghémite stabilisées (à gauche) et la même suspension une fois déstabilisée .....31
Figure 2.3. : Minerai de magnétite.....34
Figure 2.4. : Minerai de maghémite.....35
Figure 2.5. : Représentation schématique du protocole de synthèse du ferrofluide de maghémite .....37
Figure 2.6. : Représentation schématique du montage optique.....40
Figure 2.7. : Histogramme a) en nombre, b) en nombre, volume et intensité de nanoparticules de $\gamma$-$Fe_2O_3$ .41
Figure 2.8. : Cliché TEM de nanoparticules de maghémite.....43
Figure 2.9. : Distribution des diamètres des nanoparticules de $\gamma$-$Fe_2O_3$ obtenue par MET, loi log-normale ayant pour diamètre le plus probable 7,9 nm et écart type $\sigma$ = 0,23 .....44
Figure 2.10. : Distribution du diamètre des agrégats de nanoparticules de maghémite .....45
Figure 2.11. : Cliché de $\gamma$-Fe2O3 obtenu après précipitation et redispersion en milieu aqueux .....46
Figure 2.12. : Représentation schématique a) de la demi-maille spinelle inverse de la maghémite et b) de quelques octaèdres et tétraèdres occupés dans la structure de la maghémite.....48
Figure 2.13. : Diffractogramme de la maghémite .....48
Figure 2.14. : Spectre général de la maghémite .....50
Figure 2.15. : Zoom sur les pics Fe2p du spectre de la maghémite avec la désommation en différentes contributions .....52
Figure 2.16. : Pic photoélectron 1s de l'oxygène.....53
Figure 2.17. : Diffractogrammes de RX de la maghémite traitée à différentes températures .....54
Figure 2.18. : Courbe ATG des nanoparticules de maghémite. Chauffage à l'air à raison de 2 °C/min.....54
Figure 2.19. : Spectres DRIFT de la maghémite a) général, de 4000 à 400 $cm^{-1}$ et b) de 1000 à 400 $cm^{-1}$ ...56
Figure 2.20. : Représentation schématique de la variation du potentiel électrique et de la concentration ionique en fonction de la distance par rapport à la surface de la nanoparticule suivant le modèle de Gouy-Chapman.....59
Figure 2.21. : Variation du potentiel zêta des nanoparticules de maghémite en fonction du pH .....61

2. Caractérisation électrochimique des nanoparticules de maghémite..... 63

Figure 2.22. : Représentation d'une demi-maille de la structure type spinelle de paramètre a. Seulement la moitié de cette demi-maille a été remplie .....63
Figure 2.23. : Représentation du chemin de diffusion entre les sites 8a et 16c dans la structure spinelle .....63
Figure 2.24 : Chronopotentiogramme de la maghémite cyclée à 8 mA/g.....66
Figure 2.25. : Evolution du potentiel en fonction de la quantité de lithium inséré dans de la maghémite microcristalline lors de la première étape de réduction à 4 mV/h, reproduction41.....67
Figure 2.26. : Evolution du potentiel en fonction du nombre de Li insérés en mode PITT .....69

Figure 2.27. : Diffractogrammes des électrodes de travail obtenus à différents potentiels de repos : a) non réduite, b) réduite à 1,6 V vs $Li^+$/Li, c) réduite à 1,3 V vs $Li^+$/Li et d) oxydée à 4,3 V vs $Li^+$/Li .....70
Figure 2.28 : Agrandissement de la raie (311) des diffractogrammes a) de la maghémite non lithiée et c) de la maghémite réduite à 1,3 V vs $Li^+$/Li .....72
Figure 2.29. : Spectres Mössbauer à 293 K d'une pastille de γ-$Fe_2O_3$ brute, puis maintenue à différents potentiels après trois cyclages consécutifs.....73

