



**HAL**  
open science

## Nanofluorures de métaux à structures hiérarchisées

Léa Doubtsof

► **To cite this version:**

Léa Doubtsof. Nanofluorures de métaux à structures hiérarchisées. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016. Français. NNT : 2016CLF22761 . tel-01544590

**HAL Id: tel-01544590**

**<https://theses.hal.science/tel-01544590v1>**

Submitted on 21 Jun 2017

**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.

N° d'Ordre : D.U. 2761

# UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N : 893

## THESE

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

*Spécialité : Chimie des Matériaux*

**Par DOUBTSOF Léa**

**Master Recherche et développement en matériaux pour l'énergie**

**Nanofluorures de métaux à structures hiérarchisées**

Soutenue publiquement le 6 Décembre 2016, devant la commission d'examen.

<b>Président</b>	M. Emmanuel FLAHAUT, Directeur de Recherche – Université de Toulouse
<b>Rapporteurs</b>	M. Dominique BEGIN, Directeur de Recherche – Université de Strasbourg Mme Laure MONCONDUIT, Directrice de Recherche – Université de Montpellier
<b>Examineurs</b>	M. Pierre BONNET, Maitre de conférences, Université Clermont Auvergne Mme Katia GUERIN, Maitre de conférences, Université Clermont Auvergne Directrice de thèse Mme Christine TAVIOT-GUEHO, Professeure, Université Clermont Auvergne



CNT : Nanotube(s) de carbone

X-CNT : Nanotube(s) de carbone oxydés fonctionnalisés en surface par des particules de composé X

SWCNT : Nanotube(s) de carbone mono paroi

DWCNT : Nanotube(s) de carbone double parois

DWCNT-p : Nanotube(s) de carbone double parois purifiés

X@DWCNT : Nanotube(s) de carbone double parois purifiés dont le cœur est rempli par des particules de composé X

MWCNT: Nanotube(s) de carbone multiparois

NFs : Nanofibres de carbone

NPs : Nanoparticules

Ni@NiF<sub>2</sub> : Structure cœur coquille à cœur de coquille et à parois de fluorure de nickel

GF : Groupement(s) Fonctionnel(s)

LIs : Liquide(s) ionique(s)

FWHM: Largeur à mi-hauteur d'un pic (de l'anglais Full Width at Half Maximum)

RBM : Modes de respiration des tubes de carbone (de l'anglais Radial Breathing Modes)

ATG: Analyse ThermoGravimétrique

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

EDX : Analyse Dispersive en Energie (de l'anglais Energy dispersive X-ray )

COD : Crystallography Open Database (<http://www.crystallography.net/>)

XPS : Spectroscopie de photo-électrons X

DRX : Diffraction des Rayons X

PDF : Fonction de Distribution de Paires

RDF : Fonction de Distribution Radiale

SEI : Interface d'électrolyte solide

PC : Carbonate de Propylène

EC : Carbonate d'Éthylène

DMC : Diméthyl Carbonate



## REMERCIEMENTS

---

Je tiens à remercier Monsieur Fabrice Leroux, Responsable de l'équipe Matériaux Inorganiques de l'institut de Chimie de Clermont-Ferrand de même que Madame Anne-Marie Delort, Directrice de cet institut pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

Je poursuivrai en exprimant mes remerciements les plus respectueux à l'ensemble des membres du jury. Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait M. Emmanuel FLAHAUT, Directeur de Recherche au CNRS, en acceptant de présider le jury de cette thèse. Je suis très honorée que Mme Laure MONCONDUIT, Directrice de Recherche au CNRS et M. Dominique BEGIN, Directeur de Recherche au CNRS, aient accepté de juger ce mémoire. Je tiens également à remercier Mme Christine TAVIOT-GUEHO, Professeure à l'Université Clermont Auvergne d'avoir examiné ce mémoire et m'avoir initiée à la PDF.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse : Katia GUERIN ARAUJO DA SILVA de même qu'à mon co-encadrant Pierre BONNET, tous deux maîtres de conférences à l'Université Clermont Auvergne pour m'avoir initiée à la recherche, à la synthèse de nanoparticules, leurs caractérisations par microscopie et leurs propriétés électrochimiques en batterie à ion-lithium, mais aussi et surtout pour leurs investissements, leurs disponibilités et leur patience.

Mes remerciements s'adressent également à M. Marc DUBOIS, responsable de la thématique Fluoration et Matériaux Fluorés de même qu'à tous les membres de cette même thématique pour l'ensemble des échanges scientifiques autour de cette belle chimie qu'est la chimie du fluor.

Je voudrais également remercier M. Rodolphe THIROUARD, technicien, M. Joël CELLIER, assistant Ingénieur, Melle Elodie PETIT, assistante ingénieur pour leur disponibilité et leur aide, en particulier technique. Je remercie Lawrence FREZET pour son aide précieuse en résonance paramagnétique électronique et lors de manipulations sur les bancs de fluoration gaz – solide.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude à Erik ELKAÏM référent de la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL pour son aide précieuse dans l'enregistrement et l'extraction des fonctions de distribution de paires, ainsi que à Guillaume ROGEZ Chargé de Recherche à l'Institut de Chimie et de Physique des Matériaux de Strasbourg pour la réalisation des mesures SQUID. Enfin je remercie Chunyang NIE pour notre collaboration dans le projet de remplissage des nanotubes de carbone.

Je remercie également Guillaume MONIER de UBPstart, pour m'avoir formé et transmis son expérience sur l'utilisation du microscope électronique à transmission, mais aussi Anne Marie GELINAUD de Zematec pour son aide dans l'analyse des clichés de microscopie électronique par balayage. Je remercie Lucien DATAS du centre de microcaractérisation Raimond Castaing pour la réalisation des magnifiques clichés de microscopie électronique à transmission de mes échantillons réalisés avec le très puissant JEOL JEM-ARM200F. Enfin je remercie Chunyang NIE, doctorante à l'université de Toulouse 3, pour sa participation dans le projet de remplissage des nanotubes.

## REMERCIEMENTS

---

J'exprime toute ma sympathie aux collègues de bureau passés et présents ... à Yasser mon pilier, Zouina, Nathalie, Mariem, Jean-Michel, Nicolas, Anthony. Mais également ceux présents lors des pauses cafés Martial, Mickaël, Arthur, Nadège, Audrey, Morgane, Mohamed, les stagiaires de master 1 et master 2, la team F2-power Maïmonatou, Michaël, Jérémy, mes confidents, amis, et boosters de l'aventure, les membres du laboratoire, les personnels du département de chimie.

Enfin, je voudrais remercier mon Père, ma Mère et mon Frère sans qui je n'aurais pu atteindre cet objectif, l'ensemble de ma famille pour leurs soutiens infatigables, Alban mon double, Anaïs pour son œil aiguisé sur l'univers de la recherche et nos moments de déconnexions, mais aussi Adrien, Sabine, et tous les autres <3 .

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>I. ETAT DE L'ART</b>	<b>5</b>
<b>I.A. LES OBJETS NANOMETRIQUES</b>	<b>6</b>
I.A.1. CLASSIFICATION DES NANO-OBJETS	6
I.A.2. POURQUOI CONSTRUIRE DES NANO-OBJETS ?	9
I.A.3. INCONVENIENTS ET LIMITATIONS DE L'ECHELLE NANOMETRIQUE	12
I.A.4. STRATEGIE POUR FABRIQUER DES NANOSTRUCTURES	15
<b>I.B. NANOFUORURES</b>	<b>17</b>
<b>I.B.1. NANOSTRUCTURATION DE FLUORURES DE METAUX</b>	<b>17</b>
I.B.1.1. Méthodes en phase liquide	17
I.B.1.1.1. Sources d'ions fluorures en milieu aqueux	17
I.B.1.1.2. Précipitation en solutions aqueuses	19
I.B.1.1.3. Synthèse solvothermale	19
I.B.1.1.4. Méthode sol-gel	21
I.B.1.1.5. Synthèse assistée par micro-ondes	21
I.B.1.1.6. Synthèse assistée par des liquides ioniques	22
I.B.1.2. Méthodes en phase solide	24
I.B.1.2.1. Broyage mécanique	24
I.B.1.2.2. Décomposition thermique	25
I.B.1.3. Méthodes en phase gaz	26
<b>I.B.2. FLUORATION DE NANOSTRUCTURES</b>	<b>27</b>
I.B.2.1. Fluoration gaz-solide	27
I.B.2.1.1. Fluor moléculaire	27
I.B.2.1.2. Décomposition d'agent fluorant solide	28
I.B.2.1.3. Acide fluorhydrique	29
I.B.2.1.4. Fluoration catalytique	30
I.B.2.1.5. Paramètres clés de la réaction gaz solide	30
I.B.2.2. Exemple de Fluoration de nanostructures	31
I.B.2.2.1. Cas général	31
I.B.2.2.2. Cas particulier des nanocarbones	31
<b>I.C. CONCEPTS ET EXEMPLES DE HIERARCHISATIONS</b>	<b>33</b>
I.C.1. CONCEPTS DE HIERARCHISATION	33
I.C.2. EXEMPLES DE NANOSTRUCTURES HIERARCHISEES	34
I.C.2.1. Nanofluorures hiérarchisées suivant 0D	34
I.C.2.2. Nanostructures hiérarchisées 1D	36
I.C.2.3. Nanostructures hiérarchisées 2D	37
I.C.2.4. Porosité à structure hiérarchisée (3D)	39

<b>II.</b>	<b>LE REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE FER</b>	<b>49</b>
<b>II.A.</b>	<b>ETAT DE L'ART SUR LE REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DES NANOTUBES DE CARBONE 49</b>	
II.A.1.	INTERET DU REMPLISSAGE ENDOHEDRAL	49
II.A.2.	METHODES ET MECANISMES DE REMPLISSAGE DES NANOTUBES DE CARBONE	50
II.A.2.1.	Méthodes de remplissage	50
II.A.2.2.	Mécanisme de remplissage et matériaux insérés	54
II.A.2.2.1.	Mécanisme et taux de remplissage	54
II.A.2.2.2.	Matériaux ayant déjà fait l'objet d'un remplissage	55
<b>II.B.</b>	<b>SYNTHESE ET CARACTERISATION DE METATUBES DWCNT/FEF<sub>3</sub></b>	<b>56</b>
II.B.1.	POURQUOI ET COMMENT INCORPORER LE FLUORURE DE FER	56
II.B.2.	COMMENT MAITRISER LA FLUORATION DES DWCNT ?	58
II.B.2.1.	Présentation des échantillons de DWCNT	59
II.B.2.2.	Caractérisations des échantillons fluorés	60
II.B.3.	ETUDE DE LA FLUORATION DE L'IODURE DE FER MICROSCOPIQUE	69
II.B.3.1.	Prévision thermodynamique de l'équilibre $FeI_2/nF_2$	69
II.B.3.2.	Mise en œuvre expérimentale de la fluoration de $FeI_2$	71
II.B.3.3.	Caractérisation structurale des produits issus de la fluoration de $FeI_2$	72
II.B.3.4.	Caractérisation du graphite intercalé	77
II.B.4.	ETUDE DE LA FLUORATION DE L'IODURE DE FER CONFINE DANS LE TUBE INTERNE D'UN DWCNT	81
II.B.4.1.	Mise en œuvre expérimentale	82
II.B.4.2.	Caractérisations de l'échantillon $FeF_3@DWCNT-p$	83
II.B.4.2.1.	Caractérisations morphologiques	83
II.B.4.2.2.	Caractérisations structurales	89
II.B.4.2.3.	Analyses thermogravimétriques	94
<b>II.C.</b>	<b>CONCLUSION DE CHAPITRE</b>	<b>95</b>

<b>III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL</b>	<b>100</b>
<b>III.A. CHOIX DES MATRICES CARBONEES ET OXYDATION</b>	<b>102</b>
<i>III.A.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL</i>	103
<i>III.A.2. CARACTERISATIONS STRUCTURALES</i>	103
<b>III.B. VOIE PRECIPITATION EN HYDROXYLE PUIS FLUORATION SOLIDE-GAZ (F<sub>2</sub>) DES PARTICULES DE NICKEL</b>	<b>106</b>
<i>III.B.1. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE</i>	106
<i>III.B.2. FORMATION DE L'HYDROXYDE A LA SURFACE DE LA MATRICE SACRIFICIELLE</i>	107
<i>III.B.2.1. Caractérisations structurales</i>	107
<i>III.B.2.2. Caractérisations morphologiques</i>	110
<i>III.B.3. OBTENTION DE L'OXYDE DE NICKEL A LA SURFACE DE LA MATRICE SACRIFICIELLE</i>	111
<i>III.B.3.1. Mise en œuvre expérimentale</i>	111
<i>III.B.3.2. Caractérisations structurales</i>	112
<i>III.B.3.3. Caractérisations morphologiques</i>	113
<i>III.B.4. FLUORATION DE L'OXYDE ET DEGRADATION DE LA MATRICE SACRIFICIELLE</i>	115
<i>III.B.4.1. Caractérisations structurales</i>	115
<i>III.B.4.2. Caractérisations morphologiques</i>	116
<i>III.B.5. Mécanisme</i>	118
<b>III.C. VOIE FLUORATION EN SOLUTION PUIS DESHYDRATATION</b>	<b>119</b>
<i>III.C.1. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE</i>	120
<i>III.C.2. FORMATION DE NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O EN SOLUTION</i>	121
<i>III.C.2.1. Influence du ratio [Ni<sup>2+</sup>] : [F]</i>	122
<i>III.C.2.2. Formation de NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O à la surface de matrices carbonées</i>	125
<i>III.C.2.2.1. Influence du ratio Ni<sup>2+</sup> : C</i>	125
<i>III.C.2.2.1. Influence de la nature de la matrice carbonée</i>	128
<i>III.C.3. DESHYDRATATION DE NIF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O A LA SURFACE DES MATRICES CARBONEES</i>	132
<i>III.C.3.1. Caractérisations structurales et morphologiques</i>	132
<i>III.C.3.2. Mécanisme de formation des hybrides</i>	137
<b>III.D. TESTS ELECTROCHIMIQUES DES FLUORURES DE NICKEL A LA SURFACE DES MATRICES CARBONEES</b>	<b>141</b>
<b>III.E. CONCLUSION DE CHAPITRE</b>	<b>146</b>

<b>IV.</b>	<b>NANOPARTICULES CŒUR -COQUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL</b>	<b>150</b>
	<b>IV.A. STRATEGIE DE FLUORATION DE NANOPARTICULES POUR OBTENIR DES COEUR-COQUILLE</b>	<b>151</b>
	<b>IV.B. FLUORATION DE NANOPARTICULES A BASE DE NICKEL</b>	<b>153</b>
	<i>IV.B.1. CONDITIONS DE FLUORATION</i>	<i>153</i>
	<i>IV.B.2. CARACTERISATION DES NANOSTRUCTURES</i>	<i>157</i>
	<i>IV.B.2.1. Caractérisations structurales</i>	<i>157</i>
	<i>IV.B.2.2. Caractérisations morphologiques</i>	<i>168</i>
	<i>IV.B.3. MECANISME DE FORMATION</i>	<i>171</i>
	<b>IV.C. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES COEUR-COQUILLE NI/NIF<sub>2</sub></b>	<b>174</b>
	<i>IV.C.1. Conduction de cœur par le nickel métallique</i>	<i>175</i>
	<i>IV.C.2. Conduction externe par des nanofibres de carbone</i>	<i>178</i>
	<b>IV.D. CONCLUSION DE CHAPITRE</b>	<b>181</b>
	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b>	<b>183</b>
	<b>ANNEXES</b>	

# Introduction



La nanostructuration des matériaux constitue actuellement un domaine de recherche très actif. Ainsi, l'objectif premier peut être la création de structures inédites à l'échelle du nanomètre avec un contrôle sur la taille, la forme, et la dimensionnalité des nanoparticules, mais aussi de réaliser un contrôle sur l'organisation des nanoparticules entre elles (auto-organisation, assemblage contrôlé), ou avec l'aide d'un support. La maîtrise de ces paramètres permet dans un second temps d'ajuster les propriétés chimiques et physiques des matériaux. Par exemple, lorsque la dimension caractéristique d'un semi-conducteur est réduite jusqu'à une certaine taille, le confinement quantique induit une augmentation de la valeur de la bande interdite, ce qui impacte directement le caractère isolant - conducteur du matériau. Les propriétés magnétiques peuvent également être modifiées avec l'apparition de comportements de type super-paramagnétiques, ou encore la modulation de la température de mise en ordre. Les propriétés physico-chimiques et la réactivité chimique se trouvent elles aussi transformées à cette échelle de par l'augmentation du rapport surface sur volume. Ainsi, les températures de transition d'état, ou encore la réactivité vis-à-vis de l'oxydation et de l'hydrolyse sont modifiées. On peut enfin noter que l'un des principaux attraits des nanomatériaux en tant que matériaux d'électrodes dans les dispositifs de batteries vient des faibles distances de diffusion pour le lithium, ce qui permet le travail d'une plus grande épaisseur du matériau d'électrode, et sur un temps plus long. La modulation des propriétés physiques et chimiques par la nanostructuration suscite ainsi un fort intérêt pour l'industrie, et joue un rôle crucial dans l'avancement récent, et futur de nombreuses technologies. Cependant, à travers les exemples cités, il apparaît que la nanostructuration ne s'accompagne pas simplement d'une exaltation des propriétés ou des performances, mais aussi présente de fortes limitations comme la sensibilité chimique, l'agrégation, ou encore la toxicité sur les êtres vivants et l'environnement.

L'association, de manière organisée, de différentes nanostructures peut permettre de réduire ces limitations. Par exemple la formation d'une couche protectrice, ou conductrice en surface d'une nanoparticule, limite la sensibilité chimique de cette dernière, ou rend l'ensemble conducteur électriquement. L'association de matériaux différents permet ainsi d'allier les propriétés (et performances) de chacun des matériaux et d'en réduire les limitations; cela peut permettre également de faire apparaître des comportements ou propriétés propres à cette association de

matériaux.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de nous intéresser à l'élaboration de nanostructures hiérarchisées constituées de nanofluorures de métaux de transition. Le concept de hiérarchisation consiste ici à nanostructurer l'un des composés via la morphologie d'un second, créant ainsi une architecture multi-échelles. On pourra aussi parler dans ce manuscrit de matériaux hybrides au sens de l'association de deux matériaux de nature différente (carbone/fluorure ou métal/fluorure), en revanche la notion de composites n'est pas retenue au sens où il ne s'agit pas de nanoparticules dispersées au sein d'une matrice.

Deux fluorures de métaux de transition ont été choisis pour être nanostructurés : le fluorure de nickel (II) ( $\text{NiF}_2$ ), et le fluorure de fer (III) ( $\text{FeF}_3$ ). Comme les autres fluorures de la triade des métaux de transition Fe, Co, Ni, ils sont identifiés comme de bons candidats en tant que matériaux d'électrode pour les batteries à ions lithium. Le fluorure de nickel (II) présente aussi un ordre antiferromagnétique ( $T_{\text{Néel}} \sim 73 \text{ K}$ ) pouvant être intéressant pour des études magnétiques. Depuis 2005, des études ont été consacrées à la nanostructuration des fluorures de fer (III), anhydres ou hydratés (par précipitation en solution, en milieu alcoolique, voie solvothermale, synthèse assistée par des liquides ioniques, broyage mécanique ...), mais très peu au fluorure de nickel (II). Ce dernier a seulement été nanostructuré par broyage mécanique, et aucune étude complète du matériau n'a été menée. Nous avons donc choisi de nous intéresser particulièrement au fluorure de nickel car ce matériau reste encore faiblement exploré dans le domaine des matériaux d'électrodes. L'étude de ce composé constitue donc en soit une originalité. Les fluorures de métaux sont fortement isolants (largeur de bande interdite  $\sim 9 \text{ eV}$ ) et l'assemblage des fluorures de métaux avec un composé conducteur peut permettre de rendre l'ensemble conducteur, et donc propre à une application comme matériau d'électrode. Dans ce manuscrit, deux conducteurs électroniques ont été architecturés avec les fluorures de métaux de transition: des nanotubes de carbone (CNT) ou du nickel métallique (Ni).

Ce travail présente des originalités fortes, et s'est confronté à des difficultés importantes. La première singularité est celle de la méthode de fluoration. Dans cette thèse, différentes méthodes de

fluoration ont été testées et comparées, mais la plus originale reste celle de l'utilisation du fluor moléculaire gazeux pur ( $F_2$ ). Originalité, car il s'agit d'une méthode, finalement peu courante car peu d'équipes de recherche la maîtrisent ; mais aussi difficulté car le fluor gazeux reste un composé dont la manipulation est tout à fait particulière. Par ailleurs, la forte réactivité du fluor vis-à-vis des matériaux impose d'établir des conditions de fluoration parfaitement contrôlées pour éviter la destruction totale ou partielle des matériaux. Dans ce manuscrit ressortira, le souci constant de trouver les meilleures conditions de fluoration pour ne pas fluorer, ou dégrader les nano-carbones introduits pour réaliser la hiérarchisation, ou encore pour maintenir la cohésion du matériau élaboré (structures cœur-coquille ou structures fleurs). Une autre difficulté de ce travail réside dans la réactivité des nanofluorures vis-à-vis de l'humidité et surtout la possibilité de former des formes hydratées. Pour l'ensemble des matériaux étudiés, le nanofluorure anhydre a voulu être obtenu. Lors des synthèses en milieu aqueux, le mécanisme de déshydratation du composé et ses conséquences sur la structure finale du matériau ont été étudiés.

Enfin, pour comprendre la formation des matériaux, et décrire la structure hiérarchisée qu'ils adoptent, des caractérisations poussées ont été réalisées. Pour cela, nous nous sommes appuyés largement sur la microscopie électronique à transmission (MET) et aussi sur l'analyse originale des fonctions de distribution de paires (PDF) qui permet d'établir la structure locale du matériau.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons donc réalisé la hiérarchisation de  $NiF_2$  ou  $FeF_3$  selon diverses organisations (structure fleur, nanotube rempli et cœur-coquille) présentant des dimensionnalités différentes (3D, 1D et OD) avec la mise en œuvre de deux grandes classes de méthode de synthèse : la précipitation (mécanisme de germination-croissance) et la réaction gaz-solide du fluor avec des nanostructures préexistantes, résumées en Figure 1.

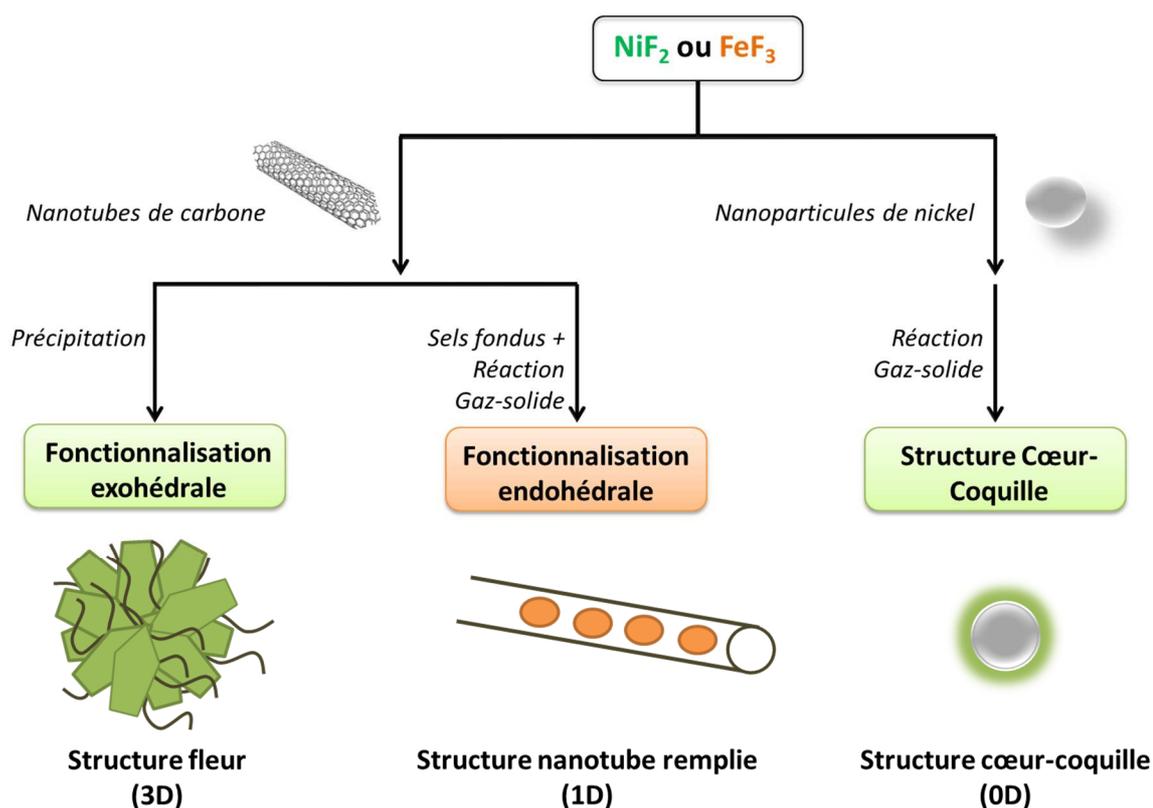


Figure 1 : schématisation des trois voies de synthèses pour la hiérarchisation de fluorure de nickel (vert) et de fluorure de fer (orange)

Le premier chapitre de ce manuscrit est composé d'un état de l'art sur la définition des nanoobjets, et des méthodes permettant leurs synthèses en focalisant particulièrement sur le cas des nanofluorures. Une seconde partie se focalise plus particulièrement sur la hiérarchisation des nanofluorures et des propriétés particulières ou améliorées qui en découlent.

Les chapitres II et III se focalisent sur la hiérarchisation de fluorures avec des nanotubes de carbone. Deux voies de fonctionnalisation (d'association) des nanotubes sont proposées :

i) l'insertion du nanofluorure dans la cavité interne du CNT (fonctionnalisation endohédrale), ii) son greffage en surface externe du CNT (fonctionnalisation exohédrale). Dans le chapitre II, la synthèse et la caractérisation de nanotubes de carbone double parois (DWCNT) remplis par le fluorure de fer  $\text{FeF}_3$  ont été étudiés. La forte capacité du fluorure de fer à s'hydrater, et par voie de conséquence à ne plus être apte à une utilisation électrochimique, nous a conduits à prospecter son confinement dans des CNT pour le préserver des échanges avec l'air. Le couplage de synthèse en sels fondus, puis gaz-

solide a permis de relever le challenge consistant à fluorer de manière sélective le précurseur de fer dans la cavité du nanotube de carbone, sans fluorer le nanotube lui-même. Le maintien de la dimensionnalité 1D a été évalué par MET à haute résolution en champ sombre et champ clair et par diffusion Raman. La nanostructure quant à elle a fait l'objet d'analyses poussées par diffraction des rayons X (DRX) et par PDF au synchrotron soleil.

A l'inverse, dans le chapitre III, c'est la synthèse et la caractérisation d'assemblages de fluorures de nickel en surface de nanotubes de carbone simple (SWCNT) et multi (MWCNT) parois qui ont été étudiées. Deux voies de synthèse basées sur la précipitation en solution sont présentées : i) la précipitation de l'hydroxyde de nickel suivie d'une étape de fluoration en milieu gazeux par le fluor moléculaire, ii) la fluoration directe en solution lors de la précipitation via l'agent fluorant  $\text{NH}_4\text{F}$ , suivie d'une étape de déshydratation de la forme tétra-hydratée. Le choix du support carboné et des conditions de traitements thermiques et chimiques, permettent d'apprécier les différences de processus de formation des nanoparticules de fluorure de nickel, et des structures CNT/nanofluorures obtenues. Les composés ont été analysés par MET, DRX et spectroscopies Infrarouge, Raman et XPS, enfin l'évaluation des propriétés électrochimiques en batterie à ion lithium de structures fleurs  $\text{NiF}_2$ -MWCNT sera présentée.

Dans le dernier chapitre expérimental (chapitre IV), les nanofluorures de nickel sont cette fois-ci hiérarchisés sous la forme d'assemblage de type cœur-coquille  $\text{Ni@NiF}_2$ . L'élaboration du matériau est réalisée sous fluor moléculaire et nous montrerons que la modulation de l'épaisseur de la coque du fluorure de nickel est possible grâce à un contrôle fin des conditions de synthèse. Les différentes nanostructures obtenues ont fait l'objet d'une caractérisation fine par MET. La composition et la structure des matériaux ont été évaluées par affinement des diffractogrammes X enregistrés au synchrotron SOLEIL et l'affinement des PDF. L'évaluation des proportions de phases actives ( $\text{NiF}_2$ ) et conductrices (Ni) nous amènera à évaluer ces nano-objets en tant que matériaux d'électrodes positives de batteries à ion lithium.



# Chapitre 1 :

Etat de l'art

<b>I.A. LES OBJETS NANOMETRIQUES</b>	<b>6</b>
I.A.1. CLASSIFICATION DES NANO-OBJETS	6
I.A.2. POURQUOI CONSTRUIRE DES NANO-OBJETS ?	9
I.A.3. INCONVENIENTS ET LIMITATIONS DE L'ECHELLE NANOMETRIQUE	12
I.A.4. STRATEGIE POUR FABRIQUER DES NANOSTRUCTURES	15
<b>I.B. NANOFLUORURES</b>	<b>17</b>
I.B.1. NANOSTRUCTURATION DE FLUORURES DE METAUX	17
I.B.1.1. Méthodes en phase liquide	17
I.B.1.1.1. Sources d'ions fluorures en milieu aqueux	17
I.B.1.1.2. Précipitation en solutions aqueuses	19
I.B.1.1.3. Synthèse solvothermale	19
I.B.1.1.4. Méthode sol-gel	21
I.B.1.1.5. Synthèse assistée par micro-ondes	21
I.B.1.1.6. Synthèse assistée par des liquides ioniques	22
I.B.1.2. Méthodes en phase solide	24
I.B.1.2.1. Broyage mécanique	24
I.B.1.2.2. Décomposition thermique	25
I.B.1.3. Méthodes en phase gaz	26
I.B.2. FLUORATION DE NANOSTRUCTURES	27
I.B.2.1. Fluoration gaz-solide	27
I.B.2.1.1. Fluor moléculaire	27
I.B.2.1.2. Décomposition d'agent fluorant solide	28
I.B.2.1.3. Acide fluorhydrique	29
I.B.2.1.4. Fluoration catalytique	30
I.B.2.1.5. Paramètres clés de la réaction gaz solide	30
I.B.2.2. Exemple de Fluoration de nanostructures	31
I.B.2.2.1. Cas général	31
I.B.2.2.2. Cas particulier des nanocarbones	31
<b>I.C. CONCEPTS ET EXEMPLES DE HIERARCHISATIONS</b>	<b>33</b>
I.C.1. CONCEPTS DE HIERARCHISATION	33
I.C.2. EXEMPLES DE NANOSTRUCTURES HIERARCHISEES	34
I.C.2.1. Nanofluorures hiérarchisées suivant 0D	34
I.C.2.2. Nanostructures hiérarchisées 1D	36
I.C.2.3. Nanostructures hiérarchisées 2D	37
I.C.2.4. Porosité à structure hiérarchisée (3D)	39

## I.A. LES OBJETS NANOMETRIQUES

La Commission Européenne définit depuis octobre 2011 les nanomatériaux, la définition est rappelée ci-après : « On entend par nanomatériau un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm »<sup>1</sup>.

### I.A.1. CLASSIFICATION DES NANO-OBJETS

De nombreuses classifications des objets nanométriques ont été décrites dans la littérature, mais la distinction entre nanoparticules, nano-objets et nanomatériaux n'est pas clairement établie. Siegel en 1993, décrit l'organisation en composition des nanomatériaux et distingue ainsi les amas (en anglais clusters); les multicouches, les monocouches superficielles ou incluses et les matériaux tridimensionnels<sup>2</sup>. Ces nanoparticules peuvent être amorphes ou cristallines, monocristallines ou polycristallines, composées d'un seul ou de plusieurs éléments chimiques, présentées différentes formes, existées individuellement, en agrégats ou bien être incorporées dans une matrice, et enfin être inorganiques ou organiques. Plus récemment, Pokropivny<sup>3</sup> inspiré par Gleiter<sup>4</sup> associe la dimensionnalité des nano-objets avec la dimensionnalité finale du nanomatériau. On définit une dimensionnalité nulle (0D) lorsque selon toutes les directions de l'objet, les dimensions caractéristiques sont inférieures à 100 nm ; lorsqu'il y en a deux, on aura un objet dit 1D avec une dimension exaltée et finalement une dimensionnalité 2D va correspondre à un objet possédant une seule dimension inférieure à 100 nm (Figure 1). La grandeur caractéristique est le facteur de forme. Il est défini comme le rapport de la longueur sur le diamètre de l'objet.

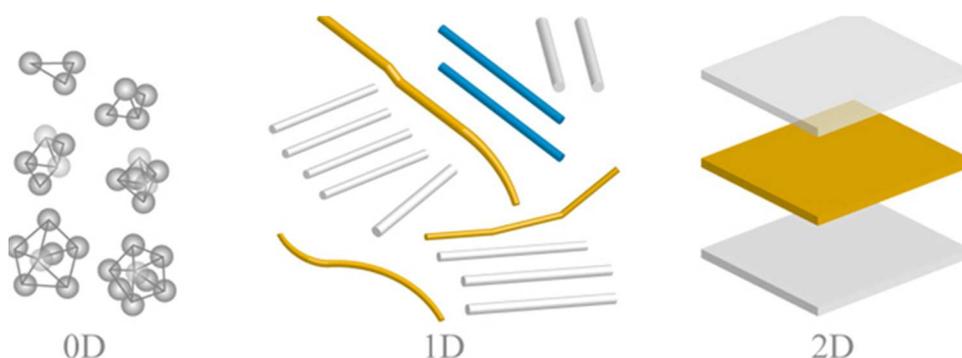


Figure 1 : Schéma de nano-objets de différentes dimensionnalités

Pour la suite, nous focaliserons la classification des nano-objets suivant leurs dimensionnalités OD, 1D, et 2D en occultant la mise en forme finale du matériau (Figure 1).

Quelques exemples de nano-objets OD tels que les matrices de particules uniformes (quantum dots), les oignons, les sphères creuses ont été synthétisés par plusieurs groupes de recherche et sont illustrés en Figure 2 .

Dans le cas des nano-objets 1D, le rapport de forme est souvent supérieur à 100 avec une apparence filiforme. On distingue deux grandes classes de nano-objets à une dimensionnalité :

❖ Les nano-objets 1D « creux ». Généralement dénommés nanotubes, ils sont constitués de parois entourant une cavité vide. La paroi peut être composée d'un seul plan atomique enroulé sur lui-même, on parle alors de nanotubes monoparois en anglais *single walled (SWCNT)*, ou de plusieurs couches atomiques (nanotubes multiparois, de l'anglais *multiwalled MWCNT*). Parmi ces nanotubes, les plus connus, les plus étudiés et les plus utilisés sont sans conteste les nanotubes de carbone (CNT de l'anglais *carbon nanotubes*). Découverts par S. Iijima qui publia ses travaux dans *Nature* en 1991, les nanotubes de carbone sont constitués de feuillets de graphite recourbés sur eux-mêmes<sup>5</sup>. La Figure 3 montre deux clichés de microscopie électronique à transmission (MET) de nanotubes de carbones doubles parois (DWCNT) (Figure 3c) et multiparois (MWCNT) (Figure 3f). Le diamètre moyen des CNT varie du nanomètre à quelques dizaines de nanomètres (inférieur à 100 nm) et leur longueur de quelques microns à quelques centaines de microns (pouvant atteindre le centimètre dans certains cas<sup>6</sup> leur conférant ainsi un facteur de forme extrêmement élevé ( $10^3 - 10^5$ )). Depuis leur prédiction en 1994<sup>7</sup>, une nouvelle classe de matériaux de structure similaire à celle des CNT s'est développée, les nanotubes de nitrure de bore. Il existe en outre une large gamme de matériaux élaborés sous la forme de nanotubes : des semiconducteurs<sup>8</sup>, aux métaux<sup>9</sup>, en passant par des oxydes<sup>10</sup>.

❖ Les nano-objets 1D « pleins » peuvent appartenir à deux catégories : les nanorubans ou bien les nanofils. Les nanorubans possèdent une section qui varie le long du tube tandis que les nanofils, parfois appelés nanotiges, nanocâbles, nanobâtonnets, nanocheveux, nanopiliers ont une section approximativement circulaire et constante (Figure 3a). Ici aussi, il est possible de créer des nano-objets 1D remplis pour de nombreux matériaux : métaux<sup>11</sup>, oxydes<sup>12</sup> et semi-conducteurs<sup>13</sup>.

La Figure 3 reprend certains clichés de microscopie électronique à transmission de nanofils, nanocheveux, et nanotubes. Il est intéressant de noter la valeur du diamètre des nanotubes de carbone bien plus faible que celle des autres nano-objets.

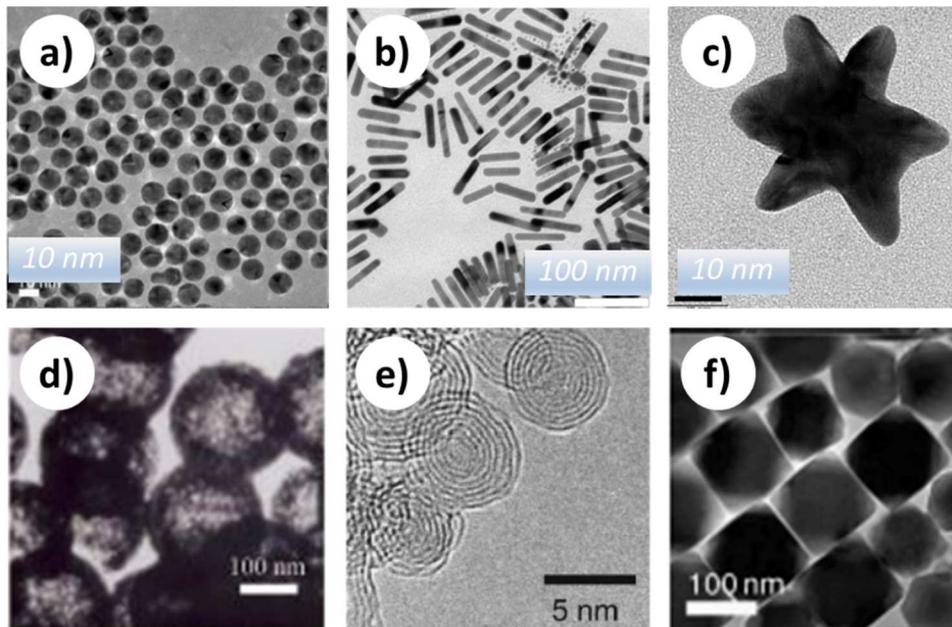


Figure 2 :Images obtenues par microscopie électronique à transmission de quelques nano-objets 0D : a) nanoparticules d'or<sup>14</sup>, b) nano-bâtonnets d'or<sup>15</sup>, c) nano-étoiles d'or<sup>16</sup>, d) nanosphères creuses d'oxyde de cuivre (II)<sup>17</sup>, e) nano-oignons de carbone<sup>18</sup>, f) mélange de nano-cubes tronqués et de nano-octaèdres tronqués d'oxyde de fer (II) et (III) ( $Fe_3O_4$ )<sup>19</sup>.

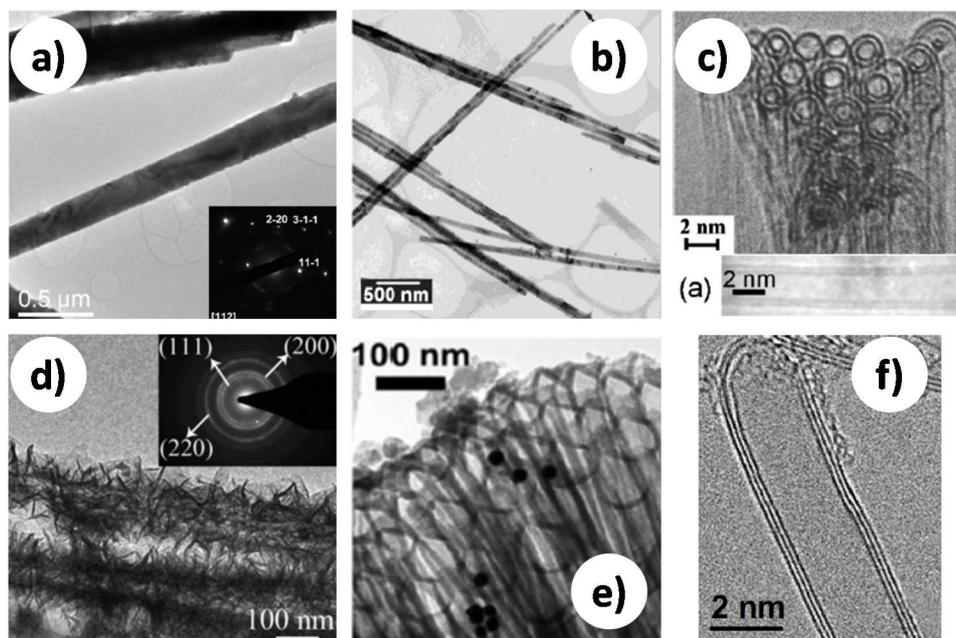


Figure 3 :Images obtenues par microscopie électronique à transmission de quelques nano-objets 1D : a) nanofils de nickel<sup>20</sup>, b) nano-cheveux de fluorure de barium<sup>21</sup>, c) nanotubes de carbone double parois (DWCNT)<sup>22</sup>, d) nanotubes poreux d'oxyde de nickel<sup>23</sup>, e) nanotube d'oxyde de silicium<sup>24</sup>, f) nanotubes de carbone multiparois (MWCNT)

Les nano-objets 2D ont une apparence foliaire proche de celle d'un film. Le facteur de forme est alors défini comme le rapport de la longueur du feuillet sur l'épaisseur. L'arrangement des feuillets et leur orientation vont engendrer les propriétés souhaitées. Cette famille de particules est souvent issue de matériaux naturellement feuilletés. En effet, il existe de nombreux matériaux composés de feuillets avec de fortes liaisons chimiques dans le plan et de faibles interactions entre les couches. Ces structures en couche possèdent la possibilité d'être clivées en couches atomiques autonomes et individuelles. Des exemples de structures bidimensionnelles sont donnés dans la Figure 4.

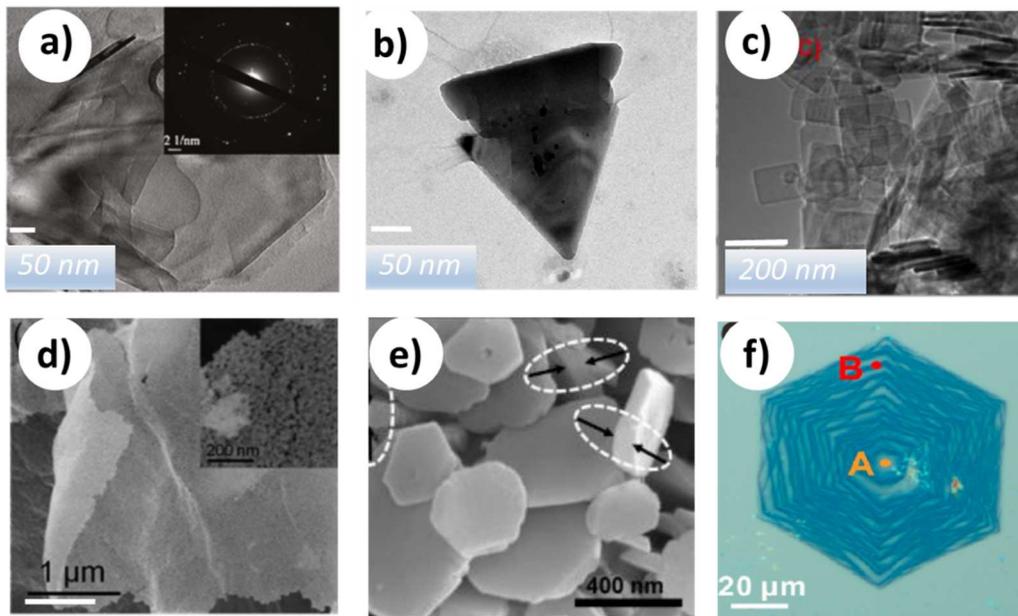


Figure 4 : Images obtenues par microscopie électronique à transmission de quelques nano-objets 2D :  
 a) monofeuillet de nitrure de bore<sup>25</sup>, b) nanotriangle d'oxyde de zinc<sup>26</sup>, c) monofeuillet d'oxyde de titane<sup>27</sup>, d) oxyde de nickel 2D micro/nano poreux<sup>28</sup>, e) nanodisque de  $FeTiO_3$ <sup>29</sup>, f) nano hexagone de graphène<sup>30</sup> agencé en microoignons.

## I.A.2. POURQUOI CONSTRUIRE DES NANO-OBJETS ?

L'intérêt pour les nano-objets, outre la création de structures inédites, est lié aux propriétés attendues de telles structures. Il est bien connu que le contrôle de la taille et de la dimension permettent d'ajuster les propriétés chimiques et physiques des nanostructures. Par exemple la réduction de la taille peut transformer les propriétés magnétiques d'un oxyde de métal de transition nanostructuré de ferromagnétique à paramagnétique, l'aluminium qui est stable à l'échelle "macro" devient réactif, le cuivre qui est opaque, est transparent à l'échelle nano, l'or est à l'état liquide, le silicium normalement isolant, devient conducteur électrique. Ces nouvelles propriétés peuvent être imputables à deux

phénomènes : l'augmentation du rapport surface sur volume et le confinement à l'échelle nanométrique des électrons.

Afin de mieux expliciter la notion de rapport surface sur volume dans un nano-objet prenons l'exemple d'un nanofils de fer.

Nous allons exposer ici le calcul du nombre d'atomes dans un nanofil à section circulaire de fer de diamètre  $d_{nanofil} = 10$  nm et de longueur  $L_{nanofil} = 1$   $\mu$ m. Appelons  $n_{surface\ nanofil}$  le nombre d'atomes en surface du nanofil,  $n_{volume\ nanofil}$  le nombre d'atomes en volume du nanofil,  $\rho_{Fe}$  la masse volumique du fer,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $M_{Fe}$  la masse molaire du fer. Pour simplifier le calcul, faisons l'hypothèse que les atomes à la surface sont contenus dans une couche de 0,5 nm d'épaisseur, on nommera le volume de cette couche  $V_{surface}$  et  $V_{volume} = V_{nanofil} - V_{surface}$ . Il découle alors :

$$n_{volume\ nanofil} = \frac{\rho_{Fe} \times (V_{nanofil} - V_{surface}) \times N_A}{M_{Fe}} = 5.4 \times 10^6 \text{ atomes} \quad (1)$$

Mais aussi :

$$n_{surface\ nanofil} = \frac{\rho_{Fe} \times V_{surface} \times N_A}{M_{Fe}} = 1.3 \times 10^6 \text{ atomes} \quad (2)$$

Il est désormais possible de calculer le rapport du nombre d'atomes en surface sur le nombre d'atomes en volume :

$$\frac{n_{surface\ nanofil}}{n_{volume\ nanofil}} \times 100 = 24\% \quad (3)$$

Ainsi, pour un tel nanofil, 24 % des atomes sont affectés par la surface. Bien que ce nombre paraisse petit, il est intéressant de tracer la variation du rapport  $n_{surface\ (nano)fil} / n_{volume\ (nano)fil}$  en fonction du diamètre du nanofil. Cette variation est représentée sur la Figure 5. Il apparaît clairement que la surface d'un nanofil devient non négligeable dès que l'on atteint un diamètre de 100 nm. Lorsque le diamètre du nanofil est inférieur à 10nm, la proportion du nombre d'atomes en surface sur le nombre d'atomes en volume augmente de façon exponentielle, et pour une valeur du diamètre du tube inférieure à 5nm plus de la moitié des atomes constituant le nanofils sont des atomes de surface.

Pour les nanomatériaux, les effets quantiques, et notamment le comportement ondulatoire des électrons (respectivement les trous) ne peuvent plus être négligés pour décrire la structure électronique des bandes de conduction et de valence de nanostructures. De ce fait, il apparaît que la densité d'états des

électrons (respectivement des trous) est modifiée et tend vers une quantification des niveaux d'énergie possibles pour les électrons (respectivement les trous).

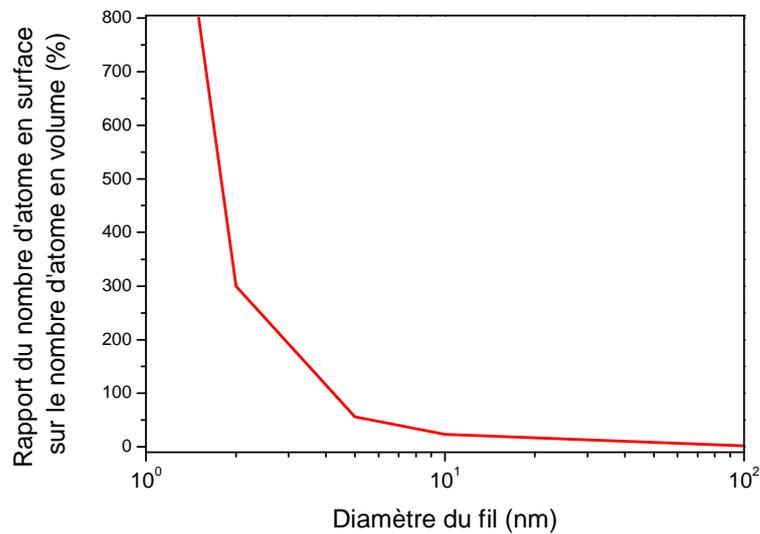


Figure 5: Variation du nombre d'atomes en surface sur le nombre d'atomes en volume en fonction du diamètre du nanofil.

Plus le nombre de dimensions nanométriques d'un objet est grand, plus les états d'énergie des électrons sont quantifiés du fait de la limitation des déplacements des électrons. Il en est de même pour les trous. On parle alors de confinement quantique dans une, deux ou trois dimensions. Dans le cas d'un matériau massif, l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction est égale à l'énergie du gap. Cependant, dans le cas d'un matériau nanométrique, l'énergie permise pour les électrons (respectivement des trous) étant quantifiée, on observe tout d'abord un élargissement du gap, mais aussi une quantification des énergies pour passer de la bande de valence à la bande de conduction.

A partir de la recherche fondamentale qui prédit de nouveaux comportements à cette échelle, des perspectives importantes se dessinent au niveau des applications<sup>31</sup>. Les nouvelles propriétés ouvrent la voie à d'innombrables développements en matériaux, électronique, pharmacie, chimie, aérospatiale et pour le développement durable. Des avancées en photonique permettront d'améliorer le rendement des cellules solaires. Des nanoparticules métalliques pourront améliorer l'efficacité des catalyses. Des membranes dont les pores seront de taille nanométrique filtreront plus efficacement l'air et les eaux, pour mieux les dépolluer ou les desaliniser, par exemple. Dans le secteur des transports, les véhicules pourront être allégés pour consommer moins, tout en étant davantage sécurisés grâce à des carrosseries renforcées, des pneumatiques plus résistants. Dans le domaine des technologies de l'information les

enjeux sont également considérables. Alors qu'un processeur Intel d'ordinateur, contenait quelques milliers de transistors dans les années 1970, il en contient aujourd'hui 50 000 fois plus. Et bientôt, la mise au point d'un ordinateur quantique pourrait voir le jour grâce aux nanocristaux, nanofils, nanocomposites et à l'électronique moléculaire à l'étude. Pour cela, les chercheurs doivent surmonter la limite physique des circuits intégrés sur silicium en créant de nouvelles architectures optiques, et non électriques. Les capacités de stockage d'information, d'autonomie énergétique et de communication vont intensifier l'interface entre l'Homme et son environnement via des capteurs et autres actionneurs interconnectés ou des appareils portables consommant peu d'énergie électrique et capables de récupérer l'énergie ambiante (énergie nomade). De nouveaux écrans plats – formés de nanoélectrodes, stimulées par une matrice de canons à électrons en nanotubes de carbone - sont en développement. Dans le secteur de la santé, prothèses, implants cochléaires ou valves cardiaques à base de nanomatériaux biocompatibles pourraient voir le jour. Des nanocapsules jusqu'à 70 fois plus petites qu'un globule rouge, pourraient être utilisées pour transporter un principe actif au cœur de l'organe à soigner.

### I.A.3. INCONVENIENTS ET LIMITATIONS DE L'ECHELLE NANOMETRIQUE

La présence de nanoparticules dans un écosystème peut constituer un problème et engendrer des résultats menaçants. Les CNT, les fullerènes, les nanoparticules d'argent, d'oxyde de titane, d'oxyde de zinc, et les particules de fer de taille nanométriques sont fréquemment utilisées dans diverses applications (protection contre les rayonnements ultraviolets, colorants alimentaire, dispositif à émission de champs, imagerie par résonance magnétique etc..). Leurs présences dans l'environnement peuvent affecter directement les êtres humains, les animaux, les plantes et les espèces aquatiques.

L'exposition humaine aux nanoparticules à partir de sources naturelles et anthropiques est produite depuis les temps anciens. Après l'invention des moteurs à combustion et le développement de l'industrie des niveaux importants de pollution de nanoparticules ont surgi dans la plupart des grandes villes et même dans les grandes régions de notre planète, avec des effets climatiques et environnementaux qui sont généralement inconnus. Actuellement, la préoccupation s'est renforcée avec le développement des nanotechnologies, la synthèse de nanomatériaux étant une source de pollution supplémentaire par les nanoparticules lorsque les normes de sécurité de fabrication, manipulation et d'élimination ou recyclage ne sont pas adaptées.

La peau humaine, les poumons, le tube gastro-intestinal sont en contact permanent avec l'environnement. Bien que la peau soit généralement une barrière efficace aux substances étrangères, les poumons et le tube gastro-intestinal sont plus vulnérables. Ces trois voies sont les voies d'entrée

principales pour les nanoparticules naturelle ou anthropique. En raison de leur petite taille, les nanoparticules peuvent ensuite migrer de ces portails d'entrée jusqu'aux systèmes circulatoire et lymphatique, et, finalement, atteindre les tissus et les organes.

Certaines nanoparticules peuvent produire des dommages irréversibles aux cellules par le stress oxydatif et / ou blessure d'un organe. La Figure 6b compare la taille d'une cellule à celles de nanoparticules, il est donc aisé de comprendre pourquoi les nanoparticules sont capables de pénétrer dans les cellules et d'interagir avec divers composants cellulaires (le noyau, les mitochondries, etc.). La Figure 6a résume les possibles effets néfastes sur la santé associés à l'inhalation, l'ingestion et le contact avec des nanoparticules. La recherche sur les animaux et les humains indiquent que certaines nanoparticules sont capables après pénétration dans le corps, de rapidement migrer vers les organes par l'intermédiaire des systèmes circulatoire et lymphatique entraînant des maladies cardiovasculaires, des problèmes des voies respiratoires, jusqu'à parfois la mortalité.