3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ..... 75

Figure 2.30. : Schéma de bande différenciant le processus d'insertion en surface (processus électrochimique 1) et en cœur (processus électrochimique 2) dans un matériau nanocristallin50 .....75
Figure 2.31. : Principe de la SIE .....78
Figure 2.32. : Domaine de linéarité de la courbe courant-tension .....78
Figure 2.33. : Représentation de l'impédance sur les diagrammes de Bode.....79
Figure 2.34. : Représentation de l'impédance dans le plan de Nyquist .....80
Figure 2.35. : Double couche à la surface d'une électrode .....82
Figure 2.36. : Représentation d'un demi-cercle capacitif (-) et de celui obtenu avec la CPE (--) dans le plan de Nyquist .....86
Figure 2.37. : a) circuit équivalent de Randles dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie. b) Courbe d'impédance correspondant au circuit de Randles.....86
Figure 2.38. : Courbes chronopotentiométriques des 5 premiers cycles de la maghémite. Les nombres entre parenthèses localisent les potentiels d'équilibre autour desquels les mesures de SIE ont été réalisées .87
Figure 2.39. : Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents potentiels en circuit ouvert. .....87
Figure 2.40. : Zoom sur les courbes d'impédance dans la partie des hauts potentiels en circuit ouvert.....88
Figure 2.41. : Zoom sur les courbes d'impédance dans la partie des bas potentiels en circuit ouvert.....88
Figure 2.42. : Circuit équivalent utilisé pour simuler la zone hautes fréquences.....89
Figure 2.43. : Zoom sur la boucle de transfert de charge des courbes d'impédance. * courbes simulées avec l'équation (16) .....90
Figure 2.44. : Evolution de la capacité de la CPE en fonction du potentiel en circuit ouvert.....91
Figure 2.45. : Evolution de la résistance de transfert de charge en fonction du potentiel en circuit ouvert....91
Figure 2.46. : Ligne de transmission.....92
Figure 2.47. : Forme de la courbe d'impédance de diffusion de l'éq. (29) pour différentes valeurs de n.....94
Figure 2.48. : Circuit équivalent à la cellule électrochimique .....95
Figure 2.49. : Comparaison entre courbe d'impédance simulée et expérimentale pour le potentiel de repos de 1,9 V vs. Li/Li .....96
Figure 2.50. : Evolution du paramètre correctif α en fonction du potentiel en circuit ouvert.....96
Figure 2.51. : Evolution du paramètre correctif en fonction du potentiel en circuit ouvert.....97
Figure 2.52. : Evolution de l'impédance de Warburg Rw en fonction du potentiel en circuit ouvert....97
Figure 2.53. : Evolution de la pulsation de diffusion ωd en fonction du potentiel en circuit ouvert.....98
Figure 2.54. : Schématisation de la distribution des FeII et des FeIII dans une nanoparticule au cours de la réduction. Le nanocristallin est, en quelque sorte, assimilé à un système type 'cœur-écorce' ou clairement 'surface' et 'cœur' sont différenciées.....100
Figure 2.55. : Illustration du processus d'insertion des Li+ à l'intérieur d'un agrégat de nanoparticules de maghémite. a) Insertion en surface et b) Insertion dans le cœur du matériau .....104
Figure 2.56. : Evolution du coefficient de diffusion des Li+ en fonction du potentiel en circuit ouvert .....104

Tableau 2.1. : Diamètres moyens de nanoparticules de γ-Fe2O3 dispersées en milieu acide calculés par PCS. Le Δd correspond à la largeur à mi-hauteur.....42
Tableau 2.2 : Valeurs médianes du diamètre avec leurs écarts type de la distribution log-normale des agrégats de nanoparticules de γ-$Fe_2O_3$.....46
Tableau 2.3. : Pics relevés sur le spectre général de la maghémite avec leurs énergies de liaison et leurs pourcentages atomiques respectifs.....51
Tableau 2.4. : Energies de liaison des pics photoélectron Fe2p1/2, Fe2p3/2 ainsi que de leurs satellites et de Fe3p en fonction de leur degré d'oxydation du fer et de la nature chimique du composé. Valeurs corrigées pour C1s = 284,6 eV .....52
Tableau 2. 5 : Paramètres de maille (a) et volumes de la maille avec leurs augmentations relatives (%) de la maghémite pour différents états de réduction .....71

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanohybrides de type 'cœur-écorce' à base de nanoparticules de maghémite et de polymères conducteurs. ..... 110

1. Généralités..... 110

Figure 3.1. : Nanohybride obtenu par imprégnation d'une poudre de maghémite par du pyrrole et polymérisation .....111
Figure 3.2. : Description schématique en coupe des hydroxyles présents à l'interface eau/oxyde métallique. L'ensemble des couches d'eau physisorbée constitue la couche d'eau structurée de Stern.. .....112
Figure 3.3. : Nanohybrides obtenus a) par la voie physisorption et b) par chimisorption .....112
Figure 3.4. : Principaux agents de couplage autres que les organosilanes.....113
Figure 3.5. : Mécanisme de couplage des organosilanes .....113
Figure 3.6. : Réactions mises en jeu lors du greffage des alkoxysilanes sur la surface des oxydes.....114
Figure 3.7. : Schéma réactionnel montrant la modification chimique de particules d'oxydes par réaction du γ-aminopropyltriéthoxysilane (APS) en milieu aqueux : a) hydrolyse en solution, b) autocondensation en solution et c) greffage de surface .....115
Figure 3.8. : Réactions de condensation forcée entre une molécule de γ-aminopropyltriéthoxysilane (APS) et la surface d'un oxyde métallique .....115
Figure 3.9. : Représentation schématique en coupe de la surface d'un oxyde métallique après modification chimique par un organosilane de formule (CH3O)3SiCH2CH2CH2Y. Dans le cas de l'oxyde de fer, la présence des liaisons Fe-O-Si demeure hypothétique et l'efficacité du greffage est plus volontiers attribuée au réseau de liaisons Si-O-Si qui recouvre la surface et « emprisonne » la particule .....116
Figure 3.10. : Représentation a) du γ-amino propyl trimétoxysilane et b) du γ-éthylène diamino propyl triméthoxysilane .....117
Figure 3.11. : Représentation du N-(3-(triméthoxysilyl)-propyl)pyrrole…….....……

2. Synthèse et caractérisations physico-chimiques de la modification de surface ..... 119

Figure 3.12. : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les nanoparticules de maghémite non modifiées et modifiées par FeCl3 .....119
Figure 3.13. : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les nanoparticules de maghémite non modifiées, modifiées par γ-EDPS et modifiées par le γ-Py .....121
Figure 3.14. : Spectres infrarouges en réflexion diffuse de la maghémite non modifiée, modifiée γ-EDPS et modifiée γ-Py.....123
Figure 3.15. : Thermogramme de la maghémite modifiée par γ-EDPS. La perte de masse Δm est rapportée à la perte de masse totale ΔmT .....124
Figure 3.16. : Thermogramme de la maghémite modifiée γ-Py. La perte de masse Δm est rapportée à la perte de masse totale ΔmT.....125
Figure 3.17. : Distribution lognormal des diamètres hydrodynamiques pondérés en nombre de la maghémite modifiée γ-EDPS.....126

3. Synthèse et caractérisation physico chimique des nanohybrides ..... 127

Figure 3.18. : Spectres par Infra Rouge à transformée de Fourrier en réflexion diffuse (DRIFT) du PEDOT, des nanoparticules de maghémite modifiées par adsorption de $FeCl_3$ et du nanohybride maghémite modifié $FeCl_3$ PEDOT .....128
Figure 3.19. : Thermogramme de l'échantillon 1 comparé à celui de la maghémite .....129
Figure 3.20. : Clichés MET des nanoparticules de maghémite.....130
Figure 3.21. : Clichés MET des nanoparticules de maghémite modifiées FeCl3 enrobées dans du PEDOT .130
Figure 3.22. : Spectres infrarouge en réflexion diffuse du PEDOT, des nanoparticules de maghémite modifiées γ-EDPS et des nanohybrides 2 et 3 $Fe_2O_3$@EDPS@PEDOT .....131
Figure 3. 23 : Thermogramme de la maghémite modifiée γ-EDPS et des échantillons 2, 3 et 4 .....132
Figure 3.24. : Clichés MET de l'échantillon 2 : γ-$Fe_2O_3$@ γ-EDPS PEDOT (6,4%) .....133
Figure 3.25. : Spectres infrarouge en réflexion diffuse du polypyrrole, des nanoparticules modifiées γ-Py avec ajout de $FeCl_3$ (échantillon 5) et des échantillons 6 et 7 de $Fe_2O_3$@γ-Py@Ppy .....134
Figure 3.26. : Thermogrammes des échantillons 5, 6 et 7 .....135
Figure 3.27. : Cliché MET de l'échantillon 5 : γ-$Fe_2O_3$@γ-Py avec ajout de $FeCl_3$.....136
Figure 3.28. : Cliché de MET de l'échantillon 6 : γ-$Fe_2O_3$@γ-Py avec Ppy (4%).....137