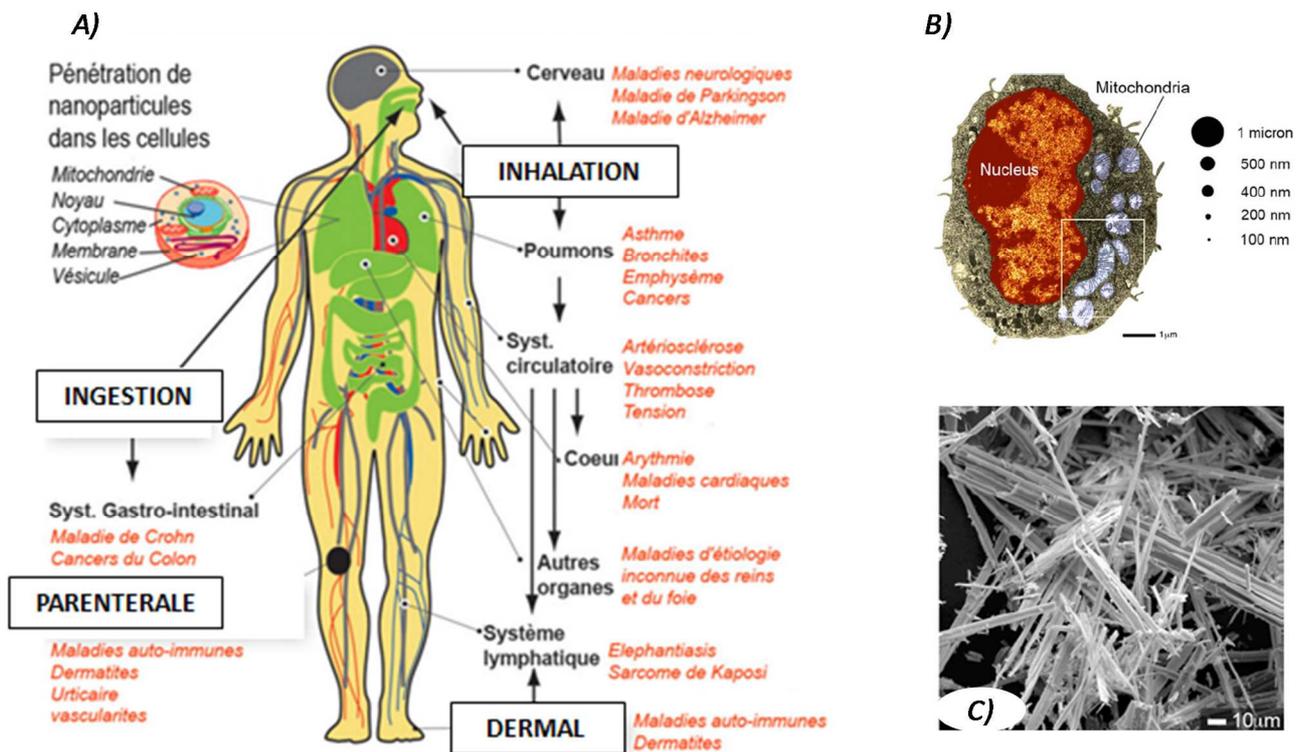


Figure 6: a) Schématisation du corps humain et des différentes voies d'expositions aux nanoparticules, les organes affectés et les maladies associées à partir des études épidémiologiques, in vivo et in vitro<sup>32</sup> ; b) Comparaison de la taille d'une cellule macrophage de rat à la taille de nanoparticules ( à l'échelle). Les macrophages humains sont deux fois plus grands que les macrophages de rat<sup>32</sup>; c) Image obtenue par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de fibres d'amiante de l'Enquête Géologique américaine.

Parmi les nanoparticules les plus connus, l'amiante : matériau fibreux d'origine naturelle est constitué de longues chaînes de silicium et d'oxygène (polysilicate ou longue chaîne de silicate). Une image de microscope électronique à balayage (MEB) de l'amiante peut être vue sur la Figure 6.C. Les fibres d'amiante ont une grande résistance à la traction, sont flexibles, possèdent un caractère retardant de feux et des propriétés isolantes. En raison de ces propriétés intéressantes l'amiante a été largement utilisé dans les matériaux de construction (ciment, planchers, toiture, isolation des tuyaux, et protection contre le feu) et dans l'industrie des matériaux (plaquette de freins)<sup>33</sup>.

L'exposition à l'amiante se produit lorsque sa manipulation isole des fibres qui sont facilement transportées en suspension dans l'air et dans l'eau où elles sont absorbées par inhalation et par ingestion. L'étude des organismes de la santé au travail montrent que l'exposition peut causer le cancer du poumon et le mésothéliome (une forme de cancer rare de la membrane qui tapisse la cavité abdominale et entourant les organes internes)<sup>34</sup>.

Ainsi les effets biologiques et les mécanismes d'action des nanoparticules dépendent de leurs concentrations et de leurs caractéristiques physico-chimiques, notamment de <sup>35</sup>:

- ❖ L'état d'agglomération et / ou d'agrégation (la formation de complexes supramoléculaires ou le degré de dispersion)
- ❖ La composition chimique (degré de pureté, présence d'impuretés, présence ou non de catalyseurs de synthèse) et la structure cristalline ;
- ❖ La taille de particules (longueur, diamètres) et distribution ;
- ❖ La forme, la cristallinité et/ ou la morphologie;
- ❖ La solubilité, la dispersabilité ;
- ❖ L'aire développée en surface de particules, la surface spécifique ;
- ❖ La chimie de surface (la fonctionnalisation, la charge surfacique) ;
- ❖ La densité surfacique de charge

En outre la capacité des nanoparticules à pénétrer dans les cellules et d'affecter leur fonction biochimique est cliniquement utilisée aujourd'hui dans l'administration ciblée de médicaments et l'imagerie cellulaire. Les propriétés de transport de médicament des nanoparticules peuvent par exemple, dans certains cas, être mises à profit pour améliorer la santé humaine en ciblant les cellules cancéreuses ou des bactéries et des virus dangereux.

### I.A.4. STRATEGIE POUR FABRIQUER DES NANOSTRUCTURES

Une grande variété de techniques permet de synthétiser des matériaux nanostructurés. Ces techniques peuvent être classées en deux catégories<sup>36</sup> en fonction de la direction de développement de la taille des matériaux mis en œuvre: une approche partant de particules à l'échelle micrométrique et les transformant en nanoparticules dite « top-down » et une approche partant de l'atome, l'ion assemblé en nanoparticules dite « bottom-up ». L'approche descendante a été la première développée pour atteindre les tailles nanométriques. Partant d'un bloc massif de matériau, il s'agit de venir structurer la matière pour atteindre les formes et les dimensions recherchées. La méthode ascendante consiste à bâtir des structures atome par atome ou molécule par molécule. La Figure 7 illustre ces deux approches et les méthodes de synthèse associées. Pour fabriquer des nano-objets, le milieu de croissance est un paramètre de première importance, et permet de regrouper les processus par similarité du mécanisme de synthèse, des caractéristiques de production, et des facteurs influençant les propriétés du produit final, pour évaluer selon des caractéristiques communes un ensemble de méthodes de synthèse. Cependant, un système de classification basé sur un milieu de croissance seule ne suffit pas, certaines méthodes de synthèse ont des caractéristiques uniques qui doivent être évaluées séparément (comme les processus biologiquement assistés et la nanofabrication avec le phénomène d'auto-assemblage ou de lithographie). La Figure 7 donne un aperçu d'un système de classification qui combine les principaux procédés de fabrication basés sur le milieu de croissance et de procédés de synthèse spécialisés pour produire des nanomatériaux. En vertu de ce système de classification combinée, les principaux procédés de synthèse sont : i) en phase vapeur / aérosol, ii) en phase liquide, iii) en phase solide.

Pour chaque classification de production majeure sur la Figure 7, les méthodes de synthèse correspondantes sont données dans un encadré lié au groupe par une flèche. Il est important de noter que ce n'est pas un examen complet de la fabrication des nano-objets, mais plutôt une collection des principales méthodes et des variations communes qui illustrent l'éventail des méthodes de fabrication et leurs caractéristiques de production et d'exposition. D'autres méthodes existent qui peuvent ou ne peuvent pas correspondre exactement à l'un des groupes ci-dessus (ou est une combinaison de méthodes) et de nouvelles méthodes sont continuellement développées qui ne sont pas abordées dans ce chapitre.

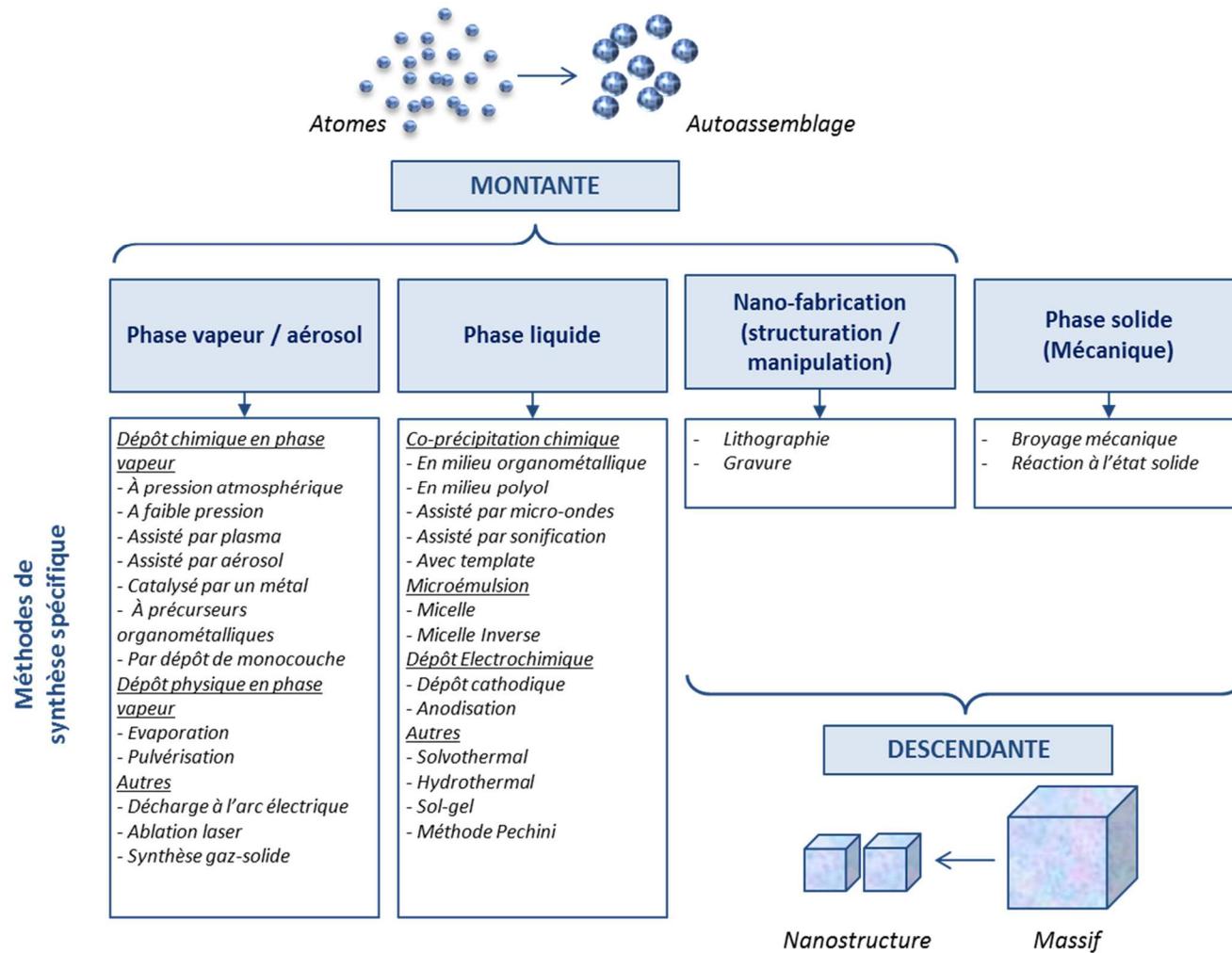


Figure 7: Vue d'ensemble des procédés de synthèse de nano-objets et leurs classifications <sup>37</sup>

### I.B. NANOFUORURES

---

Nous allons à présent nous focaliser exclusivement sur l'état de l'art portant sur l'obtention de nanofluorures.

#### I.B.1. NANOSTRUCTURATION DE FLUORURES DE METAUX

Ces dernières années, la recherche s'est orientée vers la nanochimie de composés fluorés. Ce nouvel intérêt croit avec les perspectives d'applications des nanofluorures telles que la catalyse<sup>38</sup>, les biocapteurs<sup>39</sup>, l'énergie<sup>40</sup>, la détection médicale<sup>41</sup> etc... La synthèse de nanofluorures peut être réalisée par des procédés de synthèse en phase vapeur, liquide, et solide assistés parfois par une action mécanique, des ultrasons ou encore les micro-ondes. Chaque méthode de synthèse possède ces propres avantages et inconvénients. Le choix du protocole de synthèse est déterminé par les exigences en matière de nanoparticules: composition de la phase, taille, distribution de taille, état d'agglomération, état de surface, etc.

##### I.B.1.1. Méthodes en phase liquide

Il est important de préciser que les méthodes en solution ne permettent généralement pas de changer le degré d'oxydation du métal dans le fluorure correspondant. Il est donc souvent nécessaire d'utiliser comme précurseur le métal dans son degré d'oxydation désiré.

###### I.B.1.1.1. Sources d'ions fluorures en milieu aqueux

Les sources d'ions fluorure (F<sup>-</sup>) en milieu aqueux sont généralement issus de sels inorganiques soluble dont les plus communes sont le fluorure d'ammonium NH<sub>4</sub>F<sup>54</sup>, le difluorure d'ammonium NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub><sup>42</sup>, les fluorures alcalins (NaF, KF, RbF et CsF)<sup>54</sup>, et l'acide fluorhydrique HF aqueux<sup>54</sup> (Tableau 1). Ce dernier, issu de la dissolution en solution du fluorure d'hydrogène gazeux (HF<sub>g</sub>) dont la solubilité en solution est importante, est un acide faible de pK<sub>a</sub> égal à 3,20 à 25°C<sup>43</sup> (i.e. une constante d'équilibre de 3,55x10<sup>-4</sup>). La dissociation de l'acide fluorhydrique en solution aqueuse n'est pas totale, seulement quelques espèces HF sont dissociées. De plus, l'ion fluorure est le plus petit anion de la classification périodique, fortement électronégatif, et peu polarisable de par une densité de charge élevée, en solution il devient fortement basique et tend à capter un proton<sup>44</sup>. En effet, il forme des liaisons hydrogène fortes<sup>45</sup> et devient extrêmement solvaté par l'eau (plus généralement par les solvants protiques polaires), réduisant considérablement son caractère nucléophile, et sa réactivité par la formation de sphères de solvation stables.

Des paramètres autres que le rayon ionique du contre cation peuvent influencer le pouvoir fluorant en solution de l'ion fluorure, comme l'acidité de la solution qui favorise la fluoration <sup>46</sup>, ou le choix du solvant. Un solvant protique polaire, solvate fortement l'anion par des liaisons hydrogènes. Plus l'anion est dur, plus la liaison hydrogène est efficace, et plus l'anion est solvaté et donc moins il est réactif. Dans le cas d'un solvant aprotique dipolaire (diméthylformamide DMF, Diméthylsulfoxyde DMSO, Acétonitrile CH<sub>3</sub>CN, *N*-Méthyl-2-pyrrolidone NMP), l'absence de liaison hydrogène, entraîne une faible solvatation de l'anion n'influençant pas sa réactivité.

Tableau 1: Constantes physiques de quelques sels fluorés (déc : température de décomposition)

Nom	Formule	Etat de la matière	T <sub>f</sub> /°C	T <sub>eb</sub> /°C	Solubilité qualitative
Fluorure d'ammonium	NH <sub>4</sub> F	Solide	déc		légèrement soluble EtOH
Fluorure d'hydrogène	HF	Gaz	-83,35	20	très soluble H <sub>2</sub> O, EtOH, légèrement soluble éthyl éther
Fluorure de lithium	LiF	Solide	848,2	1673	soluble acides
Fluorure de sodium	NaF	Solide	996	1704	insoluble EtOH
Fluorure de potassium	KF	Solide	858	1502	
Fluorure de rubidium	RbF	Solide	833	1410	insoluble EtOH
Fluorure de césium	CsF	Solide	703		soluble MeOH, insoluble dioxolane, pyridine
Difluorure d'ammonium	NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	Solide	125	240 déc	
Difluorure de sodium	NaHF <sub>2</sub>	Solide	>160	déc	
Difluorure de potassium	KHF <sub>2</sub>	Solide	238,9		insoluble EtOH
Difluorure de rubidium	RbHF <sub>2</sub>	Solide	188		
Difluorure de césium	CsHF <sub>2</sub>	Solide	170		

La Figure 8 schématise le pouvoir fluorant de l'ion fluorure en fonction du cation associé. Le fluorure d'ammonium est intégré au sein de l'échelle du pouvoir fluorant des sels de fluorures d'alcalins par comparaison au rayon ionique de l'ammonium (1,45 Å) relativement proche de celui du rubidium (1,52 Å) et faisant abstraction de son caractère acide faible favorisant la fluoration (K<sub>a</sub> > K<sub>b</sub>).

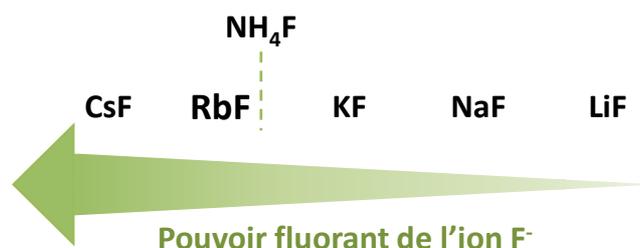


Figure 8: Echelle du pouvoir fluorant de l'ion fluorure en solution en fonction du contre cation

D'autres sources d'ions fluorures peuvent également être utilisées telles que les sels de bifluorure d'alcalins ou d'ammonium de type  $AHF_2$  ( $A = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$ ). Leur solubilité en solution est généralement abaissée vis-à-vis de leur homologue non hydrogéné (Tableau 1). De par la présence d'un proton ( $H^+$ ), le bifluorure a un caractère basique, dont l'acide conjugué est le difluorodihydrogène qui se dissocie en fluorure d'hydrogène. La plupart des ions bifluorures en solution sont dissociés.

### I.B.1.1.2. Précipitation en solutions aqueuses

De nombreux fluorures de métaux sont insolubles dans l'eau, leur précipitation (ou co-précipitation) est connue depuis les débuts de la chimie du fluor. Généralement peu coûteuse et facile à mettre en œuvre cette méthode permet à la fois la synthèse de petites quantités et la production à l'échelle industrielle. L'utilisation de l'eau comme milieu réactionnel est un atout pour la protection de l'environnement. Cependant, une étape de lavage est souvent nécessaire pour éliminer les sels de contre ions rendant les protocoles compliqués et laborieux. Le précipité est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau ou avec un solvant approprié, et séché à une température comprise en 50 et 100° C pour produire de façon général un fluorure de faible cristallinité.

Lors de l'étape de précipitation, il est possible de contrôler précisément la composition chimique, la phase cristalline et la morphologie des nanoparticules. La phase cristalline et la morphologie (taille et forme) des nanoparticules dépendent de la concentration en cations métallique et du pH de la solution<sup>47,48</sup>. En particulier, il est possible d'ajuster la taille moyenne des nanoparticules en modifiant seulement le pH<sup>47,49</sup>. Le choix de l'agent fluorant affecte la composition des produits et la morphologie des particules formées. En raison du rapport surface/volume élevé, les nanoparticules formées à partir de la phase liquide par co-précipitation tendent à s'agréger dans la solution pour pouvoir réduire leur énergie de surface. Pour stabiliser les nanoparticules et contrôler leur croissance cristalline, des surfactants peuvent être ajoutés à la suspension de nanoparticules tel que le polyéthylène glycol (PEG), le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), le polyvinylpyrrolidone, le dodécylbenzènesulfonate de sodium<sup>50</sup>.

### I.B.1.1.3. Synthèse solvothermale

La synthèse de nanofluorures en solution dans des conditions solvothermales a fait l'objet de nombreuses publications. La méthode consiste à la dissolution des sels de précurseurs métalliques dans un solvant non aqueux (par opposition à hydrothermale) chauffé à haute température et sous pression (supérieure au point de critique) dans un récipient scellé (i.e.

autoclave). L'élévation de la température permet d'accroître la solubilité des solides et d'accélérer la cinétique de réaction chimique. Celle-ci se produit pendant plusieurs heures (typiquement de 6 à 48h) conduisant à la nucléation et à la croissance des nanoparticules. Contrairement à d'autres méthodes en milieu liquide, en raison d'une pression élevée, les réactions solvothermales produisent généralement des nanoparticules cristallines, relativement pures et par conséquent ne nécessitant pas d'étapes de purification ou de recuit post-traitement. Cependant ce procédé présente des inconvénients liés aux conditions expérimentales difficiles telles que la température élevée, l'atmosphère anhydre et inerte (sans oxygène), la toxicité des matières premières, leur coût élevé, et la conception expérimentale souvent multi-étapes.

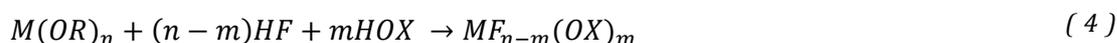
Il est possible de contrôler la taille, la forme et la pureté de la phase cristalline des nanoparticules lors de la synthèse. Les études montrent que la taille des particules augmente avec la température de synthèse et le temps de réaction<sup>51</sup>. Des expériences de croissance contrôlée ont aussi été effectuées pour étudier l'influence du rapport molaire ( $M^{n+}/F^-$ ) sur la morphologie et la composition des produits finaux. Dans le cadre de la synthèse de fluorure d'ammonium (III) la nanostructuration évolue avec le taux de fluor<sup>52</sup>. L'augmentation de la proportion d'ions fluorures vis-à-vis du cation métallique permet, dans la synthèse de nanofils de fluorures d'ammonium de lanthanides, d'uniformiser la morphologie unidimensionnelle des nanoparticules synthétisées et d'accroître la longueur des fils<sup>51a</sup>. En outre, le pH du milieu permet d'effectuer un contrôle de la morphologie et de la structure des nanoparticules<sup>53</sup>. C'est ainsi que l'introduction d'une grande quantité de  $HF_{aq}$  en milieu chlorure ( $AlCl_3$ ) mène à une forte acidification du milieu permettant de stabiliser les molécules d'eau en tant que ligand au détriment des groupements hydroxyles<sup>52</sup>. Les travaux de thèse de Damien Dambournet<sup>52</sup> portant en particulier sur la synthèse de nanofluorures d'aluminium (III) révèlent l'effet de la nature du précurseur métallique sur le type structural de composé synthétisé. L'utilisation d'un précurseur nitrate conduit à l'obtention d'une phase hexagonale pure tandis qu'un précurseur alkoxyde permet d'obtenir un composé cubique.

Le choix de solvant non aqueux, en outre de protéger les nanofluorures d'une contamination par l'oxygène et la formation de structures hydratées, permet de stabiliser la surface des nanoparticules et de prévenir leur croissance et leur agglomération<sup>54</sup>. Des solvants polaires et non polaires peuvent être utilisés comme milieu de synthèse pour ces techniques on peut citer comme exemples : le n-heptane<sup>55</sup>, méthanol<sup>56</sup>, n-(-2hydroxyethyl) éthylènediamine (HEEDA)<sup>57</sup>.

#### I.B.1.1.4. Méthode sol-gel

La méthode sol-gel fluorolytique<sup>58</sup> est une méthode dite de chimie douce, elle comprend trois étapes menant à la préparation de fluorure de métaux généralement amorphe vis à-vis des rayons X et présentant une très grande surface spécifique (supérieure à 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Dans un premier temps, un alcoxyde métallique est fluoré par voie liquide dans un solvant organique contenant de l'acide fluorhydrique HF anhydre, cela permet la formation d'un fluoroacétate métallique par la création de liaison M-F. Cette étape ressemble étroitement à la première étape de la voie sol-gel par hydrolyse. La seule différence importante est l'eau en tant que réactif qui dans la synthèse sol-gel fluorolytique est complètement remplacée par le fluorure d'hydrogène entraînant directement la formation de liaisons M-F. Les liaisons formées ne peuvent subir de réactions de condensation. Cependant un réseau tridimensionnel peut quand même être formé de par le fort caractère pontant du fluorure. Seuls quelques rares exemples de fluorures solides présentent un fluor terminal (i.e. non-pontage de l'ion fluorure)<sup>59</sup>. La troisième étape permet de compléter la fluoration en utilisant un agent fluorant gazeux : l'acide fluorhydrique ou le fluor moléculaire. Le solide ainsi obtenu présente une grande surface spécifique et une forte acidité de Lewis (avec un intérêt de l'acidité en catalyse).

Cette nouvelle voie de synthèse dite « fluorolytique » a été publiée pour la première fois en 2003 pour la synthèse de fluorure d'aluminium (III) de grande surface spécifique, puis développé comme une approche générale pour la synthèse de nanofluorures métalliques.<sup>58, 60</sup>. A partir de résultats par analyse RMN, on montre que l'introduction d'eau dans le système de réaction a permis de transformer les unités M-OR en unité M-OH permettant la formation d'hydroxyfluorure métallique. Ainsi, la synthèse sol-gel fluorolytique ne se limite pas aux fluorures métalliques, mais par modification donne également un excellent accès aux fluorures d'hydroxyde par la réaction ( 4 ).



La méthode sol-gel fluorolytique ne requiert pas de températures élevées, ou de recuits nécessaires à la cristallisation du matériau. Elle permet d'obtenir des nanoparticules de tailles très faibles.

#### I.B.1.1.5. Synthèse assistée par micro-ondes

Les synthèses inorganiques peuvent être activées thermiquement par un chauffage assisté par micro-ondes. L'intérêt de la méthode réside dans l'augmentation de la vitesse de réaction à basse

température<sup>61</sup>, permettant de réduire le temps de réaction de quelques heures à quelques minutes. Le chauffage par micro-ondes accélère également la cinétique de cristallisation permettant l'obtention de nanomatériaux homogènes en taille, et la stabilisation de nouvelles phases<sup>62</sup>. Ce système de chauffage est enfin simple et économe en énergie. L'ensemble des avantages de la technique est attribué au processus de chauffage qui n'est pas limité par la conductivité thermique de la cuve.

L'élévation de température directement en cœur de solution, sans gradient de température résulte de l'interaction entre l'onde et la matière. La composante du champ électrique associé à l'onde électromagnétique provoque des mouvements moléculaires par migration d'espèces ionique et/ou par rotations d'espèce dipolaires. Les mécanismes responsables de ces mouvements moléculaires sont appelés (i) mécanisme de polarisation dipolaire et (ii) mécanisme de conduction ionique. (i) Il est important de souligner que le mécanisme de conduction ionique conduit à un effet plus important que la polarisation dipolaire. Les micro-ondes sont absorbées par le solvant, les réactifs, les intermédiaires et les produits de synthèse en fonction de leur facteur de perte déterminé par l'équation  $\tan(\delta) = \epsilon''/\epsilon'$ , où  $\epsilon''$  est la perte diélectrique traduisant l'efficacité avec laquelle une radiation électromagnétique est convertie en chaleur, et  $\epsilon'$  la constante diélectrique décrivant la capacité d'une molécule à être polarisée sous un champ électrique. Ce facteur de perte correspond donc à la mesure de l'aptitude pour un matériau spécifique du solvant à convertir l'énergie électromagnétique en chaleur pour une fréquence et une température données<sup>63</sup>.