Figure 3.29. : Chronopotentiogramme intensiostatique (8 mA/g) de la maghémite .....138
Figure 3.30. : Chronopotentiogramme intensiostatique (8 mA/g) du PEDOT.....139
Figure 3.31. : Chronopotentiogramme intensiostatique (8 mA/g) du polypyrrole.....140
Figure 3.32. : Comparaison des dernières courbes de réduction oxydation des nanohybrides à base de PEDOT .....144
Figure 3.33. : Comparaison des dernières courbes de réduction oxydation des nanohybrides à base de PPy 146

Tableau 3.1. : Conditions de synthèse.....127
Tableau 3.2. : Récapitulatif des capacités spécifiques en réduction et oxydation pour le premier et la sixième cycle et des réversibilités au dernier cycle pour les différents nanohybrides .....142

Chapitre IV : Synthèse de nanocomposites à base d'oxydes lamellaires..... 151

2. Caractérisations des différentes espèces nanocomposites 'MoO$_3$-TiO$_2$' ..... 156

Figure 4.1. : Diffractogramme indexé des nanoparticules de TiO$_2$. * raies du porte échantillon en aluminium.....156
Figure 4.2. : Diffractogramme du MoO$_3$ commercial.....157
Figure 4.3. : Représentation en perspective de la structure de MoO$_3$ .....157
Figure 4.4. : Diffractogramme du bronze Li$_x$MoO$_3$ indexé dans une maille orthorhombique. Les raies indexées * appartiennent à la phase Li$_{0,6}$MoO$_3$.....158
Figure 4.5. : Diffractogramme du 'MoO$_3$' exfolié.....159
Figure 4.6. : Représentation schématique du processus d'exfoliation et de floculation .....160
Figure 4.7. : Diffractogrammes des nanohybrides obtenus à température ambiante : (a) nanoTA, (b) après traitement thermique à 150°C : nano150 et (c) après calcination à 300°C : nano300.....161
Figure 4.8. : a) et b) clichés MET du nanohybride obtenu après calcination à 300 °C.....164
Figure 4.9. : Photo M.E.T. Haute Résolution du nanocomposite obtenu après calcination à 300 °C.....164
Figure 4.10. : Courbes (a) d'ATG et (b) d'ATD du matériau nanocomposite nanoTA.....165
Figure 4.11. : Isothermes d'adsorption désorption N2 (a) du MoO3 floculé, (b) du nano150 et (c) du nano300 .....167
Figure 4.12. : Distribution de la taille des pores (a) dans le nano150 et (b) dans le nano300.....168
Figure 4.13. : Représentation schématique de la diffusion .....169
Figure 4.14. : Spectre d'absorption (seuil K du nickel) pour le solide moléculaire CsNi[Cr(CN)$_6$]$_{54}$. .....169
Figure 4.15. : Spectres XANES au seuil K-Mo (a) du MoO$_2$, (b) du MoO$_3$, (c) du Li$_x$MoO$_3$, (d) du MoO$_3$ floculé, (e) du nanoTA, (f) du nano150 et (g) du nano300 .....171
Figure 4.16. : Chronopotentiogramme intensiostatique du α-MoO$_3$ pristine .....173
Figure 4.17. : Chronopotentiogramme intensiostatique du 'MoO$_3$' exfolié puis réassemblé .....174
Figure 4.18. : Comparaisons des courbes chronopotentiométriques de a) MoO$_3$ et b) 'MoO$_3$' exfolié puis réassemblé (4 ème cycle .....175
Figure 4.19. : Chronopotentiogramme intensiostatique des nanoparticules de TiO$_2$ .....176
Figure 4.20. : Chronopotentiogramme intensiostatique du nanocomposite nano 150 .....177
Figure 4.21. : Chronopotentiogramme intensiostatique du nanocomposite nano 300 .....178
Figure 4.22. : Comparaison des chronopotentiogrammes du nano150 (a) et du nano300 (b) au 4ème cycle.179
Tableau 4.1. : Distances inter réticulaires observées avant et après intercalation des nanoparticules de TiO$_2$ entre les feuillets de MoO$_3$ .....163
Tableau 4.2. : Paramètres obtenus à partir des mesures d'adsorption-désorption de N2 .....167

Annexe 1 .....191
Annexe 2.....192
Figure 1 : Chronopotentiogramme intensiostatique du Kejenblack 8mA/g.....192
Figure 2 : cliché MET du Ketjenblack.....193

Annexe 3 .....194
Figure 1 : Diffraction de la lumière par une particule.....194
Figure 2 : Principe de la théorie de Fraunhofer…….....……
Figure 3 : Diffraction et diffusion de la lumière par une particule.....195

Annexe 4.....….....……

Figure 1 : Chronopotentiogramme intensiostatique de la maghémite modifiée $FeCl_3$….....196
Figure 2 : Chronopotentiogramme intensiostatique de γ-$Fe_2O_3$@γ-Edps.....196
Figure 3 : Chronopotentiogramme intensiostatique de γ-$Fe_2O_3$@γ-Py.....197
Figure 4 : Chronopotentiogramme intensiostatique de [γ-$Fe_2O_3$]0,9[PEDOT]0,1.....197
Figure 5 : Chronopotentiogramme intensiostatique de [Fe2O3]0,85[Edps]0,05[PEDOT]0,1.....198
Figure 6 : Chronopotentiogramme intensiostatique de [γ-$Fe_2O_3$]0,90[Edps]0,05[PEDOT]0,05 .....198
Figure 7 : Chronopotentiogramme intensiostatique de [γ-$Fe_2O_3$]0,94[Edps]0,05[PEDOT]0,01 .....199
Figure 8 : Chronopotentiogramme intensiostatique de [γ-$Fe_2O_3$]0,84[Py]0,16 avec ajout de $FeCl_3$. .....199
Figure 9 : Chronopotentiogramme intensiostatique de [γ-$Fe_2O_3$]0,84[Py]0,16[PPy]00,04 .....200