Le procédé de chauffage assisté par micro-ondes a permis la synthèse de différentes nanostructures de fluorure d'aluminium (III) avec l'utilisation d'acide fluorhydrique comme source d'ions fluorures<sup>64</sup>. Boyer et al. ont synthétisés des nanoparticules hydrophiles de fluorures de barium et d'yttrium dopées au cérium et au terbium par chauffage micro-ondes dans un laps de temps de quelques minutes utilisant de l'éthylène glycol comme solvant et  $\text{NH}_4\text{F}$  comme source de fluor<sup>65</sup>.

### I.B.1.1.6. **Synthèse assistée par des liquides ioniques**

Les liquides ioniques contenant du fluor (LIs) ont été proposés comme une alternative « verte » aux solvants organiques utilisés régulièrement. Les LIs possèdent des points d'ébullition bas (<100°C), une faible viscosité, et une large fenêtre électrochimique<sup>66</sup>. Fortement polaires et non coordinants, les LIs possèdent une capacité supérieure à la dissolution des cations métalliques, et à la stabilisation de la surface des nanoparticules leur conférant la possibilité d'agir en tant que solvants, agents d'encapsulation, ou agents tensio-actifs<sup>67</sup>. Par conséquent, les liquides ioniques

ont été révélés comme un milieu de réaction attrayant pour les nanomatériaux inorganiques et plus particulièrement les nanofluorures. Les anions tétrafluoroborate [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], hexafluoroborate [BF<sub>6</sub><sup>-</sup>] et hexafluorophosphate [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] ne sont pas stables et se décomposent thermiquement ou s'hydrolysent lentement libérant des ions fluorures dans des conditions appropriées<sup>68</sup>. En effet, l'eau issue de sels hydratés de cations métalliques par exemple, entraîne l'hydrolyse rapide de l'ion BF<sub>4</sub><sup>-</sup><sup>69,70,71</sup>, dans des conditions de chauffage particulières pour libérer BF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O et l'anion F<sup>-</sup> comme indiqué dans l'équation (5). En conséquence le cation métallique solvaté M<sup>n+</sup> se combine avec l'anion F<sup>-</sup> pour former le précipité MF<sub>n</sub>.



La synthèse de nanoparticules fluorées peut ainsi être réalisée en utilisant un liquide ionique comme simple source d'ions fluorures. Le groupe de Chen ont obtenu par exemple des nanoparticules de type LnF<sub>3</sub> (Ln = La-Nd, Sm, Eu, Tb, Er) par précipitation d'un mélange sels de nitrate, acetylacetonate, acetate avec différents liquide ionique, incluant 1-n-butyl-3-methylimidazolium tétrafluoroborate ([Bmim][BF<sub>4</sub>]), 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([Bmim][PF<sub>4</sub>]), 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([Omim][PF<sub>4</sub>])<sup>72, 73</sup>. Plus récemment, Kun Rui et al.<sup>74</sup> ont réussi à synthétiser un fluorure de manganèse (II) nanostructuré et pur par la méthode solvothermale, le liquide ionique ([Bmim][BF<sub>4</sub>]) étant ici une source d'ions fluorures et l'acétate tétrahydrate de manganèse (II). En outre, le liquide ionique peut être exploité à la fois comme solvant/co-solvant, réactif et template. C'est ainsi que le groupe de Kong et de Xu reporte la synthèse de nanoparticule de type NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er/Tm par la méthode solvothermale dans ([Bmim][BF<sub>4</sub>]) utilisé comme solvant/co-solvant, réactif et template<sup>75, 76</sup>.

Jacob et ses co-auteurs<sup>70</sup> ont synthétisé entre autres les fluorures FeF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub> avec le liquide ionique ([Bmim][BF<sub>4</sub>]) sous irradiation pendant dix minutes. Ils ont mis en évidence l'influence du temps de réaction sur la phase formée, l'utilisation des micro-ondes pendant deux minutes entraine la formation de l'oxyde de fer (III) alors que pour dix minutes le fluorure de fer (II) est formé par réduction du fer. La présence de carbone dans le produit final permet de supposer une décomposition du liquide ionique avec l'augmentation du temps de réaction libérant des ions fluorures, et le carbone formé joue le rôle d'agent réducteur pour les ions Fe<sup>3+</sup>.

D'autre part, l'augmentation de la quantité de molécules d'eau présentes dans le milieu augmente la nature cristalline du produit final et modifie la morphologie du produit passant de nano-barres à des nano-billes<sup>70</sup>. Le type de liquide ionique utilisé peut moduler la morphologie et

la taille de nanoparticules synthétisées, en effet en fonction du cation et de l'anion composant le liquide ionique, la densité, et l'hydrophobicité par exemple peuvent varier<sup>73</sup>. Les LI contenant du fluor peuvent donc jouer des rôles multiples de solvants, de réactifs et de templates souples.

### **I.B.1.2. Méthodes en phase solide**

Peu d'exemples de synthèse en phase solide ont permis la synthèse de nano-objets de fluorures de métaux.

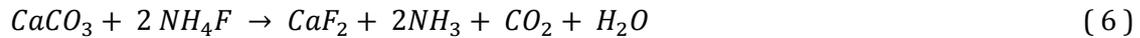
#### **I.B.1.2.1. Broyage mécanique**

Le mélange mécanique est une méthode de synthèse TOP-DOWN simple pouvant être réalisé avec ou sans réaction chimique à l'état solide, permettant de réduire la tailles des grains, et de diminuer la taille des domaines de cohérence des cristallites au sein des grains par action d'une force mécanique. Deux types d'appareil sont utilisés : le broyeur planétaire dont le mouvement des billes induit des effets de friction et de choc sur la poudre, et le broyeur vibrant à haute fréquence basé sur un phénomène de chocs. Lors d'un broyage mécanique, les principales variables qui déterminent les caractéristiques du produit fini hormis la méthode de broyage utilisé sont : l'atmosphère du broyage, la puissance exercée, le milieu de broyage (nature chimique des billes de broyage), la vitesse (tours par minute), et le temps de broyage.

Concernant le mécanisme de réduction de la taille, trois scénarios différents peuvent être a priori attendus: (1) une amorphisation complète donnant lieu à des microparticules et des nanoparticules amorphes, (2) la fragmentation successive de la poudre microcristalline initiale menant à une large distribution de taille des particules allant de l'échelle du nanomètre au micromètre et (3) un processus itératif constitué par fragmentation successive et la soudure, conduisant à des agrégats microcristallins constitués de grains nanocristallins séparés les uns des autres par des joints de grains.

Ainsi, certains fluorures de métaux de taille nanométrique ont pu être synthétisés par broyage d'une poudre commerciale<sup>77</sup>. La mécanochimie permet également la synthèse de fluorures de métaux binaires tels que  $\text{CaF}_2$ <sup>78</sup> et  $\text{AlF}_3$ <sup>79</sup> grâce à l'utilisation d'un sel fluoré comme source d'ions F<sup>-</sup>. Les produits de départ de la réaction mécanochimique doivent être choisis de sorte que l'anion du composé métallique et le cation de produit de départ de l'ion fluor soient de préférence volatils. Ainsi  $\text{NH}_4\text{F}$  a été utilisé comme agent de fluoration, pour la libération de  $\text{NH}_3$ . L'utilisation du carbonate de calcium conduit à la formation du fluorure de calcium suivant la

simple réaction chimique ( 6 ). A l'exception de CaF<sub>2</sub>, tous les autres produits sont volatils résultant en une poudre pure nano- cristalline.



La mécano-chimie peut être utilisée pour réaliser des mélanges ternaires par réaction entre deux phases fluorées. C'est ainsi que des phases complexes de type A<sub>2</sub>MF<sub>4</sub> (A = K, Rb et M = Mg, Co, Cu)<sup>80</sup> par la combinaison de poudre de type AF et MF<sub>2</sub> ont été obtenues. De même N. Dimov et al.<sup>81</sup> ont synthétisé des composés de type NaMF<sub>3</sub> (M<sup>2+</sup> = Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>).

#### I.B.1.2.2. Décomposition thermique

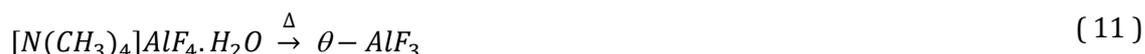
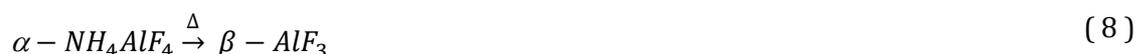
Les sels acides fluoro-organiques, principalement, l'acide trifluoroacétique peuvent être utilisés pour la synthèse de fluorures par thermolyse. Sous des conditions réactionnelles particulières, des échantillons très dispersés avec une surface spécifique élevée peuvent être préparés.

La décomposition de trifluoroacétate peut être accompagnée de la formation de phase carbonée solide. La décomposition peut être effectuée en atmosphère inerte sous vide dynamique, par la méthode de flux et par la méthode de déposition en phase vapeur, tandis que la décomposition de trifluoroacétate sous air conduit à la formation d'oxyfluorures.

La décomposition d'aiguilles de NH<sub>4</sub>LnF<sub>4</sub> (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd et Tb), synthétisées par précipitation en solution méthanolique a permis l'obtention de nanofluorure de type LnF<sub>3</sub> avec le maintien de la morphologie initiale et la libération des espèces gazeuse (↑) NH<sub>3</sub> et HF. L'équation de décomposition est résumée ci-dessous :



De même, les travaux de Kemnitz et al.<sup>82</sup>, ont permis la synthèse des différentes variétés allotropiques de fluorures d'aluminium par décomposition thermique d'un précurseur. Les équations ( 8 ), ( 9 ), ( 10 ), et ( 11 ) résumant les différentes étapes menant aux diverses variétés allotropiques de fluorure d'aluminium (III)<sup>83</sup>, le symbole (Δ) indique la mise en température .



Une autre stratégie de synthèse a permis l'obtention de nouvelles phases métastables :  $\eta$ -,  $\kappa$ - et  $\theta$ - $AlF_3$ <sup>84</sup>. Pour cela une voie non-aqueuse a été mise en œuvre pour obtenir des sels de fluoroaluminate de formule générale  $XAlF_4$  ou X est un cation organique ( $X = \text{pyridineH}^+$ ,  $N(CH_3)_4^+$ ,  $NH_4^+$ ). La décomposition thermique de ces sels libère une espèce volatile de type XF, générant ainsi le solide cristallisé  $AlF_3$ .

### **I.B.1.3. Méthodes en phase gaz**

La technique de dépôt chimique en phase vapeur est une méthode physique permettant la condensation de nano-matériaux à partir d'une phase vapeur à la surface d'une cible, donnant généralement lieu à la formation d'un film mince.

Quatre précurseurs fluoroorganiques ont été comparés dans le but de réaliser la synthèse de films minces de fluorure de sodium (NaF) par dépôt chimique en phase vapeur<sup>85</sup>. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'utilisation de l'hexafluoroisopropoxyde de sodium  $(CF_3)_2CHONa$ . Les précurseurs de type fluoroalcoxydes ont été utilisés dans la synthèse de fluorures par dépôt chimique en phase vapeur<sup>86</sup>. Et l'hexafluoroacétylacétonate de lanthane anhydre a servi de précurseur<sup>87</sup> pour la préparation de films d'épaisseur nanométrique de  $LaF_3$ .

D'une façon générale, cette méthode de dépôt en phase gazeuse (CVD) délivre des produits de haute qualité, mais les rendements sont souvent faibles. De plus, les variables comme la concentration en oxygène, les impuretés dans la phase gazeuse et le temps de chauffage doivent être bien contrôlés pour obtenir des produits purs et de bonnes qualités. Ces méthodes présentent également un coût de fabrication relativement élevé.

## I.B.2. FLUORATION DE NANOSTRUCTURES

### I.B.2.1. Fluoruration gaz-solide

#### I.B.2.1.1. Fluor moléculaire

Le fluor moléculaire ( $F_2$ ) est un gaz jaune pâle à température et pression ambiante avec une odeur caractéristique (i.e. piquante). Plus lourd que l'air, ce gaz est excessivement toxique et agressif. Sa température d'ébullition est de  $-188\text{ }^\circ\text{C}$  et, la transition solide liquide s'effectue à  $-218,6\text{ }^\circ\text{C}$ . L'énergie de dissociation de la liaison F-F est de  $158\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , soit la valeur d'énergie de dissociation la plus petite de l'ensemble des molécules diatomiques. À l'opposé de la très forte énergie de liaison du fluor avec d'autres éléments, une liaison F-F est facilement dissociable. Ainsi le fluor moléculaire réagit facilement avec d'autres substances, même avec un gaz rare comme le xénon et le krypton à des températures élevées (formation majoritaire de  $XeF_2$  et  $KrF_2$ ). Cependant, il ne réagit pas avec l'azote moléculaire, permettant sa dilution. La manipulation de  $F_2$  demande en outre un environnement dépourvu d'humidité pour éviter la formation d'acide fluorhydrique ( $HF_g$ ).

La fluoruration directe ou dynamique utilise un flux de fluor moléculaire  $F_2$ , comme agent fluorant. Le dispositif mis en place au laboratoire est représenté sur la Figure 9. Il comprend notamment un four piloté par un régulateur numérique de température, permettant de chauffer jusqu'à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  avec une rampe de température définie. Le four contient un réacteur tubulaire horizontal en nickel passivé par une couche dense de  $NiF_2$  (la passivation est réalisée préalablement à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  par réaction avec  $F_2$ ). Les zones froides du dispositif sont en acier inoxydable et un système de refroidissement du réacteur par circulation d'eau est placé aux deux extrémités. L'arrivée du gaz ( $N_2$  ou  $F_2$ ) peut être régulée à l'aide des différentes vannes situées en amont du dispositif. L'azote desséché sert à purger l'atmosphère du réacteur, que ce soit avant la synthèse pour éliminer l'humidité et l'oxygène résiduel, ou après, afin d'éliminer le fluor moléculaire  $F_2$  n'ayant pas réagi. En sortie, un piège contenant de la chaux sodée composé d'un mélange d'hydroxyde de sodium ( $NaOH$ ), et d'hydroxyde de calcium ( $Ca(OH)_2$ ), pour principalement neutraliser HF et réagir avec l'excédent de  $F_2$ .

D'un point de vue expérimental, le protocole de synthèse consiste à faire réagir directement le fluor gazeux et le matériau nanostructuré à une température de fluoruration définie et inférieure à la température de décomposition du matériau.

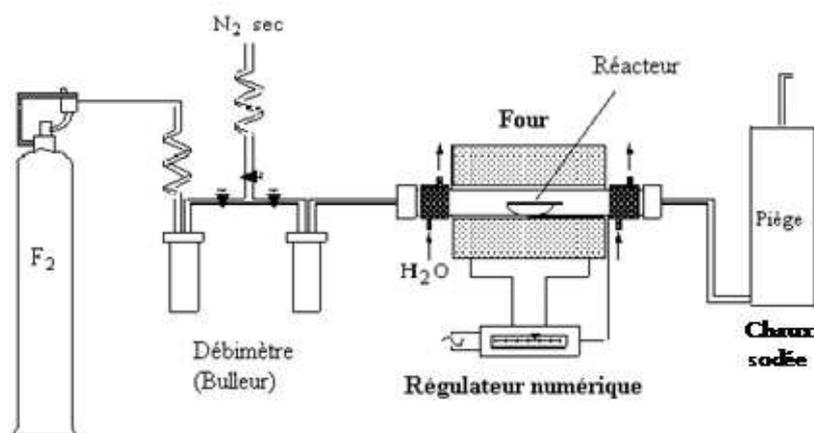


Figure 9: Schématisation d'un banc de fluoration

En outre, des limites apparaissent lors de la fluoration de certains matériaux dits « fragiles » de type polymère, carbones poreux ou SWCNT, dues à la grande réactivité du fluor moléculaire. En effet, lorsqu'un flux dynamique est utilisé, le fluor moléculaire se trouve toujours en excès à la surface du nano-objet pouvant conduire à une dégradation si la température est trop élevée ou si l'agent fluorant est introduit trop rapidement.

#### I.B.2.1.2. Décomposition d'agent fluorant solide

Principalement connue pour la synthèse des fullerènes fluorés<sup>88</sup>, la fluoration par agent fluorant solide s'est récemment développée pour la fluoration des nano-carbones<sup>89</sup>. Cette méthode a pour objectif de fournir exactement la quantité de fluor nécessaire à un composé à fluorer, de façon à favoriser la réactivité et à limiter sa décomposition sous la forme de fluorures inorganiques volatiles. Elle est également appelée « fluoration contrôlée ». Selon l'agent fluorant solide utilisé, durant sa décomposition thermique, du fluor moléculaire ou atomique peut être générée in-situ. Le fluor atomique possédant une réactivité supposée supérieure à celle du fluor moléculaire  $F_2$ , et une diffusion dans les matrices facilitée de par ses dimensions permet une meilleure répartition des atomes de fluor sur la matrice.

Les fluorures pouvant se décomposer en donnant lieu à ces espèces fluorées réactives sont souvent des composés de fluorures d'élément à leur plus haut degré d'oxydation. Le laboratoire dispose d'une gamme élargie d'agents fluorants solides grâce à la fluoration de différents précurseurs sous  $F_2$ . La Figure 10 classe les fluorures susceptibles de libérer une espèce fluorante en fonction de leur énergie de dissociation. Cette échelle a été établie par Goryunkov et al. pour la fluoration des  $C_{60}$  à partir de l'enthalpie de réaction de défluoration des fluorures<sup>90</sup>.

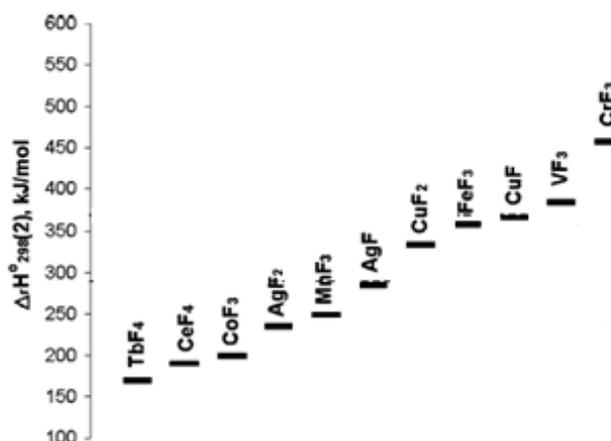


Figure 10 : Echelle quantitative du pouvoir fluorant de fluorures inorganiques<sup>90</sup>

Par ailleurs, selon une étude de Chilingarov et *al.*<sup>91</sup>, TbF<sub>4</sub> constitue un excellent générateur de fluor atomique F• selon l'équation de décomposition ( 12 ).



Le fluor atomique se recombine ensuite en fluor moléculaire et l'équilibre  $2\text{F}^\bullet \leftrightarrow \text{F}_2$  s'établit. La réactivité du fluor atomique F• étant supérieure à celle du fluor moléculaire F<sub>2</sub>, il est consommé lors de la réaction avec le carbone et l'équilibre est déplacé dans le sens de sa formation au détriment du fluor moléculaire F<sub>2</sub>. Cet équilibre permet de maintenir une concentration constante et un apport régulier de fluor atomique sur une dizaine d'heures dans les conditions expérimentales habituelles.

### I.B.2.1.3. Acide fluorhydrique

Le traitement de la fluorine de haute qualité (pureté > 97%) aussi appelé fluorure de calcium (II) par de l'acide sulfurique permet la formation de l'acide fluorhydrique (HF<sub>aq</sub>), une solution aqueuse de fluorure d'hydrogène. La distillation de l'acide fluorhydrique conduit à l'obtention du fluorure d'hydrogène anhydre ou acide fluorhydrique (HF<sub>g</sub>). Ce gaz réagit avec de nombreux métaux pour donner un fluorure métallique et permet de conserver le degré d'oxydation du métal précurseur. En effet, l'acide fluorhydrique gazeux est moins oxydant que le fluor moléculaire. L'acide fluorhydrique forme des liaisons hydrogène intermoléculaires et est donc relativement non réactif avec des composés organiques.

### I.B.2.1.4. ***Fluoration catalytique***

La fluoration catalytique permet d'améliorer la réactivité du fluor et donc de pouvoir utiliser des températures de réaction abaissée. Lorsque des quantités infimes d'un fluorure volatil  $MF_n$  tels que HF,  $AsF_5$ ,  $IF_5$ ,  $OsF_6$ ,  $WF_6$ ,  $SbF_5$ , etc, sont introduites dans l'atmosphère fluorante, la température de fluoration peut être abaissée jusqu'à la température ambiante alors que sans ces fluorures inorganiques la température de fluoration sous fluor moléculaire est de 350°C a minima<sup>92</sup>. Ainsi des graphites fluorés ont été obtenus par fluoration dans une gamme de température comprise entre 20°C et 100°C. Ces composés présentent un taux de fluoration  $x$  ( $x$  étant le rapport atomique F /C) inférieur à 0,5 avec une liaison C-F iono-covalente. La valeur du  $x$  obtenu dépend du fluorure  $MF_n$  utilisé, le niveau de fluoration étant liée à l'acidité de Lewis du fluorure inorganique volatil et son interaction avec HF. Les valeurs les plus élevées correspondent à une acidité de Lewis du fluorure inférieure par rapport à celle de HF<sup>93</sup>. Le plus haut degré de fluoration a été réalisé à l'aide  $IF_5$  qui est considéré comme un acide de Lewis légèrement plus faible que HF.

### I.B.2.1.5. ***Paramètres clés de la réaction gaz solide***

Outre les lois de chauffe et de refroidissement du réacteur, le débit des gaz, la température et la pression du milieu réactionnel, la stœchiométrie gaz-solide, la pureté des réactifs et le temps de mise en contact, les facteurs suivants influent sur la réactivité du nano-objet en milieu fluoré gazeux :

❖ La réaction gaz/solide dépend de la taille des grains du précurseur et de leur surface accessible au fluor. Plus la taille de cristallites sera faible, plus la température de fluoration sera basse. En outre, un développement de la porosité induira une réactivité forte vis-à-vis du fluor par augmentation de la surface de contact entre le gaz et le précurseur.

❖ La cristallinité du matériau à fluorer, son accroissement induit des températures de fluoration plus élevées.

A taux de cristallinité comparable, une nanostructure fermée, constituée de tubes emboîtés ou de feuillets enroulés, sera moins réactive qu'une nanostructure ouverte<sup>94</sup>. La courbure du nano-objet peut induire une réactivité accrue. En effet dans le cas des nanocarbones, la courbure implique une proportion de carbone hybridée  $sp^3$ , hybridation moins couteuse en énergie pour la fluoration que l'hybridation  $sp^2$ . En effet, la liaison C-F est par nature hybridée  $sp^3$ . Dans le cas d'un carbone initialement  $sp^2$ , il faudra une énergie supplémentaire pour provoquer le changement d'hybridation.

## **I.B.2.2. Exemple de Fluoration de nanostructures**

### **I.B.2.2.1. Cas général**

Comme discuté en introduction de ce paragraphe, peu d'exemples de fluoration en solution de nanostructures sont disponibles dans la littérature. On trouve cependant quelques exemples procédant par l'utilisation de solution d'acide fluorhydrique comme source d'ions fluorures. C'est ainsi que L. Liu et al.<sup>95</sup> ont réalisé la fluoration d'un précipité d'hydroxyde de fer (III) par ajout d'une solution de  $\text{HF}_{\text{aq}}$  suivie d'un traitement à différentes températures permettant l'obtention des phases  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ , et  $\text{FeF}_3$ . De même C. Chu et al.<sup>96</sup> ont obtenu des sphères composées de fluorure de fer (III) par ajout goutte à goutte d'une solution aqueuse de  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  préalablement formé par fluoration d'hydroxyde de fer (III) en solution d'acide fluorhydrique. Des exemples de post-fluoration en solution de nano-oxyde préparé par voie sol-gel ont également été rapportés dans la littérature<sup>97</sup>.

Le plus grand nombre d'exemples de nanostructures fluorées par réaction gaz-solide est sans conteste le cas des nanocarbones qui fera l'objet d'une attention particulière dans la partie suivante.

### **I.B.2.2.2. Cas particulier des nanocarbones**

Illustrons à présent à travers le cas des nanocarbones, les principaux paramètres clés d'une réaction gaz-solide comme par exemple : l'impact du taux de carbone  $\text{sp}^2$  dans le précurseur et de sa courbure. La Figure 12 montre que plus le taux de carbone hybridé  $\text{sp}^2$  est important, plus la température de fluoration sous un flux de fluor moléculaire sera importante. Le taux limite (rapport molaire F/C) ne dépassera pas 1, voire sera plus faible dans les cas des SWCNT. Au-delà de ces limites, la fluoration ne forme plus un fluorure inorganique solide mais une forme gazeuse volatile.

Le type d'interactions et la force de la liaison entre le carbone et le fluor peut varier dans de larges proportions contrairement aux composés carbone- hydrogène (C - H), dans lesquels la liaison C-H est purement covalente. En fonction de la méthode de fluoration appliquée, la liaison peut adopter un caractère ionique, iono-covalent ou covalent. Cette force de liaison est principalement évaluée par la RMN du solide et dans une moindre mesure par spectroscopie Infrarouge (IR). Ainsi, un caractère ionique pour la liaison C-F est observé dans des composés d'intercalation du graphite impliquant l'ion  $\text{F}^-$ <sup>98</sup>. Tandis qu'un caractère iono-covalent pourra être révélé lorsque le taux de fluoration maximal n'est pas atteint. Le mélange de carbone hybridé  $\text{sp}^2$  et  $\text{sp}^3$  induit une hyperconjugaison entre les liaisons C-F et les orbitales atomiques ( $2p_z$ ) non-

impliquées dans l'hybridation  $sp^2$  du carbone non-fluoré voisin. Cette hyperconjugaison affaiblit la liaison C-F. Ce phénomène a été mis en évidence par Sato et *al.*<sup>99</sup> sur un composé d'intercalation graphite-fluor (GIC-F) puis confirmé par RMN du solide sur un composé de type  $(C_{2,5}F)_n$ <sup>100</sup>.

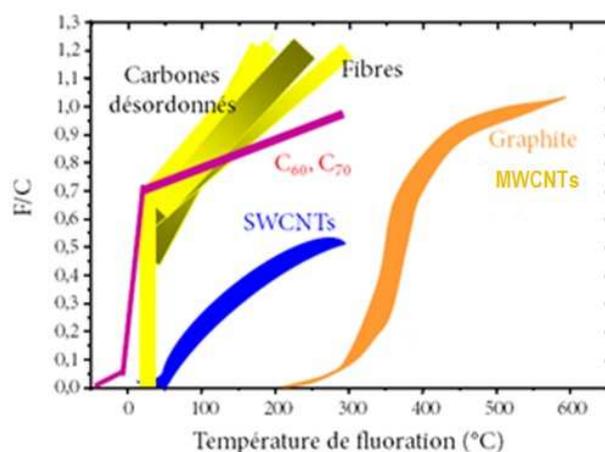


Figure 11 : Evolution du taux de fluoration de différents précurseurs carbonés en fonction de la température de fluoration sous flux de fluor gazeux moléculaire <sup>101</sup>.