**Résumé en français :**
L'étude des nanomatériaux est un axe de recherche en plein essor. Ce travail propose d'étudier l'impact de l'échelle nanométrique sur la modification des propriétés électrochimiques d'insertion des ions lithium dans divers matériaux tels que des nanoparticules d'oxyde de fer ($\gamma$-$Fe_2O_3$ maghémite), des nanohybrides cœur-écorce formés en enrobant les nanoparticules de maghémite dans des polymères conducteurs et des nanocomposites formés par des nanoparticules de $TiO_2$ intercalées entre les plans d'un oxyde lamellaire $MoO_3$. Ce mémoire présente tout d'abord un bilan succinct sur les polymères conducteurs utilisés ici : le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le polypyrrole. Un bilan sur les modes de synthèse utilisés pour réaliser des nanohybrides cœur-écorce à base de polymères conducteurs est ensuite proposé. Enfin une revue des différents nanomatériaux, dans lesquels l'insertion électrochimique du Li a été étudiée, est présentée. La deuxième partie traite de la synthèse et l'étude des nanoparticules de maghémite. L'étude électrochimique de ce matériau par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE a montré que les nanoparticules peuvent insérer réversiblement jusqu'à 1,3 lithium (230 mAh/g) par motif $Fe_2O_3$ ce qui constitue un comportement original vis-à-vis de leur homologue microcristallin. Cette différence a été mise en relation avec l'échelle nanométrique qui permet d'améliorer la diffusion des ions Li et à l'atténuation d'une transition de phase observée pour les particules microcristallines. La SIE a tout d'abord permis de mettre en évidence que l'insertion s'opère au sein d'un agrégat de nanoparticules et a également montré que l'insertion se produit en 2 étapes : une étape d'insertion en surface suivie d'une étape d'insertion en cœur. L'étude des nanohybrides cœur-écorce $\gamma$-$Fe_2O_3$/PEDOT et polypyrrole est présentée en troisième partie. Afin de favoriser la polymérisation des monomères en surface des nanoparticules, des modifications de surface ont dû être réalisées. Deux stratégies ont été explorées : la modification physique par adsorption de l'initiateur de polymérisation en surface et la modification chimique par greffage de molécules organométalliques. L'étude électrochimique a mis en évidence une augmentation de la capacité spécifique jusqu'à 450 mAh/g qui est due à l'amélioration de la séparation des particules par un matériau conducteur. La dernière partie traite de la synthèse et de la caractérisation d'un nanocomposite constitué de nanoparticules de $TiO_2$ intercalées entre les feuillets d'un matériau lamellaire le $MoO_3$. Les méthodes de caractérisation ont mis en évidence un matériau ordonné dont la capacité spécifique est supérieure à celles des matériaux de départ (350 mAh/g pour $MoO_3$ et 180 mAh/g pour $TiO_2$) en raison de l'ouverture de la structure qui permet une meilleure insertion des ions Li dans le matériau. Les résultats obtenus pour ces divers matériaux montrent l'intérêt de leur application dans des dispositifs de batteries au lithium de faible puissance et ouvrent de nombreuses perspectives dans l'étude de nouveaux matériaux d'électrode.

**Summary in english :**

Nanoscale materials offer the obvious advantage of combining structural effects (inside grain structure) with surface effects or grain-boundary effects. Therefore, the electrochemistry of this type of materials is very different from that of traditional microcrystalline ones mainly due to the contribution of the nano scale and of the 'surface defects'. This work is focus on the electrochemical insertion of lithium ions and has been illustrated by the study of iron oxide nanoparticles ($\gamma$-$Fe_2O_3$, maghémite), core-shell nanohybdrids made of $\gamma$-$Fe_2O_3$ nanoparticles and conducting polymers and finally by nanocomposites made of $TiO_2$ nanoparticules inserted inside lamellar $MoO_3$. First are presented some generalities about the conducting polymers used, an overview of core shell nanohybrids comprising conducting polymers and finally and an overview on nanomaterials for lithium insertion. In a second part, the synthesis and the study of maghemite nanoparticules by electrochemical impedance spectroscopy (IES) that up to 1,3 Li by $Fe_2O_3$ (230 mAh/g) can be reversibly inserted as opposed to the microcrystalline analouges. The IES show the presence of a two step insertion process implying first a surface insertion followed by a core insertion moreover results show that the insertion mechanism occurs in an aggregate of nanoparticules. In a third part, the core shell nanohybrids ($\gamma$-$Fe_2O_3$/conducting polymers) are presented. To achieve a well define core shell structure, we have to pass through surface modification in the aim to promote the polymerisation of monomers adsorption on the iron oxide nanoparticle surface. Improved electrochemical properties, up to 450 mAh/g, have been observed and are due to a better separation of nanoparticles and to the presence of conducting material on the surface of iron oxide.In the last part the synthesis of $TiO_2$/$MoO_3$ nanocomposite take place in a two step reaction implying first the exfoliation of $MoO_3$ and restacking of the material with $TiO_2$ nanoparticles between the layered oxides. The characterization show a well ordered phase with Improved electrochemical properties, 400 mAh/g as compared to the starting materials with 350 mAh/g of $MoO_3$ and 180 mAh/g of $TiO_2$, due to an opened structure witch improved the lithium insertion. Results obtained with these materials give a positive indication to the use of such materials as lithium insertion electrodes for small power Li-ion battery.