La fluoration sous flux de fluor moléculaire conduit à la formation de liaisons covalentes impliquant un, deux ou trois fluors pour un atome de carbone (C-F, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>). Pour cette méthode de fluoration, pour pouvoir abaisser la force de la liaison C-F, il faut alors avoir recours à des précurseurs nanostructurés à forte courbure (Figure 12). La comparaison de matrice à forme planaires (i.e. le graphite), tubulaires à faible courbures (i.e. les nanofibres) ou à forte courbure (i.e. les nanotubes de carbone mono, bi et multiparois) a permis de mettre en évidence l'effet de celle-ci sur la covalence de la liaison C-F. Ce lien a été démontré par variation du déplacement chimique en RMN du fluor 19 corrélé avec le nombre d'onde en spectroscopie infrarouge (IR) de l'élongation de la liaison C-F. Deux cas limites ont été définis: les graphites fluorés plans présentant une courbure nulle et les fullerènes fluorés sphériques de courbure maximale. Les graphites fluorés possèdent des liaisons C-F purement covalentes, alors qu'elles sont affaiblies par la courbure des fullerènes

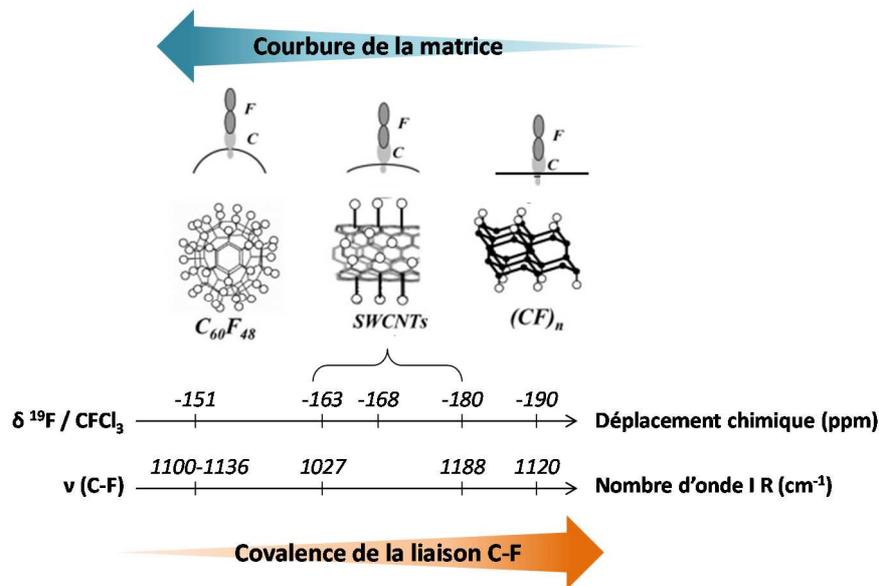


Figure 12: Effet de la courbure de matrices carbonées sur la covalence de la liaison C-F en considérant le déplacement chimique  $\delta^{19}\text{F}$  et le nombre d'onde de l'élongation de la liaison C-F

## I.C. CONCEPTS ET EXEMPLES DE HIERARCHISATIONS

### I.C.1. CONCEPTS DE HIERARCHISATION

Les hiérarchies structurelles sont présentes partout dans notre environnement, telles que les feuilles de lotus<sup>102</sup>, les composants des yeux d'insectes<sup>103</sup>, les soies d'araignées<sup>104</sup> et des structures renforcées mécaniquement, telle que l'os<sup>105</sup>, et la nacre<sup>106</sup>. Une caractéristique notable de ces systèmes naturels est la présence de structures hiérarchiques organisées de l'échelle nano-à l'échelle du micromètre. Chaque nano et microstructures a différentes fonctions, parmi lesquelles les microstructures ont généralement une influence significative sur les propriétés mécaniques (par exemple, la stabilité thermique, la force mécanique et la flexibilité), tandis que les nanostructures créent des fonctionnalités uniques, telles que la super-hydrophobicité / -philicité, la couleur structurelle, les propriétés antireflets, la capacité de filtration sélective, ou l'adhérence directionnelle. Structurer hiérarchiquement un matériau sur différentes échelles de longueur peut ainsi offrir la possibilité de rendre le matériau approprié pour une variété de fonctions.

Ainsi Clément Sanchez<sup>107</sup> définit les structures naturellement hiérarchisées comme des auto-organisations d'unités moléculaires ou d'agrégats assemblés avec d'autres phases, et ensuite auto-

assemblées à des niveaux croissants de taille. Ces architectures multi-niveaux, s'appuient sur des nano-objets pré-synthétisés qui jouent le rôle de tuteur dimensionnel pour la hiérarchisation : les nanoparticules 0D, les fibres 1D, les couches 2D, et les structures poreuses 3D (Figure 13), susceptibles de conférer des propriétés uniques à tous les niveaux de hiérarchisation.

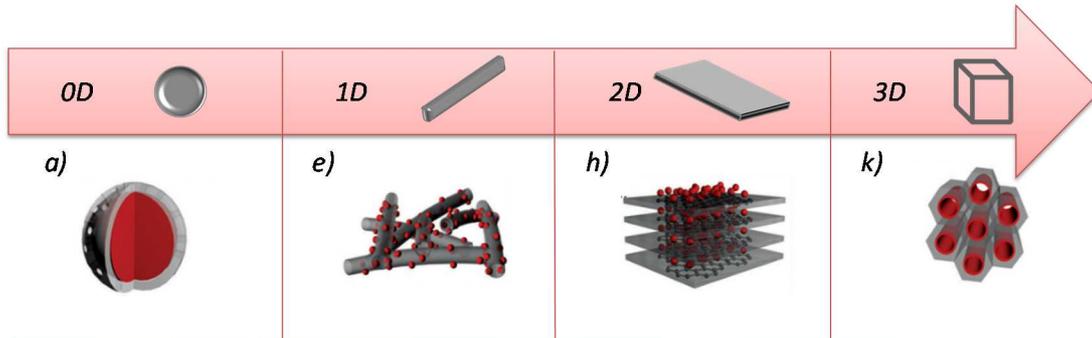


Figure 13 : Nanostructures hiérarchisées basées sur leurs structures complexes, zéro-dimension (0D), une dimension (1D), deux dimensions (2D), tri-dimensions (3D).

En effet, la hiérarchisation de nanostructures offre la possibilité de designer à la fois la composition chimique<sup>108</sup>, la structure, et la morphologie<sup>109</sup> permettant l'obtention de propriétés améliorées, adaptables grâce à un effet synergique sur les propriétés entre les différents composants.

En plus des potentielles applications à grande échelle, les matériaux à structures hiérarchisées sont très intéressants et stimulantes d'un point de vue fondamental. Pour exemple, il est encore difficile de (1) concevoir un matériau hiérarchisé avec un ensemble pré-programmé de propriétés (2) développer une vision complète des exemples innombrables de hiérarchisation possible pour chaque dimension (3) comprendre les possibilités données d'un matériau hiérarchisé pour l'application visée.

## I.C.2. EXEMPLES DE NANOSTRUCTURES HIERARCHISEES

Bien qu'aucune classification ne soit établie, les nanomatériaux hiérarchisés sont communément divisés en quatre catégories liées à la dimension des unités qui les compose.

### I.C.2.1. Nanofluorures hierarchisées suivant 0D

La hiérarchisation de nanofluorures 0D est le plus souvent réalisée par construction d'une coquille (matériau de couche externe) autour d'un noyau 0D (matériau interne). Ce type d'organisation est couramment défini dans la littérature comme une structure core-shell<sup>110</sup>. Bien

que le terme ait été inventé historiquement pour les nanoparticules semi-conductrices de multicouches concentriques, la définition des nanomatériaux cœur-coquille est aujourd'hui étendue à la classe des nanomatériaux possédant une frontière distincte entre le matériau de revêtement (total ou partiel) et le composant interne dans la mesure où ils peuvent séparément être identifiés. Selon les compositions et les arrangements des deux composants au sein du matériau, les nanostructures cœur-coquille peuvent être divisées en plusieurs classes, en fonction de leur type inorganique, organique et biologique, et de la position des types de matériaux les uns vis-à-vis des autres.

Ainsi, par exemple, différentes méthodes sont utilisées pour l'ajout d'une coquille sur des nanoparticules de fluorure de terre rare ou d'yttrium. Deux choix sont possibles pour effectuer l'ajout de la coquille. Réaliser la synthèse de la coquille dans le même milieu réactionnel utilisé pour la confection des cœurs, ou bien extraire les nanoparticules de leur milieu de synthèse et, par la suite, de procéder à l'addition de la coquille. Une particule pouvant servir de sonde fluorescente (Figure 14) dans la détection de cancers est alors obtenue<sup>111</sup>.

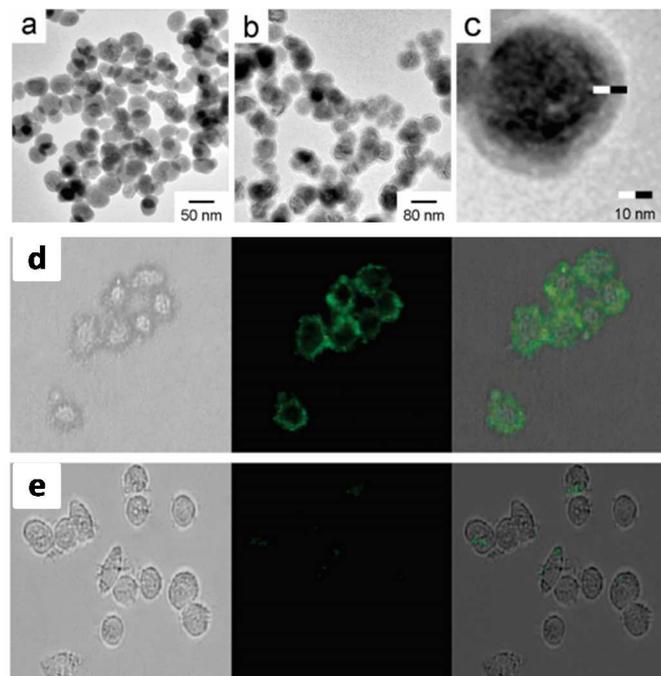


Figure 14 : Exemples de structure cœur-coquille pour la détection par up-conversion de cellules cancéreuses<sup>111</sup>

### **I.C.2.2. Nanostructures hiérarchisées 1D**

L'intégration de nanostructures unidimensionnelles (nanofils, nanotubes, nanotiges, nanocointure) pour la conception d'architectures d'ordre équivalent ou supérieur est une stratégie très efficace pour obtenir des propriétés additives ou améliorées, en optique, électriques et mécaniques pour des applications variées. En effet, grâce à leur morphologie particulière, les nanostructures 1D développent une grande surface pouvant être fonctionnalisée par la création d'interaction chimique ou physique et permettant l'organisation 1D d'un second matériau.

De plus, la cavité interne des nanotubes peut servir de réservoir pour l'encapsulation de divers matériaux, on parle alors d'endotube. Enfin l'alignement de nanostructures 1D sur de grandes surfaces permet l'obtention d'architectures de plus grandes dimensions, comblant parfois le fossé entre la nano-, micro- et macro-échelles. La fonctionnalisation et le remplissage endohédrale de structure 1D sera plus approfondie dans les chapitres II et III.

En raison d'une surface importante chimiquement active et de leur stabilité thermique élevée, les nanotubes de carbone (CNT) sont depuis leur découverte par Iijima fortement étudiés. Utilisées en tant que matériaux support, pour la dispersion et la stabilisation de nanoparticules métalliques, d'oxydes et depuis peu de quelques exemples de nanoparticules de fluorures<sup>112</sup>, les nanostructures hiérarchisées à base de CNT trouvent des applications en catalyse, nanoélectronique, optique, nanotechnologies, stockage de l'énergie et propriétés de surface.

Ainsi, pour exemple, Yu et al.<sup>113</sup> ont synthétisé un matériau organisé à base de nanotube de carbone (CNT) et de fluorure de polyvinylidène (PVDF) avec des propriétés de superhydrophobicité – superoléophilicité pour la séparation de l'eau et de l'huile. L'évaporation du solvant (par échange DMF - méthanol) permet la cristallisation du PVDF autour des CNT et la formation d'un gel, qui est séché à - 40°C pour le maintien de la porosité induite. Les clichés MET révèlent à l'échelle microscopique une structure hiérarchisée dont la surface présente des protubérances unidimensionnelles nanométriques composées de CNT et de PVDF (Figure 15b).

La Figure 15c montre quelques gouttes d'eau (de couleur bleu avec l'ajout de bleu de méthylène) stables à la surface du matériau poreux CNT-PVDF, définissant un angle de contact de 156° sur la Figure 15d (contre 126° pour le PVDF sans CNT).

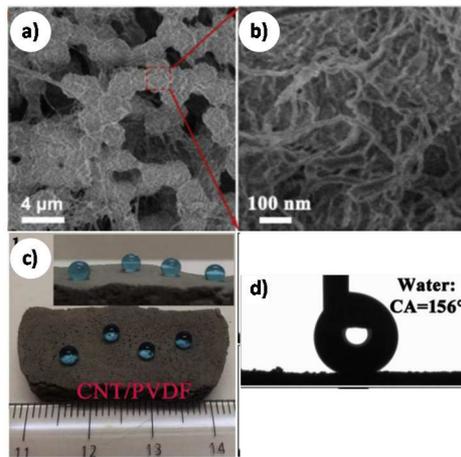


Figure 15 : PVDF à morphologie hiérarchisée par des CNT pour application en tant que matériau super-hydrophobe et super-lipophile<sup>113</sup>

Ainsi la structure hiérarchisée de CNT- PVDF permet un accroissement du caractère hydrophobe à super-hydrophobe.

### **I.C.2.3. Nanostructures hiérarchisées 2D**

Il existe de nombreux matériaux lamellaires avec de fortes liaisons chimiques dans le plan et des interactions faibles entre les couches. Parmi ces structures, on peut citer par exemple la famille des argiles, des hydroxydes doubles lamellaires, celles des phosphates lamellaires, mais aussi les composés graphitiques. Ces matériaux inorganiques lamellaires ont la capacité d'être clivés en couches atomiques individuelles et autonomes. La réduction de l'épaisseur des matériaux à quelques couches entraîne des variations extraordinaires des propriétés physiques en raison de l'effet de taille quantique, liée à l'épaisseur de taille nanométrique. Les matériaux lamellaires ont également la faculté d'accueillir des espèces organiques ou inorganiques dans l'espace inter-foliaires, permettant une multifonctionnalité<sup>114</sup>.

Parmi les nombreuses applications industrielles et les thèmes de recherche actuellement développés sur les fluorures, une attention croissante pour ces composés ioniques a été observée dans le domaine du stockage de l'énergie. La technologie Li-ion en particulier, trouve un intérêt particulier pour les fluorures de par leur haut potentiel électrochimique, et la possibilité d'échanger plus d'un électron par réaction électrochimique<sup>115</sup>. Mais le caractère isolant de ces matériaux freine leur développement<sup>116</sup>. L'organisation des fluorures par la hiérarchisation avec

un matériau conducteur 2D à l'échelle nanométrique permet de fournir un chemin électronique continu et rapide dans l'électrode, améliorant la rapidité du transport des charges<sup>116-117</sup>.

Ainsi Li et al.<sup>118</sup> ont synthétisé un fluorure de fer hydraté de structure organisé et de formule  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  à la surface de nano-feuillets de graphène. Au cours de la synthèse, les feuillets de graphène sont dispersés et stabilisés dans de l'éthanol par l'addition de liquide ionique  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  grâce à l'attraction électrostatique entre le cation  $[\text{Bmim}]^+$  et les électrons des liaisons  $\pi$  des couches graphitisées. Le chauffage de la solution permet le relargage par les groupements  $\text{BF}_4^-$  d'ions fluorure, agissant alors comme source de fluor<sup>70</sup>. La réaction entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et les ions  $\text{F}^-$ , permet la cristallisation in-situ du fluorure de fer à la surface des feuillets de graphène. Les images MET montrent (Figure 16a et b) le produit  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ /graphène après synthèse. Les nanoparticules de  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  sont réparties et solidement ancrées sur et entre les couches de graphène. Les performances électrochimiques en batterie lithium-ion sont alors exaltées tant d'un point de vue du nombre de cycles possible (Figure 16d), que des régimes de courant accessibles avec de fortes capacités (Figure 16c et e).

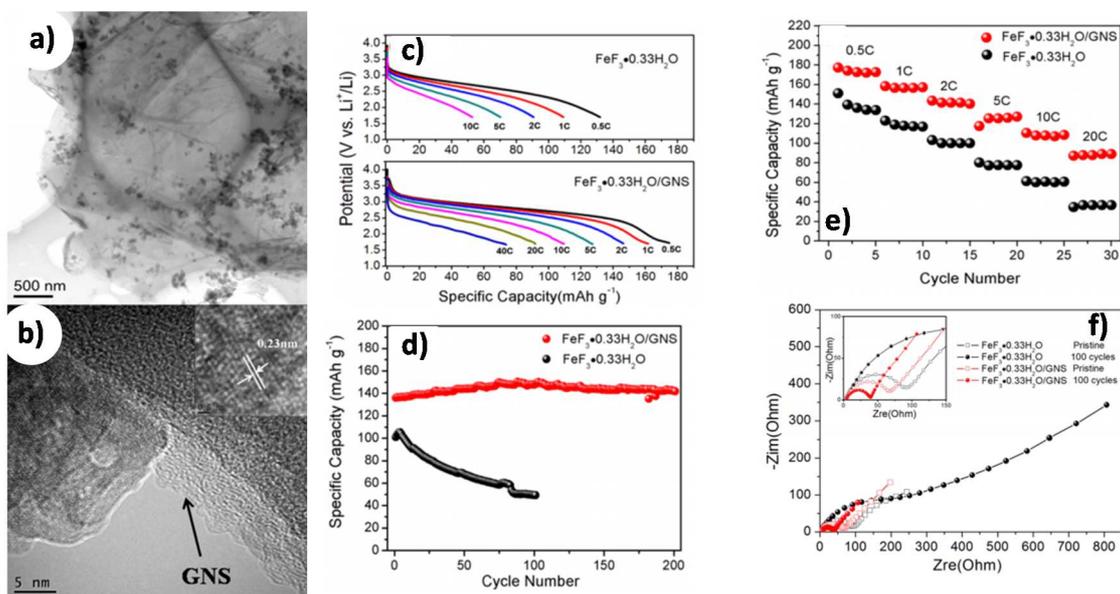


Figure 16 : a) Image MET du produit  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ /graphène, b) Image MET haute résolution de  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ / graphène, c) Profils de décharge à différentes valeurs de courant, d) performances en cyclage de  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ /GNS et  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ , e) Performances en cyclage avec différentes valeurs de courant pour  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ / graphène et  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ , f) diagramme de Nyquist des cathodes  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ / graphène avant cyclage et après 100 cycles à 1C<sup>118</sup>.

#### **I.C.2.4. Porosité a structure hiérarchisée (3D)**

Au cours de la dernière décennie, un intérêt significatif a été consacré à la synthèse et aux applications des matériaux poreux structurés hiérarchiquement<sup>107, 119</sup> qui sont définis comme des matériaux contenant une structure poreuse interconnectés sur différentes échelles de longueur des micro (<2 nm), méso (2-50 nm) aux macropores (> 50 nm). Ici ce n'est donc plus la hiérarchisation d'un matériau vis-à-vis d'un autre qui doit être considéré mais l'organisation d'un matériau vis à du "vide" i.e des pores. Les micro- et les mésopores fournissent la taille et la forme nécessaire à la sélectivité pour les molécules hôtes, et favorisent les interactions hôte-invité, tandis que la présence de macropores peut considérablement améliorer la diffusion des molécules hôtes et l'accessibilité des sites actifs. Ceci est particulièrement important pour la diffusion de molécules de grande taille ou dans des systèmes visqueux. Ces motivations déclenchent la prolifération des matériaux poreux structurés hiérarchiquement.

De nombreuses méthodes de synthèse structurante ont ainsi été développées afin de contrôler la porosité des architectures, basée sur la stratégie de chimie intégrative<sup>120</sup>. L'ensemble des méthodes peuvent être classées en deux approches principales: (i) L'introduction d'agent texturant nanométrique ou macroscopique dans le milieu de réaction, ou (ii) La modification de la substance chimique et des paramètres physiques d'une méthode. Les conditions de traitement telles que l'évaporation des espèces volatiles ou le degré de condensation doivent être contrôlés car ils affectent la cinétique de ségrégation des nanoparticules et la formation des interfaces hybride organique / inorganique, ce qui permet la conception de la porosité sur mesure<sup>121</sup>.

Ainsi pour la conception de matériaux fonctionnels synthétiques, les scientifiques ont étudié, imité et utilisé les matériaux naturels comme biotemplates pour une meilleure compréhension des relations entre les fonctions et les structures. Les structures poreuses hiérarchisées sont en effet présentes dans de nombreux endroits naturels, comme par exemple les diatomées, les papillons, le bois, les feuilles, les tiges d'herbe, le corail, le coton, l'os humain, et l'os de seiche. Le réglage de la distribution de taille des pores, la morphologie, et la composition utilisée a permis la production de matériaux ayant diverses caractéristiques bénéfiques, telles que le transport rapide des fluides, et des gaz, une sélectivité élevée pour les applications de filtration, l'absorption rapide, et la libération des espèces désirées, des conductivités thermiques adaptées, une grande stabilité mécanique, la formation de réseaux électriquement conducteurs, et de grandes surfaces de réaction<sup>122</sup> Ces types de matériaux ont également été utilisés dans de nombreuses applications industrielles et de recherche, y compris la génération d'hydrogène pour piles à combustible, la

catalyse de conversion du gaz à l'eau, la production de produits chimiques<sup>123</sup> le domaine du stockage de l'énergie<sup>124</sup>, et les applications anti-reflets<sup>125</sup>.

Pour cette dernière application, le fluorure de magnésium ( $n = 1,38$ ) dispose d'un des plus faibles indices de réfraction de l'ensemble des matériaux inorganiques disponibles. Contrôler le degré de porosité du  $MgF_2$  permettrait donc d'obtenir l'indice de réfraction optimal pour une gamme de différents matériaux de substrat. Et contrairement aux systèmes de  $SiO_2$  analogues,  $MgF_2$  est insensible à l'eau, ce qui permet une meilleure stabilité de l'environnement et de plus longues durées de vie<sup>125</sup>. Ainsi les groupes d'Erhard Kemnitz<sup>126</sup>, et de Clément Sanchez<sup>125</sup> entre autres ont synthétisé des structures à porosité hiérarchisée de  $MgF_2$  pour adapter les indices de réflexions en vue d'une application antireflet. Kemnitz et al.<sup>127</sup> ont synthétisé des dépôts colloïdaux de nanoparticules de  $MgF_2$ . Un sol de nanoparticules de  $MgF_2$  obtenu par fluorolyse puis condensation du précurseur en présence d'acide fluorhydrique est réalisé. L'agent texturant, des micelles composées d'un copolymère à block amphiphile (le poly(éthylène oxyde)-b-poly(butadiène)-b-poly-(éthylène oxyde) est ajouté à la solution. Le dépôt de la solution par dip-coating permet l'auto-assemblage des nanoparticules de  $MgF_2$  autour du template donnant naissance à un film méso-structuré. L'élimination du polymère par calcination conduit à la formation d'un film transparent mésoporeux. La porosité du film est contrôlée grâce à la quantité de polymère présent dans le mélange, qui induit un ajustement direct de la valeur de l'indice de réfraction du film entre les valeurs de 1,23 et 1,11.

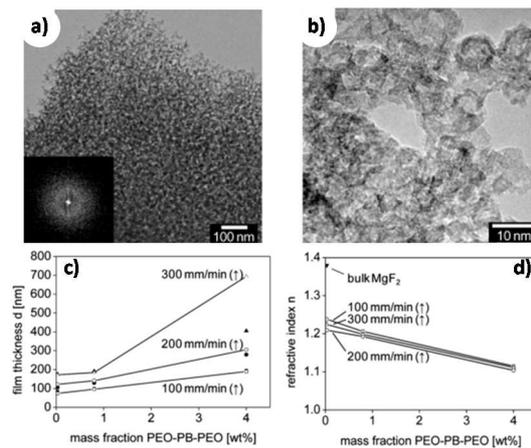


Figure 17 : a) Image MET, b) Image HRMET, c) Contrôle de la variation de l'épaisseur du film et d) de l'indice de réfraction du revêtement de  $MgF_2$ <sup>127</sup>

On peut donc conclure de cet état de l'art que peu de fluorures ont été nanostructurés car l'obtention de fluorures est délicate. De surcroît, la synthèse de composés anhydres impose deux stratégies : soit une voie en solution dans un premier temps complétée dans un deuxième temps par une étape de déshydratation soit une voie tout solide ou gaz solide pour se prémunir d'eau durant la synthèse. Ces deux stratégies feront l'objet des chapitres expérimentaux suivants. La hiérarchisation des fluorures apparaît comme un axe fondamental de développement pour pouvoir contrer le fort pouvoir isolant électrique des fluorures et les stratégies de synthèse développées devront tenir compte de la réactivité du composé conducteur assemblé avec le fluorure i.e. ne pas détruire sa nanostructure et ses propriétés physico-chimiques. Autant dire que le challenge s'avère relevé !

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Recommandation 2011/696/CE de la Commission, J. L. d.
2. Siegel, R. W., Nanostructured materials -mind over matter. *Nanostructured Materials* **1993**, *3* (1-6), 1-18.
3. (a) Pokropivny, V. V.; Skorokhod, V. V., Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering: C* **2007**, *27* (5-8), 990-993; (b) V., P. V.; V., S. V., New dimensionality classifications of nanostructures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2008**, *40* (7), 2521-2525.
4. Gleiter, H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia* **2000**, *48* (1), 1-29.
5. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354* (6348), 56-58.
6. (a) Zhang, X.; Zhang, J.; Wang, R.; Liu, Z., Cationic surfactant directed polyaniline/CNT nanocables: synthesis, characterization, and enhanced electrical properties. *Carbon* **2004**, *42* (8), 1455-1461; (b) Huang, Y.; Wu, J.; Hwang, K.-C., Thickness of graphene and single-wall carbon nanotubes. *Physical review B* **2006**, *74* (24), 245413.
7. (a) A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1994** *49*, 5081; (b) X. Blase, A. R., S. G. Louie and M. L. Cohen *Europhys. Lett.* **1994** *28* 335
8. Park, M.-H.; Kim, M. G.; Joo, J.; Kim, K.; Kim, J.; Ahn, S.; Cui, Y.; Cho, J., Silicon Nanotube Battery Anodes. *Nano Letters* **2009**, *9* (11), 3844-3847.
9. (a) Mu, C.; Yu, Y. X.; Wang, R.; Wu, K.; Xu, D.; Guo, G. L., Uniform metal nanotube arrays by multistep template replication and electrodeposition. *Advanced Materials* **2004**, *16* (17), 1550-1553; (b) Tao, F.; Guan, M.; Jiang, Y.; Zhu, J.; Xu, Z.; Xue, Z., An Easy Way to Construct an Ordered Array of Nickel Nanotubes: The Triblock-Copolymer-Assisted Hard-Template Method. *Advanced Materials* **2006**, *18* (16), 2161-2164.
10. Sui, Y. C.; Skomski, R.; Sorge, K. D.; Sellmyer, D. J., Nanotube magnetism. *Applied Physics Letters* **2004**, *84* (9), 1525-1527.
11. Sellmyer, D. J.; Zheng, M.; Skomski, R., Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2001**, *13* (25), R433-R460.
12. Wang, X.; Summers, C. J.; Wang, Z. L., Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays. *Nano Letters* **2004**, *4* (3), 423-426.

13. Johnson, J. C.; Choi, H.-J.; Knutsen, K. P.; Schaller, R. D.; Yang, P.; Saykally, R. J., Single gallium nitride nanowire lasers. *Nat Mater* **2002**, *1* (2), 106-110.
14. Wei, Y.; Yang, J.; Ying, J. Y., Reversible phase transfer of quantum dots and metal nanoparticles. *Chemical Communications* **2010**, *46* (18), 3179-3181.
15. Khlebtsov, B.; Khanadeev, V.; Khlebtsov, N., Tunable depolarized light scattering from gold and gold/silver nanorods. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (13), 3210-3218.
16. Nehl, C. L.; Liao, H.; Hafner, J. H., Optical Properties of Star-Shaped Gold Nanoparticles. *Nano Letters* **2006**, *6* (4), 683-688.
17. Zhang, W.; Xing, J.; Yang, Z.; Kong, M.; Yao, H., A chemical etching route to controllable fabrication of TiO<sub>2</sub> hollow nanospheres for enhancing their photocatalytic activity. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2013**, *7* (2), 192-201.
18. Bartelmess, J.; Giordani, S., Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2014**, *5*, 1980-1998.
19. Kim, D.; Lee, N.; Park, M.; Kim, B. H.; An, K.; Hyeon, T., Synthesis of Uniform Ferrimagnetic Magnetite Nanocubes. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (2), 454-455.
20. Nguyen, T. H. L.; Laffont, L.; Capsal, J.-F.; Cottinet, P.-J.; Lonjon, A.; Dantras, E.; Lacabanne, C., Magnetoelectric properties of nickel nanowires-P(VDF-TrFE) composites. *Materials Chemistry and Physics* **2015**, *153*, 195-201.
21. Cao, M.; Hu, C.; Wang, E., The First Fluoride One-Dimensional Nanostructures: Microemulsion-Mediated Hydrothermal Synthesis of BaF<sub>2</sub> Whiskers. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (37), 11196-11197.
22. Flahaut, E.; Bacsá, R.; Peigney, A.; Laurent, C., Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications* **2003**, (12), 1442-1443.
23. Cao, F.; Pan, G. X.; Xia, X. H.; Tang, P. S.; Chen, H. F., Synthesis of hierarchical porous NiO nanotube arrays for supercapacitor application. *Journal of Power Sources* **2014**, *264*, 161-167.
24. Chen, X.; Berger, A.; Ge, M.; Hopfe, S.; Dai, N.; Gösele, U.; Schlecht, S.; Steinhart, M., Silica Nanotubes by Templated Thermolysis of Silicon Tetraacetate. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (13), 3129-3131.
25. Taha-Tijerina, J.; Narayanan, T. N.; Gao, G.; Rohde, M.; Tsentalovich, D. A.; Pasquali, M.; Ajayan, P. M., Electrically insulating thermal nano-oils using 2D fillers. *ACS nano* **2012**, *6* (2), 1214-1220.
26. Chandrasekaran, S.; Chung, J. S.; Kim, E. J.; Hur, S. H., Exploring complex structural evolution of graphene oxide/ZnO triangles and its impact on photoelectrochemical water splitting. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *290*, 465-476.
27. Tong, T.; Shereef, A.; Wu, J.; Binh, C. T. T.; Kelly, J. J.; Gaillard, J.-F. o.; Gray, K. A., Effects of material morphology on the phototoxicity of nano-TiO<sub>2</sub> to bacteria. *Environmental science & technology* **2013**, *47* (21), 12486-12495.
28. Cao, H.; Zhou, X.; Zheng, C.; Liu, Z., Two-dimensional porous micro/nano metal oxides templated by graphene oxide. *ACS applied materials & interfaces* **2015**, *7* (22), 11984-11990.
29. Kim, Y. J.; Gao, B.; Han, S. Y.; Jung, M. H.; Chakraborty, A. K.; Ko, T.; Lee, C.; Lee, W. I., Heterojunction of FeTiO<sub>3</sub> nanodisc and TiO<sub>2</sub> nanoparticle for a novel visible light photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (44), 19179-19184.
30. Yan, Z.; Liu, Y.; Lin, J.; Peng, Z.; Wang, G.; Pembroke, E.; Zhou, H.; Xiang, C.; Raji, A.-R. O.; Samuel, E. L., Hexagonal graphene onion rings. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (29), 10755-10762.
31. Badillo, P.-Y., Les nanotechnologies: un nouveau paradigme. Cahier n°5 de l'ANR, **2012**.
32. Buzea, C.; Pacheco, I. I.; Robbie, K., Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases* **2007**, *2* (4), MR17-MR71.
33. Gaafar, R.; Eldin, N. A., Epidemic of mesothelioma in Egypt. *Lung Cancer* **2005**, *49*, S17-S20.
34. Goswami, E.; Craven, V.; Dahlstrom, D.; Alexander, D.; Mowat, F., Domestic Asbestos Exposure: A Review of Epidemiologic and Exposure Data. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2013**, *10* (11), 5629-5670.

35. Muller, J.; Huaux, F.; Moreau, N.; Misson, P.; Heilier, J.-F.; Delos, M.; Arras, M.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Lison, D., Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes. *Toxicology and Applied Pharmacology* **2005**, *207* (3), 221-231.
36. *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*; Latimer trend Ltd. 2004.
37. Hashmi, S., Comprehensive materials processing. Ltd, E., Ed. Newnes: 2014.
38. Su, D. S.; Perathoner, S.; Centi, G., Nanocarbons for the Development of Advanced Catalysts. *Chemical Reviews* **2013**, *113* (8), 5782-5816.
39. Holzinger, M.; Le Goff, A.; Cosnier, S., Nanomaterials for biosensing applications: a review. *Frontiers in chemistry* **2014**, *2* (63) 1-10.
40. (a) Yu, Z.; Tetard, L.; Zhai, L.; Thomas, J., Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8* (3), 702-730; (b) Myung, S.-T.; Amine, K.; Sun, Y.-K., Nanostructured cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *283* (0), 219-236; (c) Yang, Z.; Ren, J.; Zhang, Z.; Chen, X.; Guan, G.; Qiu, L.; Zhang, Y.; Peng, H., Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications. *Chemical reviews* **2015**, *115* (11), 5159-5223; (d) Ali, N.; Hussain, A.; Ahmed, R.; Wang, M.; Zhao, C.; Haq, B. U.; Fu, Y. Q., Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *59*, 726-737.
41. Chen, G.; Qiu, H.; Prasad, P. N.; Chen, X., Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (10), 5161-5214.
42. Wang, X.; Bu, Y.; Xiao, S.; Yang, X.; Ding, J. W., Upconversion in Ho<sup>3+</sup>-doped YbF<sub>3</sub> particle prepared by coprecipitation method. *Appl. Phys. B* **2008**, *93* (4), 801-807.
43. David R. Lide, P., *CRC Handbook of Chemistry and Physics A Ready-References Book of Chemical and Physical Data*. 85 th ed.; CRC Press: Boca Raton London New York Washington, D.C, 2004.
44. Takeru Furuya, C. A. K., Tobias Ritter, Carbon-fluorine bond formation. *Current Opinion in Drug Discovery & Development* **2008**, *8* (6), 803-808.
45. Emsley, J., Very strong hydrogen bonding. *Chemical Society Reviews* **1980**, *9* (1), 91-124.
46. LACOUT, J.-L., Fluoridation with mouthrinses: effects of different fluoride compounds and the solution pH. *Rev Odont Stomat* **2011**, *40*, 192-203.
47. Jolivet, J.-P.; Froidefond, C.; Pottier, A.; Chaneac, C.; Cassaignon, S.; Tronc, E.; Euzen, P., Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14* (21), 3281-3288.
48. Coudun, C.; Grillon, F.; Hochepped, J.-F., Surfactant effects on pH-controlled synthesis of nickel hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *280* (1-3), 23-31.
49. Jolivet, J.-P.; Tronc, E.; Chanéac, C., Iron oxides: From molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility. *Comptes Rendus Geoscience* **2006**, *338* (6-7), 488-497.
50. Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J., Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews* **2004**, *104* (9), 3893-3946.
51. (a) Huang, B.; Liu, Z.; Hong, J.-M.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L.; You, X.-Z., Solvothermal growth and characterization of one-dimensional-nanostructured materials NH<sub>4</sub>LnF<sub>4</sub> and LnF<sub>3</sub> (Ln=Nd, Sm, Eu, Gd and Tb). *Journal of Crystal Growth* **2005**, *276* (3-4), 613-620; (b) Wang, L.; Li, Y., Controlled Synthesis and Luminescence of Lanthanide Doped NaYF<sub>4</sub> Nanocrystals. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (4), 727-734; (c) Ma, D.; Yang, D.; Jiang, J.; Cai, P.; Huang, S., One-dimensional hexagonal-phase NaYF<sub>4</sub>: Controlled synthesis, self-assembly, and morphology-dependent up-conversion luminescence properties. *CrystEngComm* **2010**, *12* (5), 1650-1658.
52. Dambournet, D. Sur de nouveaux composés hydroxyfluores nanostructures à base d'aluminium : synthèses, structures & propriétés acides (Lewis/Bronsted). Université Sciences et Technologies Bordeaux I, 2008.

53. He, F.; Yang, P.; Wang, D.; Niu, N.; Gai, S.; Li, X., Self-Assembled  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> Microcrystals: Hydrothermal Synthesis, Morphology Evolution, and Luminescence Properties. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50* (9), 4116-4124.
54. Fedorov, P. P.; Luginina, A. A.; Kuznetsov, S. V.; Osiko, V. V., Nanofluorides. *Journal of Fluorine Chemistry* **2011**, *132* (12), 1012-1039.
55. Guo, F.; Li, H.; Zhang, Z.; Meng, S.; Li, D., Synthesis of mesoporous YF<sub>3</sub> nanoflowers via solvent extraction route. *Materials Science and Engineering: B* **2009**, *163* (2), 134-137.
56. Murata, T.; Ishizawa, H.; Motoyama, I.; Tanaka, A., Investigations of MgF<sub>2</sub> optical thin films prepared from autoclaved sol. *Journal of sol-gel science and technology* **2004**, *32* (1-3), 161-165.
57. Heer, S.; Kömpe, K.; Güdel, H. U.; Haase, M., Highly Efficient Multicolour Upconversion Emission in Transparent Colloids of Lanthanide-Doped NaYF<sub>4</sub> Nanocrystals. *Advanced Materials* **2004**, *16* (23-24), 2102-2105.
58. Kemnitz, E.; Groß, U.; Rüdiger, S.; Shekar, C. S., Amorphous Metal Fluorides with Extraordinary High Surface Areas. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (35), 4251-4254.
59. Groß, U.; Müller, D.; Kemnitz, E., Coordination Geometry of the Discrete Pentafluoroaluminate Dianion [AlF<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (23), 2626-2629.
60. (a) Schmidt, L.; Dimitrov, A.; Kemnitz, E., A new approach to prepare nanoscopic rare earth metal fluorides: the fluorolytic sol-gel synthesis of ytterbium fluoride. *Chemical Communications* **2014**, *50* (50), 6613-6616; (b) Di Carlo, L.; Conte, D. E.; Kemnitz, E.; Pinna, N., Microwave-assisted fluorolytic sol-gel route to iron fluoride nanoparticles for Li-Ion batteries. *Chemical Communications* **2014**, *50* (4), 460-462; (c) Kemnitz, E.; Noack, J., The non-aqueous fluorolytic sol-gel synthesis of nanoscaled metal fluorides. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 19411-19431.
61. Adam, D., Microwave chemistry: Out of the kitchen. *Nature* **2003**, *421* (6923), 571-572.
62. Zhu, Y.-J.; Chen, F., Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (12), 6462-6555.
63. Gabriel, C.; Gabriel, S.; H. Grant, E.; H. Grant, E.; S. J. Halstead, B.; Michael P. Mingos, D., Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chemical Society Reviews* **1998**, *27* (3), 213-224.
64. Demourgues, A.; Penin, N.; Durand, E.; Weill, F.; Dambournet, D.; Viadere, N.; Tressaud, A., New Titanium Hydroxyfluoride Ti<sub>0.75</sub>(OH)<sub>1.5</sub>F<sub>1.5</sub> as a UV Absorber. *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (7), 1275-1283.
65. Boyer, J.-C.; Gagnon, J.; Cuccia, L. A.; Capobianco, J. A., Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of NaGdF<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>/NaYF<sub>4</sub> Core/Shell Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (14), 3358-3360.
66. Pârvulescu, V. I.; Hardacre, C., Catalysis in Ionic Liquids. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (6), 2615-2665.
67. Xue, H.; Verma, R.; Shreeve, J. n. M., Review of ionic liquids with fluorine-containing anions. *Journal of Fluorine Chemistry* **2006**, *127* (2), 159-176.
68. Lovingood, D. D.; Strouse, G. F., Microwave Induced In-Situ Active Ion Etching of Growing InP Nanocrystals. *Nano Letters* **2008**, *8* (10), 3394-3397.
69. Gillespie, R. J.; Hartman, J. S., A nuclear magnetic resonance study of exchange reactions in the system boron trifluoride - methanol. A modified interpretation. *Canadian Journal of Chemistry* **1967**, *45* (19), 2243-2246.
70. Jacob, D. S.; Bitton, L.; Grinblat, J.; Felner, I.; Koltypin, Y.; Gedanken, A., Are Ionic Liquids Really a Boon for the Synthesis of Inorganic Materials? A General Method for the Fabrication of Nanosized Metal Fluorides. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (13), 3162-3168.
71. Lu, Y.; Wen, Z.; Jin, J.; Rui, K.; Wu, X., Hierarchical mesoporous iron-based fluoride with partially hollow structure: facile preparation and high performance as cathode material for rechargeable lithium ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (18), 8556-8562.

72. (a) Nuria, O. N.; Manuel, O., An ionic liquid based synthesis method for uniform luminescent lanthanide fluoride nanoparticles. *Nanotechnology* **2007**, *18* (45), 455606; (b) Li, C.; Ma, P. a.; Yang, P.; Xu, Z.; Li, G.; Yang, D.; Peng, C.; Lin, J., Fine structural and morphological control of rare earth fluorides RE<sub>3</sub> (RE = La-Lu, Y) nano/microcrystals: microwave-assisted ionic liquid synthesis, magnetic and luminescent properties. *CrystEngComm* **2011**, *13* (3), 1003-1013.
73. Zhang, C.; Chen, J.; Zhou, Y.; Li, D., Ionic Liquid-Based "All-in-One" Synthesis and Photoluminescence Properties of Lanthanide Fluorides. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (27), 10083-10088.
74. Rui, K.; Wen, Z.; Lu, Y.; Jin, J.; Shen, C., One-Step Solvothermal Synthesis of Nanostructured Manganese Fluoride as an Anode for Rechargeable Lithium-Ion Batteries and Insights into the Conversion Mechanism. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5* (1401716), 1-10.
75. Chen, J.; Guo, C.; Wang, M.; Huang, L.; Wang, L.; Mi, C.; Li, J.; Fang, X.; Mao, C.; Xu, S., Controllable synthesis of NaYF<sub>4</sub>: Yb,Er upconversion nanophosphors and their application to in vivo imaging of *Caenorhabditis elegans*. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (8), 2632-2638.
76. Liu, X.; Zhao, J.; Sun, Y.; Song, K.; Yu, Y.; Du, C.; Kong, X.; Zhang, H., Ionothermal synthesis of hexagonal-phase NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> upconversion nanophosphors. *Chemical Communications* **2009**, (43), 6628-6630.
77. Guérault, H.; Greneche, J., Microstructural modelling of nanostructured fluoride powders prepared by mechanical milling. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2000**, *12* (22), 4791-4798.
78. Scholz, G.; Dörfel, I.; Heidemann, D.; Feist, M.; Stösser, R., Nanocrystalline CaF<sub>2</sub> particles obtained by high-energy ball milling. *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, *179* (4), 1119-1128.
79. Scholz, G.; Kemnitz, E., Mechanochemical synthesis of AlF<sub>3</sub> with NH<sub>4</sub>F as fluorinating agent – Does it work? *Solid State Sciences* **2009**, *11* (3), 676-682.
80. Singh, P.; Rawat, P.; Nagarajan, R., Mechanochemical synthesis of layered perovskite structured fluorides A<sub>2</sub>MF<sub>4</sub> (A = K, Rb; M = Co, Cu, Mg) and their transformation to AMF<sub>3</sub> phase by mechanical activation. *Journal of Fluorine Chemistry* **2014**, *165*, 43-48.
81. Dimov, N.; Nishimura, A.; Chihara, K.; Kitajou, A.; Gocheva, I. D.; Okada, S., Transition metal NaMF<sub>3</sub> compounds as model systems for studying the feasibility of ternary Li-MF and Na-MF single phases as cathodes for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2013**, *110*, 214-220.
82. Kemnitz, E.; Menz, D.-H., Fluorinated metal oxides and metal fluorides as heterogeneous catalysts. *Progress in solid state chemistry* **1998**, *26* (2), 97-153.
83. Krahl, T.; Kemnitz, E., The very strong solid Lewis acids aluminium chlorofluoride (ACF) and bromofluoride (ABF)—Synthesis, structure, and Lewis acidity. *Journal of fluorine chemistry* **2006**, *127* (6), 663-678.
84. Herron, N.; Thorn, D. L.; Harlow, R. L.; Jones, G. A.; Parise, J. B.; Fernandez-Baca, J. A.; Vogt, T., Preparation and structural characterization of two new phases of aluminum trifluoride. *Chemistry of materials* **1995**, *7* (1), 75-83.
85. Lingg, L.; Berry, A.; Purdy, A.; Ewing, K., Sodium fluoride thin films by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* **1992**, *209* (1), 9-16.
86. Samuels, J. A.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G., Structure/Volatility Correlation of Sodium and Zirconium Fluoroalkoxides. *Chemistry of materials* **1995**, *7* (5), 929-935.
87. Kuznetsov, S. V.; Osiko, V. V. e.; Tkatchenko, E.; Fedorov, P. P., Inorganic nanofluorides and related nanocomposites. *Russian chemical reviews* **2006**, *75* (12), 1065-1082.
88. (a) Boltalina, O. V., Fluorination of fullerenes and their derivatives. *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, *101* (2), 273-278; (b) Taylor, R., Why fluorinate fullerenes? *Journal of Fluorine Chemistry* **2004**, *125* (3), 359-368.
89. Zhang, W.; Dubois, M.; Guérin, K.; Bonnet, P.; Kharbache, H.; Masin, F.; Thomas, P.; Mansot, J.-L.; Hamwi, A., Fluorinated nanocarbons using fluorinating agent: Strategies of fluorination and applications. *The European Physical Journal B* **2010**, *75* (2), 133-139.

90. Goryunkov, A. A.; Markov, V. Y.; Boltalina, O. V.; Žemva, B.; Abdul-Sada, A. K.; Taylor, R., Reaction of silver(I) and (II) fluorides with C60: thermodynamic control over fluorination level. *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, *112* (2), 191-196.
91. Chilingarov, N. S.; Rau, J. V.; Sidorov, L. N.; Bencze, L.; Popovic, A.; Sukhoverkhov, V. F., Atomic fluorine in thermal reactions involving solid TbF<sub>4</sub>. *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, *104* (2), 291-295.
92. Delabarre, C.; Guérin, K.; Dubois, M.; Giraudet, J.; Fawal, Z.; Hamwi, A., Highly fluorinated graphite prepared from graphite fluoride formed using BF<sub>3</sub> catalyst. *Journal of fluorine chemistry* **2005**, *126* (7), 1078-1087.
93. Hamwi, A., Fluorine reactivity with graphite and fullerenes. Fluoride derivatives and some practical electrochemical applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1996**, *57* (6), 677-688.
94. Ahmad, Y. Thèse d'état, Université Blaise Pascal, 2013.
95. Liu, L.; Guo, H.; Zhou, M.; Wei, Q.; Yang, Z.; Shu, H.; Yang, X.; Tan, J.; Yan, Z.; Wang, X., A comparison among FeF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, FeF<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O and FeF<sub>3</sub> cathode materials for lithium ion batteries: Structural, electrochemical, and mechanism studies. *Journal of Power Sources* **2013**, *238*, 501-515.
96. Chu, Q.; Xing, Z.; Tian, J.; Ren, X.; Asiri, A. M.; Al-Youbi, A. O.; Alamry, K. A.; Sun, X., Facile preparation of porous FeF<sub>3</sub> nanospheres as cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2013**, *236*, 188-191.
97. Rüdiger, S.; Groß, U.; Kemnitz, E., Non-aqueous sol-gel synthesis of nano-structured metal fluorides. *Journal of Fluorine Chemistry* **2007**, *128* (4), 353-368.
98. Panich, A., Nuclear magnetic resonance study of fluorine-graphite intercalation compounds and graphite fluorides. *Synthetic Metals* **1999**, *100* (2), 169-185.
99. Sato, Y.; Itoh, K.; Hagiwara, R.; Fukunaga, T.; Ito, Y., On the so-called "semi-ionic" C-F bond character in fluorine-GIC. *Carbon* **2004**, *42* (15), 3243-3249.
100. Giraudet, J.; Dubois, M.; Guérin, K.; Delabarre, C.; Hamwi, A.; Masin, F., Solid-state NMR study of the post-fluorination of (C<sub>2</sub>.5F)<sub>n</sub> fluorine-GIC. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (51), 14143-14151.
101. Tressaud, A.; Shirasaki, T.; Nansé, G.; Papirer, E., Fluorinated carbon blacks: influence of the morphology of the starting material on the fluorination mechanism. *Carbon* **2002**, *40* (2), 217-220.
102. Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J.; Song, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D., Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. *Advanced Materials* **2002**, *14* (24), 1857-1860.
103. Gao, X.; Yan, X.; Yao, X.; Xu, L.; Zhang, K.; Zhang, J.; Yang, B.; Jiang, L., The Dry-Style Antifogging Properties of Mosquito Compound Eyes and Artificial Analogues Prepared by Soft Lithography. *Advanced Materials* **2007**, *19* (17), 2213-2217.
104. Zheng, Y.; Bai, H.; Huang, Z.; Tian, X.; Nie, F.-Q.; Zhao, Y.; Zhai, J.; Jiang, L., Directional water collection on wetted spider silk. *Nature* **2010**, *463* (7281), 640-643.
105. Chen, P.-Y.; Lin, A. Y.-M.; McKittrick, J.; Meyers, M. A., Structure and mechanical properties of crab exoskeletons. *Acta Biomaterialia* **2008**, *4* (3), 587-596.
106. (a) Rhee, H.; Horstemeyer, M. F.; Hwang, Y.; Lim, H.; El Kadiri, H.; Trim, W., A study on the structure and mechanical behavior of the *Terrapene carolina* carapace: A pathway to design bio-inspired synthetic composites. *Materials Science and Engineering: C* **2009**, *29* (8), 2333-2339; (b) Chen, I. H.; Kiang, J. H.; Correa, V.; Lopez, M. I.; Chen, P.-Y.; McKittrick, J.; Meyers, M. A., Armadillo armor: Mechanical testing and micro-structural evaluation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **2011**, *4* (5), 713-722.
107. Bao-Lian Su, C. Sanchez, Xiao-Yu Yang, *Hierarchically Structured Porous Materials from Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy and Life Science*. Wiley-VCH.
108. Jiang, H.-L.; Akita, T.; Ishida, T.; Haruta, M.; Xu, Q., Synergistic Catalysis of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles Stabilized on Metal-Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (5), 1304-1306.

109. Pang, X.; Zhao, L.; Han, W.; Xin, X.; Lin, Z., A general and robust strategy for the synthesis of nearly monodisperse colloidal nanocrystals. *Nat Nano* **2013**, *8* (6), 426-431.
110. Wang, H.; Chen, L.; Feng, Y.; Chen, H., Exploiting Core–Shell Synergy for Nanosynthesis and Mechanistic Investigation. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (7), 1636-1646.
111. Wang, M.; Mi, C.-C.; Wang, W.-X.; Liu, C.-H.; Wu, Y.-F.; Xu, Z.-R.; Mao, C.-B.; Xu, S.-K., Immunolabeling and NIR-Excited Fluorescent Imaging of HeLa Cells by Using NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er Upconversion Nanoparticles. *ACS Nano* **2009**, *3* (6), 1580-1586.
112. Kim, S.-W.; Seo, D.-H.; Gwon, H.; Kim, J.; Kang, K., Fabrication of FeF<sub>3</sub> Nanoflowers on CNT Branches and Their Application to High Power Lithium Rechargeable Batteries. *Advanced Materials* **2010**, *22* (46), 5260-5264.
113. Yu, Y.; Chen, H.; Liu, Y.; Craig, V. S. J.; Li, L. H.; Chen, Y.; Tricoli, A., Porous carbon nanotube/polyvinylidene fluoride composite material: Superhydrophobicity/superoleophilicity and tunability of electrical conductivity. *Polymer* **2014**, *55* (22), 5616-5622.
114. (a) Gupta, A.; Sakthivel, T.; Seal, S., Recent Development in 2D Materials Beyond Graphene. *Progress in Materials Science* **73** (0), 44-126; (b) Wu, Z.-S.; Zhou, G.; Yin, L.-C.; Ren, W.; Li, F.; Cheng, H.-M., Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy* **2012**, *1* (1), 107-131; (c) Leroux, F.; Rabu, P.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Taubert, A., Two-Dimensional Hybrid Materials: Transferring Technology from Biology to Society. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, (7), 1089-1095.
115. (a) Wang, F.; Robert, R.; Chernova, N. A.; Pereira, N.; Omenya, F.; Badway, F.; Hua, X.; Ruotolo, M.; Zhang, R.; Wu, L.; Volkov, V.; Su, D.; Key, B.; Whittingham, M. S.; Grey, C. P.; Amatucci, G. G.; Zhu, Y.; Graetz, J., Conversion Reaction Mechanisms in Lithium Ion Batteries: Study of the Binary Metal Fluoride Electrodes. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (46), 18828-18836; (b) Cabana, J.; Monconduit, L.; Larcher, D.; Palacín, M. R., Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Advanced Materials* **2010**, *22* (35), E170-E192.
116. Badway, F.; Cosandey, F.; Pereira, N.; Amatucci, G. G., Carbon Metal Fluoride Nanocomposites: High-Capacity Reversible Metal Fluoride Conversion Materials as Rechargeable Positive Electrodes for Li Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, *150* (10), A1318-A1327.
117. Zeng, Y.; Han, Y.; Zhao, Y.; Zeng, Y.; Yu, M.; Liu, Y.; Tang, H.; Tong, Y.; Lu, X., Advanced Ti-Doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ PEDOT Core/Shell Anode for High-Energy Asymmetric Supercapacitors. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5* (1402176) 1-10.
118. Li, B.; Rooney, D. W.; Zhang, N.; Sun, K., An In Situ Ionic-Liquid-Assisted Synthetic Approach to Iron Fluoride/Graphene Hybrid Nanostructures as Superior Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5* (11), 5057-5063.
119. Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J., Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chemical Reviews* **2002**, *102* (11), 4093-4138.
120. (a) Mann, S.; Burkett, S. L.; Davis, S. A.; Fowler, C. E.; Mendelson, N. H.; Sims, S. D.; Walsh, D.; Whilton, N. T., Sol–Gel Synthesis of Organized Matter. *Chemistry of Materials* **1997**, *9* (11), 2300-2310; (b) Backov, R., Combining soft matter and soft chemistry: integrative chemistry towards designing novel and complex multiscale architectures. *Soft Matter* **2006**, *2* (6), 452-464; (c) Nicole, L.; Rozes, L.; Sanchez, C., Integrative Approaches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies. *Advanced Materials* **2010**, *22* (29), 3208-3214.
121. Soler-Illia, G. J. A. A.; Innocenzi, P., Mesoporous Hybrid Thin Films: The Physics and Chemistry Beneath. *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12* (17), 4478-4494.
122. (a) Antonelli, D. M.; Ying, J. Y., Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO<sub>2</sub> by a modified sol–gel method. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34* (18), 2014-2017; (b) Liu, Y.; Liu, M., Creation of porous ceria by sublimation of tin dioxide during sintering. *Advanced Engineering Materials* **2006**, *8* (1-2), 89-93.

123. (a) Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A., Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids. *Science* **1998**, *281* (5376), 538-540; (b) Blin, J. L.; Léonard, A.; Yuan, Z. Y.; Gigot, L.; Vantomme, A.; Cheetham, A. K.; Su, B. L., Hierarchically mesoporous/macroporous metal oxides templated from polyethylene oxide surfactant assemblies. *Angewandte Chemie* **2003**, *115* (25), 2978-2981.
124. (a) Zhang, W.; Zhang, D.; Fan, T.; Gu, J.; Ding, J.; Wang, H.; Guo, Q.; Ogawa, H., Novel photoanode structure templated from butterfly wing scales. *Chemistry of Materials* **2008**, *21* (1), 33-40; (b) Jeffryes, C.; Gutu, T.; Jiao, J.; Rorrer, G. L., Metabolic insertion of nanostructured TiO<sub>2</sub> into the patterned biosilica of the diatom *Pinnularia* sp. by a two-stage bioreactor cultivation process. *ACS Nano* **2008**, *2* (10), 2103-2112; (c) Yu, Y.; Chen, C. H.; Shi, Y., A Tin-Based Amorphous Oxide Composite with a Porous, Spherical, Multideck-Cage Morphology as a Highly Reversible Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials* **2007**, *19* (7), 993-997; (d) Wang, D. W.; Li, F.; Liu, M.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M., 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage. *Angewandte Chemie* **2008**, *120* (2), 379-382.
125. Bass, J. D.; Boissiere, C.; Nicole, L.; Grosso, D.; Sanchez, C., Thermally Induced Porosity in CSD MgF<sub>2</sub>-Based Optical Coatings: An Easy Method to Tune the Refractive Index. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (17), 5550-5556.
126. Kemnitz, E.; Wuttke, S.; Coman, S. M., Tailor-Made MgF<sub>2</sub>-Based Catalysts by Sol-Gel Synthesis. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, (31), 4773-4794.
127. Bernsmeier, D.; Polte, J.; Ortel, E.; Krahl, T.; Kemnitz, E.; Kraehnert, R., Antireflective Coatings with Adjustable Refractive Index and Porosity Synthesized by Micelle-Templated Deposition of MgF<sub>2</sub> Sol Particles. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (22), 19559-19565.



# Chapitre 2 :

Le remplissage endohédral de  
DWCNT pour l'obtention de  
nanofluorures de fer

<b>II.A.</b>	<b>ETAT DE L'ART SUR LE REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DES NANOTUBES DE CARBONE</b>	<b>49</b>
II.A.1.	INTERET DU REMPLISSAGE ENDOHEDRAL	49
II.A.2.	METHODES ET MECANISMES DE REMPLISSAGE DES NANOTUBES DE CARBONE	50
II.A.2.1.	Méthodes de remplissage	50
II.A.2.2.	Mécanisme de remplissage et matériaux insérés	54
II.A.2.2.1.	Mécanisme et taux de remplissage	54
II.A.2.2.2.	Matériaux ayant déjà fait l'objet d'un remplissage	55
<b>II.B.</b>	<b>SYNTHESE ET CARACTERISATION DE METATUBES DWCNT/FeF<sub>3</sub></b>	<b>56</b>
II.B.1.	POURQUOI ET COMMENT INCORPORER LE FLUORURE DE FER	56
II.B.2.	COMMENT MAITRISER LA FLUORATION DES DWCNT ?	58
II.B.2.1.	Présentation des échantillons de DWCNT	59
II.B.2.2.	Caractérisations des échantillons fluorés	60
II.B.3.	ETUDE DE LA FLUORATION DE L'IODURE DE FER MICROSCOPIQUE	69
II.B.3.1.	Prévision thermodynamique de l'équilibre FeI <sub>2</sub> /nF <sub>2</sub>	69
II.B.3.2.	Mise en œuvre expérimentale de la fluoration de FeI <sub>2</sub>	71
II.B.3.3.	Caractérisation structurale des produits issus de la fluoration de FeI <sub>2</sub>	72
II.B.3.4.	Caractérisation du graphite intercalé	77
II.B.4.	ETUDE DE LA FLUORATION DE L'IODURE DE FER CONFINE DANS LE TUBE INTERNE D'UN DWCNT	81
II.B.4.1.	Mise en œuvre expérimentale	82
II.B.4.2.	Caractérisations de l'échantillon FeF <sub>3</sub> @DWCNT-p	83
II.B.4.2.1.	Caractérisations morphologiques	83
II.B.4.2.2.	Caractérisations structurales	89
II.B.4.2.3.	Analyses thermogravimétriques	94
<b>II.C.</b>	<b>CONCLUSION DE CHAPITRE</b>	<b>95</b>

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

---

### II.A. ETAT DE L'ART SUR LE REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DES NANOTUBES DE CARBONE

---

Les nanotubes de carbone CNT peuvent être considérés vis-à-vis de leur cavité interne qui peut être utilisée comme moule ou « nanoréacteur » (transformation chimique d'un matériau inséré) pour la synthèse de nanomatériaux, ou bien servir de coquille de protection pour un matériau. Dans ce chapitre, nous appellerons 'X @ CNT' tout type de nanotubes de carbone (mono paroi : SWCNT, double parois : DWCNT et multiparois MWCNT) dont la cavité interne a été remplie par une matière X.

#### II.A.1. INTERET DU REMPLISSAGE ENDOHEDRAL

Depuis la découverte des CNT, de nombreuses tentatives pour remplir leur cavité ont été réalisées. Ceci s'explique par l'intérêt de confiner selon une direction privilégiée des matériaux pour exalter des propriétés chimiques et applicatives particulières ou tout simplement obtenir de nouvelles architectures, structures cristallines, en déformant, contraignant le réseau au sein du nanotube<sup>1-3</sup>. Lorsque le diamètre interne des CNT est extrêmement réduit, le matériau inséré peut être composé d'une proportion très importante d'atomes de surface sur les atomes de cœur. Les CNT hôtes peuvent également agir comme des nano-capsules protégeant et stabilisant le contenu vis-à-vis de toutes réactions avec le milieu environnant, typiquement (mais non exclusivement) l'oxydation par contact avec l'atmosphère, ainsi que la dissolution du matériau de remplissage dans des solvants aqueux ou non aqueux. Les CNT peuvent donc permettre la synthèse de nanofils de matériaux dont la réactivité sans l'encapsulation vis-à-vis de l'oxydation, l'hydratation par exemple serait trop importante.

Ces nouveaux nanomatériaux deviennent alors particulièrement intéressants s'ils apportent des propriétés nouvelles, modifiées ou améliorées vis-à-vis du matériau massif. L'un des avantages est par exemple la création d'interactions électroniques de transfert de charge entre le réseau de graphène interne et le matériau invité, qui peut présenter un intérêt dans le domaine de l'électronique. L'encapsulation dans un nanotube peut permettre un relargage contrôlé du matériau de remplissage (souvent une molécule thérapeutique)<sup>4</sup>.

### II.A.2. METHODES ET MECANISMES DE REMPLISSAGE DES NANOTUBES DE CARBONE

#### II.A.2.1. Méthodes de remplissage

De nombreuses voies de remplissage peuvent être envisagées et sont dépendantes principalement des propriétés physico-chimiques du matériau de remplissage et du diamètre de la cavité interne à remplir. Les méthodes de remplissage des CNT peuvent être classées en deux catégories principales : le remplissage in-situ et le remplissage ex-situ. Le remplissage des CNT lors de leur croissance (in-situ) est une des méthodes pionnières utilisées pour introduire un matériau étranger dans la cavité de MWCNT. Généralement, deux procédures sont développées : le procédé dit « à l'arc électrique »<sup>5</sup> et le procédé de croissance par la méthode CCVD « Combustion Chemical Vapor deposition »<sup>6-7</sup>. Majoritairement, le remplissage est séparé de l'étape de synthèse des CNT (ex-situ) et deux méthodes essentielles peuvent être distinguées en fonction de l'état physique du matériau inséré.

- ✓ Le remplissage en phase gazeuse
- ✓ Le remplissage en phase aqueuse ou en phase fondue

Chaque méthode de remplissage est gouvernée d'une façon générale par les propriétés physico-chimiques des matériaux de remplissage comme la solubilité, le point de fusion, le point d'ébullition et la température de décomposition. Lorsque les liquides sont impliqués, les propriétés à considérer sont la tension de surface qui influence les phénomènes de capillarité, et la viscosité de la matière liquide qui va agir sur la cinétique de remplissage. En outre, il peut également être intéressant de connaître la pression de vapeur du matériau devant être inséré pour estimer, le cas échéant, si une partie de la vapeur a été introduite en même temps que le liquide.

Le diamètre interne des CNT est évidemment un paramètre important car, en premier lieu, il déterminera le diamètre final des entités de base (tels que les molécules, sous forme de vapeur ou en solution, ou le diamètre en coupe transversale des cristaux) aptes pour entrer dans la cavité du CNT mais aussi il contribue aux rendements de remplissage. Enfin, les propriétés originales obtenues par l'encapsulation d'un matériau au sein de la cavité interne d'un CNT, sont généralement observées lorsque le diamètre interne du tube est inférieur à 2 nm, comme dans le cas des SWCNT et des DWCNT<sup>8</sup>. Ceci s'explique par la forte proportion d'atomes de surface sur les atomes de cœur.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

Dans la partie expérimentale de ce chapitre, nous avons choisi de nous intéresser à la méthode de remplissage ex-situ, nous allons donc détailler cette méthode.

La Figure 1 résume les différentes voies de remplissage ex-situ qui seront décrites dans les sections suivantes. Le remplissage ex-situ peut être réalisé par une procédure composée de une, deux, trois étapes, sans prendre en considération l'étape finale de nettoyage par lavage ou chauffage sous vide dynamique.

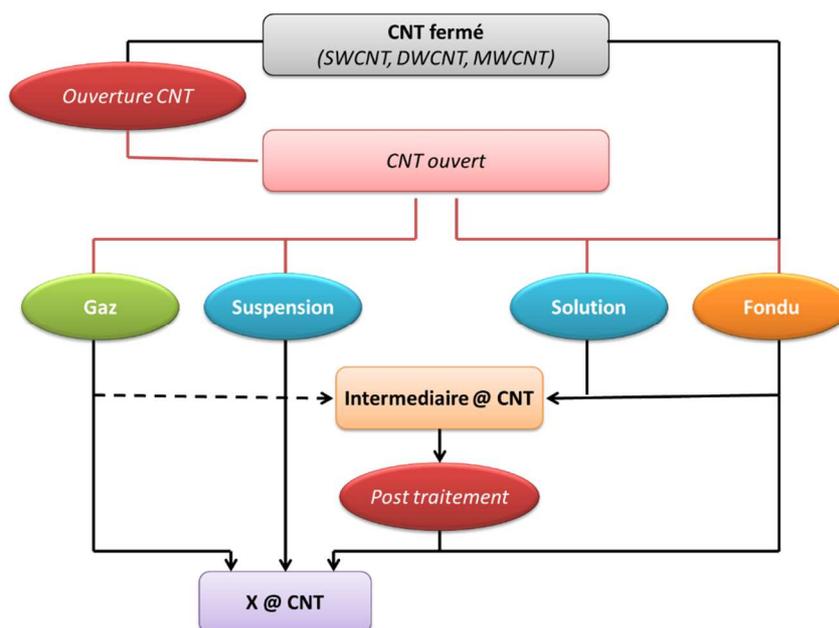


Figure 1: Schéma des principales voies expérimentales pour le remplissage ex-situ de CNT, les formes rectangulaires indiquent les composés obtenus, tandis que les formes ovales indiquent les étapes de traitement

### ❖ Ouverture des CNT

L'ouverture des CNT via des défauts sur les parois ou sur les extrémités est la première étape pour le remplissage ex-situ. Deux méthodes principales largement documentées<sup>9-11</sup> consistent en : (i) le traitement thermique dans une phase gazeuse oxydante<sup>5</sup> ou (ii) la réaction avec des réactifs liquides oxydants typiquement<sup>12-13</sup>, les acides tels que l'acide nitrique concentré ou l'acide sulfurique ou un mélange des deux. Ces deux traitements sont efficaces pour l'ouverture des CNT, bien que les conditions doivent être plus sévères plus le nombre de parois augmente. L'oxydation en phase liquide a tendance à produire des résidus qui peuvent plus ou moins enrober les CNT, empêchant ainsi les traitements ultérieurs (dont le remplissage) ou gêner l'observation par

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

---

Microscopie Electronique à Transmission (MET) par exemple. Ainsi, l'oxydation en phase gazeuse est généralement préférable et est la technique dominante pour l'ouverture des SWCNT.

Les méthodes de purification des CNT pour l'élimination des sous-produits carbonés et des résidus de catalyseurs sont des traitements comburants, ainsi les CNT purifiés peuvent présenter des ouvertures suffisantes pour le remplissage endohédral<sup>14</sup>. De même la spécificité du processus de fabrication peut engendrer la formation de CNT naturellement ouverts, comme c'est le cas par exemple pour les CNT synthétisés par templating.

### ❖ Remplissage en phase gazeuse

Le remplissage des CNT par l'intermédiaire de la phase gazeuse consiste à mettre en contact les CNT ouverts (MWCNT, DWCNT ou SWCNT), et la vapeur du matériau à insérer, dans par exemple, un récipient en quartz qui doit être mis sous vide (primaire ou , de préférence, un vide secondaire) avant d'être scellé, puis chauffé à la température désirée qui sera typiquement soit la température de vaporisation ou de sublimation du matériau de remplissage, ou légèrement au-dessus. Les températures de vaporisation des matériaux insérés doivent être inférieures à 1000°C du fait de l'emploi de quartz. Ceci est la méthode de préparation habituelle des peapods (par exemple C60 @ SWCNT)<sup>15</sup>. Pour les peapods, le mécanisme de remplissage est fortement dépendant de la température et du temps, mais faiblement dépendant de la pression partielle de vapeur d'un matériau de remplissage. Un temps de traitement long, de l'ordre de quelques heures à deux jours, est nécessaire pour atteindre un taux de remplissage élevé (parfois proche de 100%). Pour d'autres types de matériaux à insérer (par exemple,  $ZrCl_4$ <sup>16</sup>, Se<sup>17</sup> ou  $Re_xO_y$ <sup>18</sup>), le mécanisme de remplissage est légèrement différent et a trait à la condensation capillaire. Une pression partielle élevée du matériau à insérer est nécessaire pour favoriser la vaporisation à la température de sublimation, puis la condensation de la vapeur dans la cavité interne.

### ❖ Remplissage en phase aqueuse

La *méthode en solution* est basée sur la mise en contact d'une solution concentrée du matériau désiré (ou généralement les précurseurs) avec les CNT préalablement ouverts, le remplissage se produit grâce aux phénomènes de capillarité. Dans certains cas particuliers, il est possible de réaliser le remplissage sans ouverture préalable des CNT, cela exige que la solution soit capable de contenir le matériau de remplissage dissous, ainsi que les produits permettant l'oxydation à l'égard des CNT. Cette méthode fut développée par Green et al.<sup>11</sup> de l'université d'Oxford, pour le remplissage de MWCNT par de l'oxyde de nickel. Pour les SWCNT, le premier exemple rapporté

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

---

dans la littérature a été le remplissage avec du ruthénium à partir d'une solution de  $\text{RuCl}_3$ <sup>19</sup>. La méthode a ensuite permises l'obtention de CNT remplis avec des métaux variés : l'argent<sup>20-21</sup>, le cobalt, le fer et le nickel<sup>22</sup>, des oxydes tels que  $\text{CuO}$ <sup>23</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>24</sup>,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>25</sup>, et des chlorures  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ <sup>19</sup>,  $\text{PdCl}_3$ . Le remplissage à des températures proches de la température ambiante a aussi permis le remplissage de CNT préalablement ouverts par des espèces instables thermiquement comme par exemple les protéines<sup>26-27</sup>. Le mécanisme de remplissage semble dépendre de la viscosité, du diamètre des CNT influençant le rendement de remplissage, et enfin de la tension de surface du solvant. Un des avantages de cette méthode est la possibilité de préparer des oxydes mixtes en partant d'un mélange en solution des sels de cations correspondants.

Il est également possible de réaliser le remplissage des CNT avec des nanoparticules en *suspension*<sup>28-29</sup>. Les CNT ouverts sont mis en contact avec une suspension de nanoparticules dans un liquide à température ambiante, celle-ci étant évaporée pendant l'expérience et, ou par la suite. De faibles concentrations en particules dans le liquide sont utilisées pour maintenir une faible viscosité.

Dans les deux cas ci-dessus, les taux de remplissage sont faibles, jusqu'à 10% avec l'utilisation de CNT de faible diamètre (inférieure à 5 nm).

### ❖ Remplissage en phase sels fondus

L'ouverture préalable des CNT n'est pas nécessaire lors du remplissage en phase fondu. En effet, la présence aux extrémités des CNT de groupements oxygénés et de résidus carbonés issus de l'ouverture par oxydation peuvent entraver le remplissage. Le groupe d'Oxford de Green et al<sup>30</sup>, a en effet proposé une alternative viable pour le remplissage de CNT basée sur la haute réactivité chimique des halogénures à l'état fondu vis à vis des carbones polyaromatiques permettant l'ouverture et le remplissage des CNT de façon concomitante. Cela est valable uniquement pour les nanotubes avec très peu de parois.

Dans une procédure typique de remplissage, les CNT sont intimement mélangés avec le matériau de remplissage dans une ampoule en quartz scellé sous vide, puis l'ensemble est lentement chauffé. La température doit être légèrement au-dessus (~ 30 à 100 ° C) de la température de fusion du matériau de remplissage et maintenue sur une longue période, de 1-3 jours<sup>31-33</sup>. Sachant que la viscosité élevée des matières fondues ralentit la cinétique de remplissage, le maintien de la température pendant une durée importante est nécessaire<sup>31</sup>. Généralement, lorsque des matériaux à haute température de fusion, par exemple, les métaux sont les matériaux de

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

---

remplissage finaux envisagés, les analogues salins sont les réactifs privilégiés pour les étapes de remplissage car a plus faible température de fusion. La méthode en phase fondue apparaît plus restrictive que la voie chimique en solution pour deux raisons : i) de nombreux composés peuvent se décomposer avant d'atteindre l'état fondu, ii) le point de fusion doit être compatible avec le procédé (par exemple pour l'utilisation d'un tube de silice pour le chauffage sous vide la température doit être inférieure à 1200°C). La méthode en sels fondus permet d'atteindre des taux de remplissage élevés, et a été parmi les premières méthodes utilisées pour remplir les MWCNT avec PbO<sup>33</sup>. Par exemple, des taux de remplissage de SWCNT aussi élevés que 70% ont été rapportés pour KI<sup>31</sup>. Ceci rend le procédé à peu près aussi efficace que la voie en phase gazeuse. Pour les deux méthodes, seul le matériau de remplissage désiré pénètre dans la cavité du nanotube.

### II.A.2.2. Mécanisme de remplissage et matériaux insérés

#### II.A.2.2.1. Mécanisme et taux de remplissage

Le remplissage des CNT par méthodes ex-situ a trait aux phénomènes de capillarité et aux lois de Young-Laplace. Les travaux de Dujardin et al.<sup>34-35</sup> indiquent clairement l'importance de la tension de surface du matériau de remplissage dans le remplissage. Expérimentalement, il a été observé que la tension de surface ( $\gamma$ ) des liquides doit être inférieure à 100-200 mN m<sup>-1</sup> pour les MWCNT<sup>35</sup>. Par la suite, ce seuil de tension superficielle est plus précisément défini comme étant de 130 à 170 mN m<sup>-1</sup> pour les SWCNT<sup>34</sup>. La combinaison des lois de Young-Laplace et de Jurin, relie la différence de pression de façon proportionnelle à la tension de surface du liquide, et inversement proportionnelle au diamètre des tubes, cela implique un remplissage sur une plus grande longueur des SWCNT que des MWCNT<sup>36</sup>.

La préoccupation première à l'issue du remplissage de CNT est d'estimer le taux de remplissage (pourcentage de tube rempli sur l'ensemble de l'échantillon). Généralement cette estimation est problématique, et la plupart du temps déduite des observations issues du MET, conduisant au calcul du rapport entre l'espace interne rempli et le volume interne total offert par les CNT. Cette méthode, bien que répandue dans la littérature, ne tient pas compte de la statistique du nombre de tubes pris en compte vis-à-vis de l'ensemble des tubes constituant l'échantillon. De plus l'organisation des CNT en fagots de nanotubes rend la détermination encore plus difficile.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

### II.A.2.2.2. *Matériaux ayant déjà fait l'objet d'un remplissage*

Après remplissage, le matériau peut être composé d'atomes ou de molécules isolés ou de chaînes monoatomiques comme par exemple l'iode<sup>37</sup> ou de chaînes de molécules comme pour les fullerènes, des molécules organiques (par exemple de la famille des métallocènes<sup>38</sup>, l'octasiloxane<sup>39</sup>, Zn-diphénylporphyrine<sup>40</sup>) et des molécules à l'état gazeux ( $H_2$ <sup>41</sup>,  $O_2$ ,  $N_2$ <sup>42</sup>,  $Xe$ <sup>43</sup>). Enfin, l'insertion de composés sous forme de nanoparticules, généralement réalisée par la méthode en sels fondus, concerne typiquement des sels d'halogénures pour leurs propriétés physico-chimiques (i.e. point de fusion) abaissées et des métaux après une étape de réduction : Ru, Bi, Co, Se, Ag, Au, Pt, Fe. Il est à noter cependant que peu de fluorures ont fait l'objet d'insertion ( $HF$ ,  $SnF_2$ <sup>44</sup>... etc). Quelques oxydes ont été insérés directement dans des SWCNT :  $CrO_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $Re_xO_y$ ,  $UO_2$ , et des hydroxydes comme  $KOH$  et  $CsOH$ , et certains nitrates tels que  $AgNO_3$ ,  $BiNO_3$ ,  $UNO_3$ . Le remplissage des CNT peut aussi être réalisé par des éléments purs (sous formes de nanoparticules, ou de nanofils) tel que Ru, Bi, Co, Se, Ag, Au, Pt, Fe.

L'encapsulation dans des CNT de faibles diamètres génère fréquemment de profondes modifications de la structure cristallographique des matériaux incluant l'orientation préférentielle<sup>45</sup>, une réduction de coordination systématique ( $CrO_x$ <sup>46</sup>,  $KI$ <sup>47</sup>), l'expansion ou la contraction du réseau et enfin la formation de nouvelles structures observées pour  $HoCl_3$ <sup>48</sup>,  $CrO_3$ <sup>46</sup>,  $NdCl_3$ <sup>49</sup>,  $CoI_2$ <sup>50</sup>,  $BaI_2$ <sup>51</sup> (Figure 2).

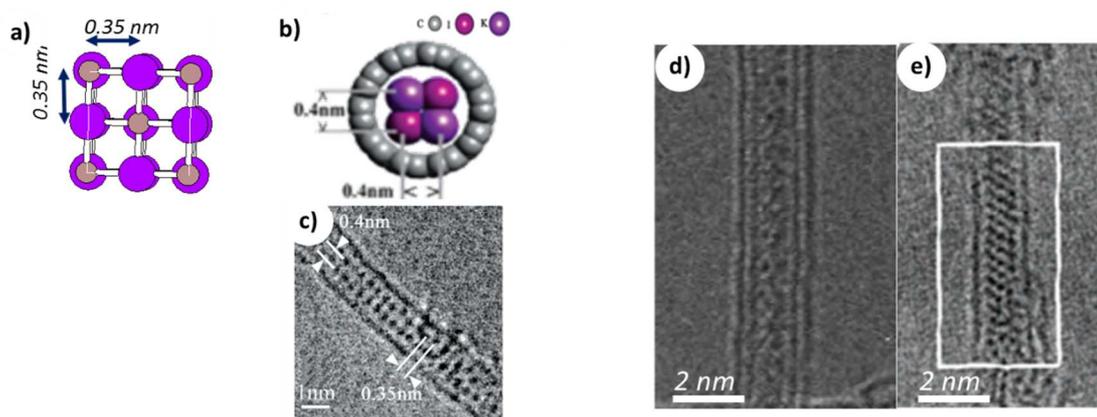


Figure 2: Exemples de l'effet de confinement sur la nanostructuration de composés à l'intérieur de CNT a) structure théorique de KI, b et c) structure confinée de KI présentant une distorsion selon les axes perpendiculaires à l'axe du tube<sup>1-2</sup>, d) structure déformée de  $PbI_2$  dans des CNT doubles parois et e) structure non déformée de  $PbI_2$  dans des CNT simple paroi<sup>3</sup>.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

La capacité des particules à cristalliser au sein du CNT dépend de l'espace disponible dans la cavité interne du CNT d'une part, et de la rigidité des parois du tube vis-à-vis de la déformation. Ainsi, les SWCNT permettent l'accommodation de structures cristallisées (par exemple  $\text{CoI}_2$ <sup>50</sup>,  $\text{PbI}_2$ <sup>3</sup>). Au contraire, la structure de  $\text{PbI}_2$  est peu organisée dans un DWCNT de diamètre interne similaire.

### II.B. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE METATUBES DWCNT/ $\text{FeF}_3$

#### II.B.1. POURQUOI ET COMMENT INCORPORER LE FLUORURE DE FER

Comme nous avons pu le voir, très peu de fluorures métalliques ont été insérés dans la cavité interne des CNT. La raison principale en est l'incompatibilité de leurs constantes physico-chimiques avec le procédé pour un remplissage direct avec par exemple un haut point de fusion ou d'ébullition. Le tableau ci-dessous reprend les constantes physico-chimiques de fluorures métalliques de la triade Fe, Co, Ni. Les composés possèdent des températures de fusion proches ou supérieures à 1000°C, qui est la température limite permise par l'ampoule en quartz lors de méthode de remplissage en sels fondus.

*Tableau 1 : Constantes physico-chimiques des fluorures de fer, cobalt, et nickel.<sup>52</sup> Les températures de fusion ( $T_f$ ), d'ébullition ( $T_b$ ), les solubilités dans l'eau à 25°C ( $s$ ), et la masse volumique à 25°C ( $\rho$ ) des composés sont répertoriées. La température de décomposition ( $dec$ ), et la réaction avec l'eau (réact  $\text{H}_2\text{O}$ ) des espèces sont également indiquées.*

Matériau	Fluorures			
	$T_f$ (°C)	$T_b$ (°C)	$s$ (g/cc)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )
$\text{FeF}_3$	>1000		5,92	3,87
$\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			5,92	2,3
$\text{FeF}_2$	1100		peu soluble	4,09
$\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$				2,2
$\text{CoF}_3$	927		réact $\text{H}_2\text{O}$	3,88
$\text{CoF}_2$	1127	≈1400	1,4	4,46
$\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	dec		1,4	2,22
$\text{NiF}_2$	1474		2,56	4,7
$\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			Soluble dans l'eau	4,6

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

Bien que les solubilités des fluorures non hydratés permettent d'envisager un remplissage direct en solution, la formation de la phase hydratée ne pourra être évitée.

Une alternative intéressante est de pré-remplir les tubes par un analogue à bas point de fusion (Tableau 2), par exemple un autre halogénure X pour lequel l'échange X-F sera favorable. En effet, généralement plus on descend dans la colonne des halogénures du tableau périodique, plus la température de fusion du sel diminue, du fait de la diminution du caractère ionique de la liaison, et de l'augmentation de la distance M-X, cette stratégie paraît adaptée. Cela nécessite ensuite une seconde étape d'échange halogénure – fluorure thermodynamiquement favorisée. Ceci sera effectué sous fluor moléculaire. Les rendements de remplissage avec les halogénures sont améliorés lorsque les numéros atomiques de l'anion du sel augmentent pouvant atteindre des valeurs supérieures à 90% pour l'iode (CuI, AgI). Les valeurs de solubilités importantes des iodures permettent d'envisager un lavage efficace pour éliminer les sels présents en surface des CNT. Ainsi le choix du matériau de pré-remplissage s'est naturellement porté sur les iodures.

Tableau 2 : Constantes physico-chimiques des chlorures, bromures et iodures de fer, cobalt, nickel. <sup>52</sup> Les températures de fusion ( $T_f$ ), d'ébullition ( $T_b$ ), la solubilité dans l'eau à 25°C ( $s$ ), et la masse volumique à 25°C ( $\rho$ ) des composés sont répertoriées. La température de décomposition ( $déc$ ), la température de sublimation ( $sub$ ) et la réaction avec l'eau (réact  $H_2O$ ) des espèces sont également indiquées.

Chlorures					Bromures					Iodures				
Matériau	$T_f$ (°C)	$T_b$ (°C)	$s$ (g/cc)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	Matériau	$T_f$ (°C)	$T_b$ (°C)	$s$ (g/cc)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	Matériau	$T_f$ (°C)	$T_b$ (°C)	$s$ (g/cc)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )
FeCl <sub>3</sub>	304	$déc \approx 316$	91,2	2,9	FeBr <sub>3</sub>	$déc$		455	4.5	FeI <sub>3</sub>	<i>l'existence n'a pas été démontrée</i>			
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	37	$déc$	91,2	1,8										
FeCl <sub>2</sub>	677	$sub$	64,4	3,2	FeBr <sub>2</sub>	691	$déc$	120	$\frac{4.63}{6}$	FeI <sub>2</sub>	587	/	soluble	5.3
FeCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	120	$déc$	65,0	2,4	FeBr <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	27	$déc$	120	4.64	FeI <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	90	$déc$	soluble	2.9
FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	105	$déc$	65,0	1,9										
CoCl <sub>3</sub>	$Sub$									CoI <sub>3</sub>	$NR$			
CoCl <sub>2</sub>	740	1049	56,2	3,4	CoBr <sub>2</sub>	678		113	4.91	CoI <sub>2</sub> $\alpha$ stable	520		203.0	5.6
CoCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O			56,2	2,48	CoBr <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	47	100	113	2.46	CoI <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	130	$déc$	203	2.9
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	87	$déc$	56,2	1,92										
NiCl <sub>2</sub>	1009	$\frac{985}{sub}$	67,5	3,5	NiBr <sub>2</sub>	963	$sub$	131	5.10	NI <sub>2</sub>	780	$sub$	154.0	5.2
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O			67,5		NiBr <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	200	$déc$	$Vs$		NiI <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O			154	

Ainsi, nous avons porté notre choix sur l'iodure de fer (II), ce type de remplissage a déjà été étudié au laboratoire CIRIMAT lors d'une thèse <sup>53</sup>. Cette étude a donc été entreprise en

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

collaboration avec ce laboratoire, qui nous a fourni les CNT remplis par du  $\text{FeI}_2$ . Pour le choix du nombre de parois du CNT, deux paramètres doivent être pris en compte : leur réactivité vis-à-vis du fluor moléculaire pour éviter leur fluoration, et les forces de capillarité mises en œuvre par le remplissage en sels fondus. Plus le nombre de parois est important, plus la réactivité vis-à-vis du fluor sera diminuée<sup>54</sup>. Quant aux forces de capillarité, elles diminuent avec l'augmentation du diamètre du tube, conduisant à un taux de remplissage plus faible. Ainsi, les DWCNT sont les meilleurs candidats pour cette étude, leur température de fluoration est relativement importante (200-300°C<sup>55</sup>), et leur diamètre interne reste relativement faible, il s'agit donc du meilleur compromis.

Diverses sources de fluor peuvent être utilisées pour réaliser l'échange X-F. L'équipe fluoration et matériaux fluorés de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) dispose d'agents de fluoration à l'état solide, liquide et gazeux. La fluoration en phase gazeuse a été privilégiée pour la facilité de diffusion du fluor à l'intérieur des CNT, et pour la pureté du gaz empêchant toute hydratation du fluorure formé. La réaction gaz-solide possède en outre l'avantage d'éviter les étapes de filtration, et de lavage fortement consommatrices en produit. Le fluor moléculaire permet d'obtenir le degré d'oxydation stable le plus élevé pour un élément donné, tandis que le fluorure d'hydrogène conduit généralement à l'obtention de l'élément au même degré d'oxydation que celui de son précurseur.

La Figure 3 schématise la voie de synthèse conçue pour l'obtention de fluorures de fer incorporés dans le tube interne d'un DWCNT.

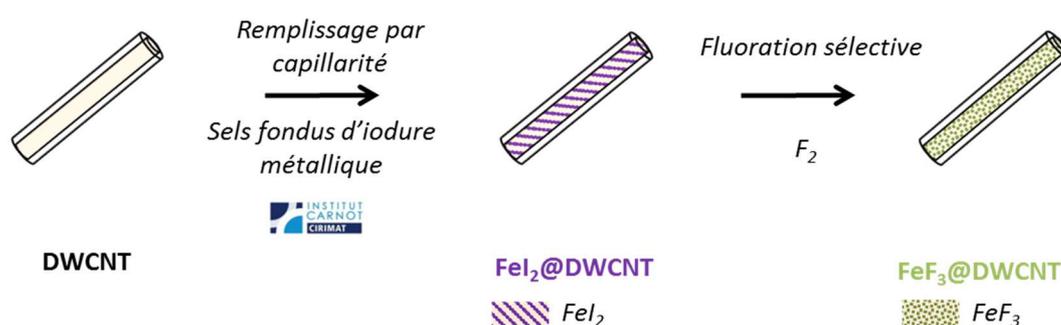


Figure 3 : Schématisation de la voie de synthèse avec une réaction endohédrale pour l'obtention de fluorures de fer

### II.B.2. COMMENT MAITRISER LA FLUORATION DES DWCNT ?

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

### II.B.2.1. Présentation des échantillons de DWCNT

Deux lots de DWCNT ont été soumis à la fluoration. Le premier correspond à un lot de DWCNT brut, le second lot DWCNT-p a subi au préalable une étape de purification par oxydation sous air après synthèse afin d'éliminer le carbone désorganisé présent à la surface des CNT et les résidus catalytiques.

Tableau 3 : Echantillons DWCNT-brut et DWCNT-p fluorés sous fluor moléculaire ( $F_2$ ) à différentes température ( $T_{F_2}$ ) et durée d'exposition ( $\Delta t(F_2)$ ), et ratio atomique fluor/carbone (F/C) obtenu par prise de masse après fluoration

Références	$T_{F_2}$ (°C)	$\Delta t (F_2)$ (heures)	F/C
DWCNT-brut- $F_2$ -20°C-41h	20	41	0,4
DWCNT-p- $F_2$ -50°C-24h	50	24	0,2
DWCNT-brut- $F_2$ -200°C-3h	200	3	0,3
DWCNT-brut- $F_2$ -200-12h	200	12	0,4
DWCNT-p- $F_2$ -200-12h	200	12	0,2

Les DWCNT-brut- $F_2$ -200°C-3h présentent un taux de fluoration F/C évalué par prise de masse en sortie de four de 0,3 (Tableau 3). L'augmentation du temps d'exposition sous fluor à douze heures entraine une élévation du taux F/C de 0,3 à 0,4. De plus, la fluoration à température ambiante avec un très large excès de fluor pendant une durée de 41h conduit également à un taux de fluoration de 0,4. A cette température seul le carbone désorganisé majoritairement et les nanotubes mono-parois réagissent sous fluor. Le taux F/C de 0,4 obtenu pour l'échantillon DWCNT-brut- $F_2$ -20°C-41h est identique à celui de l'échantillon DWCNT-brut- $F_2$ -200°C-12h synthétisé à plus haute température et sur une durée plus courte. Ainsi une fluoration se met en place à partir de températures très basses, représentatives de la cinétique de fluoration de carbone désorganisé et des SWCNT.

Dans le cadre des échantillons ayant subi une étape préliminaire de purification visant à éliminer les résidus catalytiques (cobalt métallique) et le carbone désorganisé, la fluoration à 200°C pendant 12h (DWCNT-p- $F_2$ -200°C-12h) conduit à un taux F/C abaissé passant de la valeur 0,4 à 0,2 pour l'échantillon non purifié. L'abaissement de la température à 50°C et pendant 24h conduit au même taux de fluoration montrant encore une fois que la fluoration est réalisée dès l'introduction du fluor dans le réacteur. Ainsi, la purification conduit à des taux de fluoration abaissés pour des conditions de fluoration identiques, témoignant de la diminution de la quantité de carbone désorganisé après purification. Il peut néanmoins rester certains SWCNT pouvant être fluorés.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

---

### II.B.2.2. Caractérisations des échantillons fluorés

Les DWCNT purifiés et non purifiés, avant ou après l'étape de fluoration ont été imagés à l'aide d'un microscope électronique à transmission de type JEOL ARM. Les images MET sont présentées en Figure 4 et 5. L'échantillon standard (DWCNT-brut) est composé de nombreux nanotubes de carbone, assemblés en paquets de CNT pouvant atteindre 50 nm d'épaisseur, et quelques CNT isolés. De plus, l'échantillon DWCNT-brut contient de nombreux amas de carbones désorganisés (flèches blanches) dont la taille peut dépasser le micromètre, et des nanoparticules de cobalt métalliques encapsulées dans une coquille de carbone graphitisé (flèches noires). Le traitement de purification produit un échantillon (DWCNT-p) ne contenant pas d'amas de carbone désorganisé de taille importante. En revanche, la surface des CNT est recouverte par une fine couche désorganisée continue et discontinue à d'autres endroits, d'épaisseur nanométrique faisant penser à de petits amas de carbone désorganisés (flèches blanches). Les particules métalliques n'ont pas été observées lors de l'analyse de l'échantillon.

Après fluoration des DWCNT-brut, les images de microscopie (Figure 5), révèlent la conservation de la nanostructure des CNT, les parois ne sont pas endommagées, qui seraient alors le signe d'un fort taux de fluoration, et ont conservé des feuillets linéaires. De plus, l'extrémité fermée de certains tubes a pu être observée. Ces extrémités, en raison de la courbure importante des plans de graphène, sont fortement réactives et sont donc définies comme des sites de fluoration préférentiels. Les échantillons non purifiés fluorés à 200°C semblent contenir une grande quantité d'amas nanométriques de carbones désorganisés à la surface des CNT. Ces amas, initialement absents de l'échantillon DWCNT-brut, peuvent provenir de la fluoration des amas micrométriques de carbones désorganisés qui une fois fluorés, se décomposent par formation de gaz perfluorés tels que  $CF_4$  et de carbones désorganisés à la surface des CNT.

Après fluoration des DWCNT-p, les CNT sont maintenus, la quantité et l'épaisseur de la couche initiale de carbones désorganisés présentes à la surface des DWCNT-p semblent réduites. Les parois des CNT sont intactes, l'échantillon semble composé essentiellement de DWCNT et la cavité interne des CNT est vide. Le taux F/C égal à 0,2 semble être lié à la fluoration des amas nanométriques de carbones désorganisés.

Les analyses EDX sur les différents échantillons révèlent la présence de l'élément fluor dans l'échantillon. Cet élément est quantitativement plus important dans les zones de carbones désorganisés. (Figure 6 et 7).

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

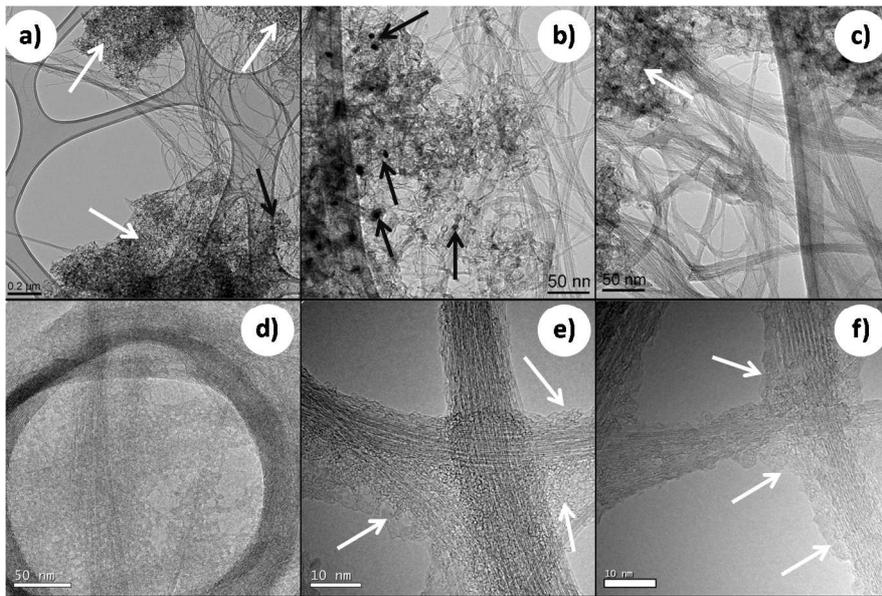


Figure 4 : Images HRMET des composés a-c) DWCNT-brut, d-f) DWCNT-p (flèches blanches : amas de carbone désorganisé, flèches noires : coquille de carbone graphitisé)

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation utile pour sonder l'état de graphitisation d'un échantillon carboné dans la région des bandes D et G ( $1200$  à  $1800\text{ cm}^{-1}$ ), et étudié le désordre induit par la fluoration de CNT à faible nombre de parois (SWCNT ou DWCNT) grâce aux modes RBM (de l'anglais Radial Breathing Modes) qui sont des vibrations radiales synchrones des atomes de carbone enregistrables dans la zone de nombre d'onde comprise entre  $50$  et  $450\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres obtenus pour les différents échantillons sont présentés dans la

Figure 8. On note que la bande G à environ  $1600\text{ cm}^{-1}$  peut se déconvoluer en deux bandes que l'on nomme G+ et G-, la bande G+ étant celle à plus haute fréquence. Puech et al.<sup>56-57</sup> ont démontré que ces deux bandes sont attribuables aux vibrations des liaisons C-C des tubes externes et internes des double parois. La fréquence des tubes internes se situe généralement à  $1581\text{ cm}^{-1}$  et celle des tubes externes à  $1592\text{ cm}^{-1}$ .

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

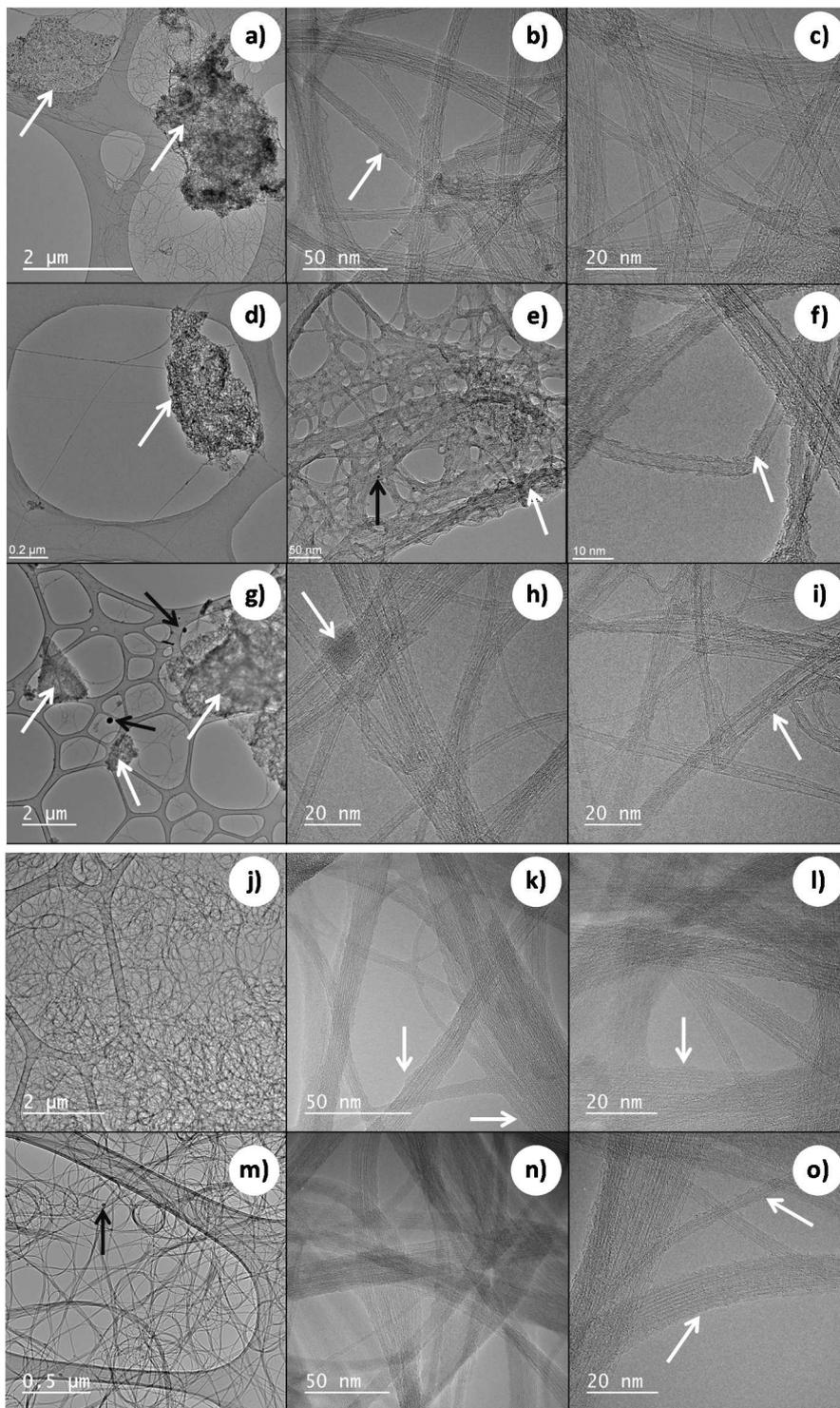


Figure 5: Images HRMET des composés a-c) DWCNT-brut-F<sub>2</sub>-20°C-41h, d-f) DWCNT-brut-F<sub>2</sub>-200°C-3h, g-i) DWCNT-brut-F<sub>2</sub>-200°C-12h, j-l) DWCNT-p-F<sub>2</sub>-200°C-12h, m-o) DWCNT-p-F<sub>2</sub>-50°C-24h (flèches blanches : amas de carbone désorganisé, flèches noires : coquille de carbone graphitisé).

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

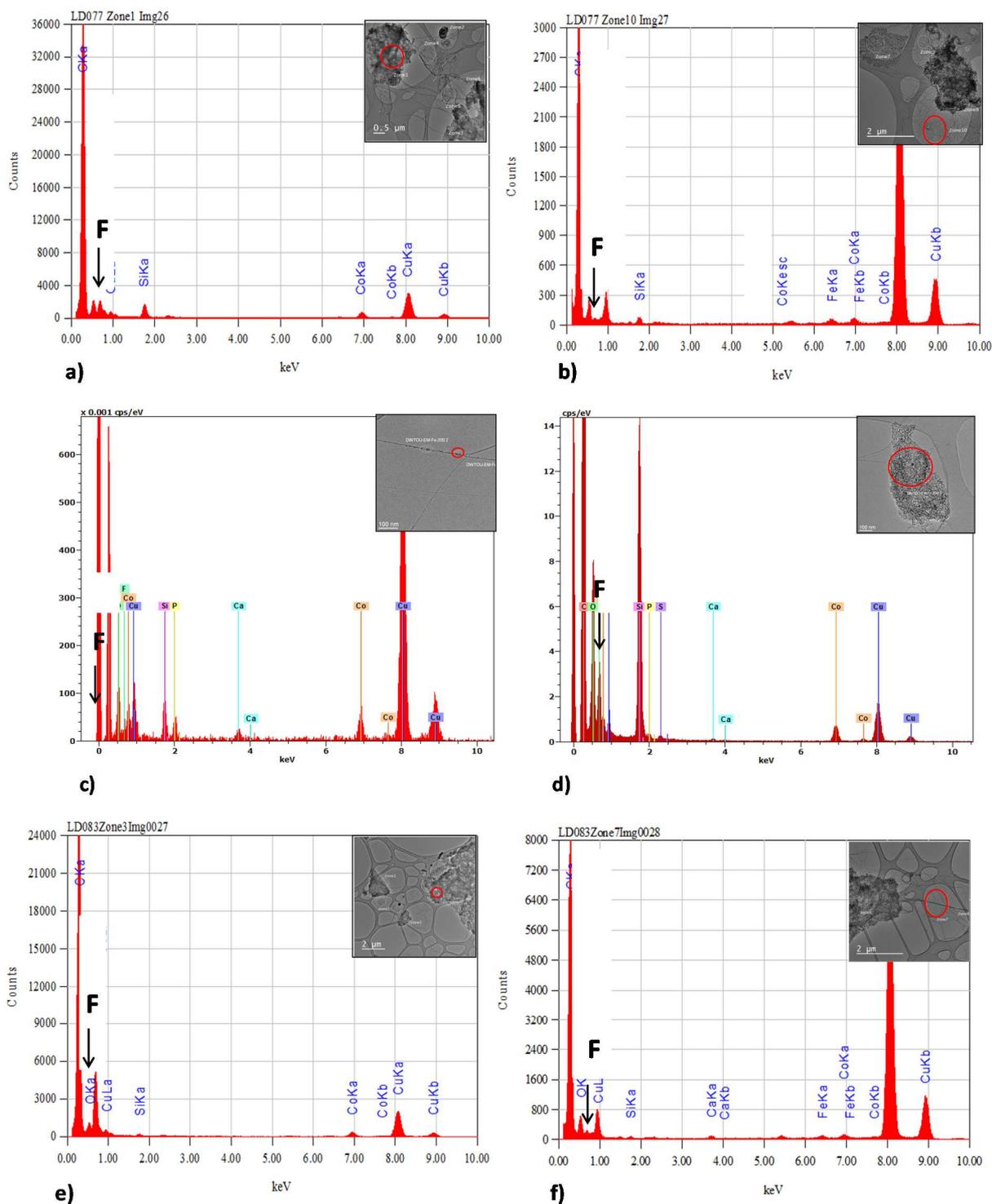


Figure 6 : Spectres EDX des produits issus de la fluoration dans les zones de carbone désorganisé (gauche) et de paquets de CNT (a-b) DWCNT-brut- $F_2$ -20°C-41h, (c-d) DWCNT-brut- $F_2$ -200°C-3h, (e-f) DWCNT-brut- $F_2$ -200°C-12h. Les encarts contiennent les images MET de la zone analysée par EDX.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

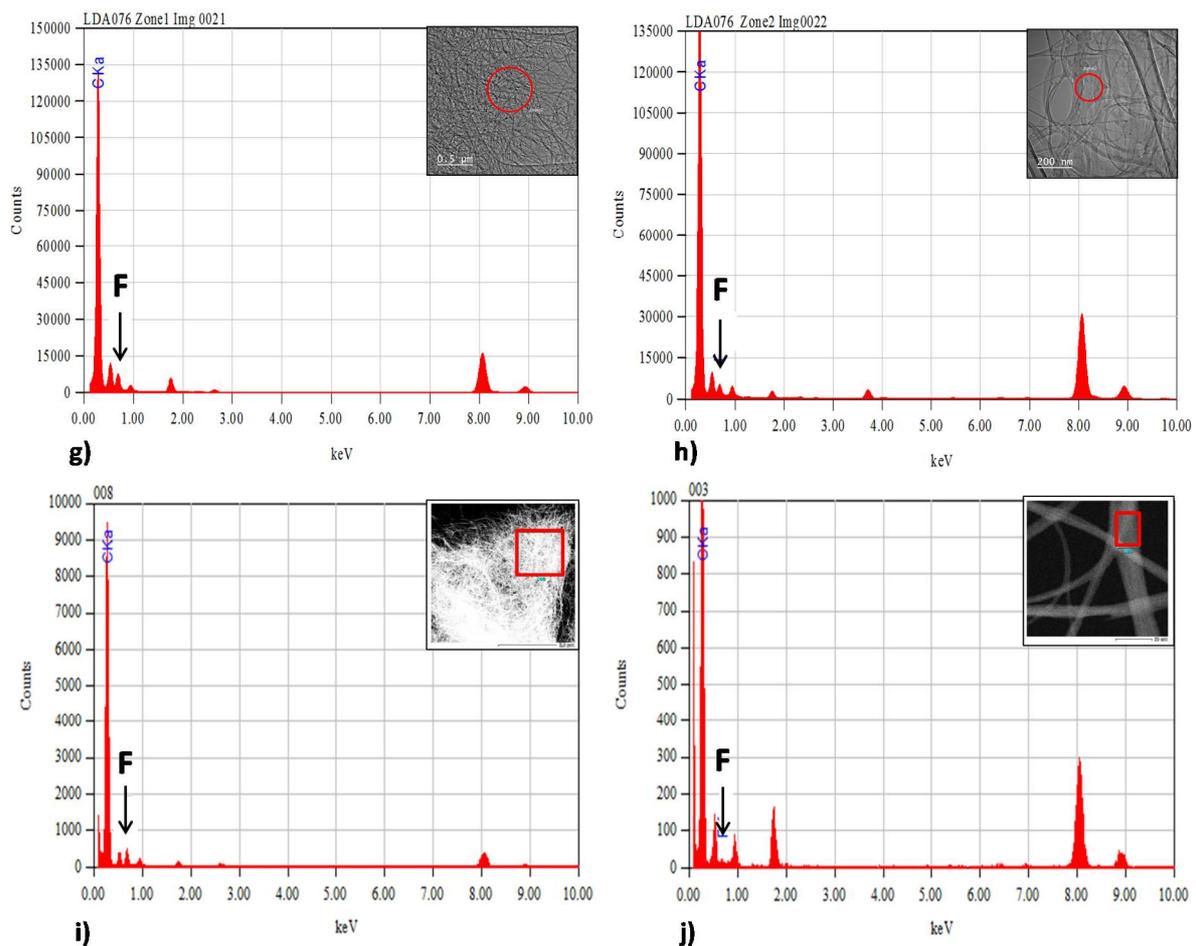


Figure 7 : Spectres EDX des produits issus de la fluoration dans les zones de carbone désorganisé (gauche) et de paquets de CNT (g-h) DWCNT-p-F<sub>2</sub>-200°C-12h, (i-j) DWCNT-p-F<sub>2</sub>-50°C-24h. Les encarts contiennent les images MET de la zone analysée par EDX.

Les études antérieures relatives à la fluoration des nanotubes<sup>58</sup> montrent qu'un faible taux de greffage entraîne une forte diminution de l'intensité des modes RBM voire leur disparition. Ici, quelles que soient les conditions de fluorations appliquées, les modes de vibration RBM sont toujours observés (Figure 8 et Tableau 4). Seule une légère diminution d'intensité semble avoir lieu dans le cas des CNT purifiés et fluorés à 200°C. L'étape de purification sous air peut engendrer la création de défauts à la surface des tubes, favorisant la réactivité sous fluor des DWCNT. Ainsi les prises de masse observées lors des fluorations correspondent plutôt à la fluoration de zones carbonées désorganisées ne possédant pas de modes de vibration RBM.

La présence de carbones désorganisés interfère dans les modes de vibration RBM, les spectres des échantillons issus des DWCNT brut étant moins intenses que ceux des échantillons issus des DWCNT purifiés (Figure 8).

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

Une analyse fine des modes RBM avant et après fluoration permet de repérer les pics relatifs à la vibration des tubes externes et la vibration des tubes internes grâce à la formule suivante et d'évaluer une éventuelle modification<sup>59</sup> :

$P = C1/\varnothing + C2$  où  $C1$  et  $C2$  sont deux constantes dépendantes des conditions d'enregistrement,  $\varnothing$  : le diamètre des tubes et  $P$  : la fréquence du mode RBM. Dans notre cas, les constantes  $C1$  et  $C2$  ont été prises à 223,5 et 12,5 respectivement, en accord avec les travaux de Osswald et al.<sup>60</sup>. On considère que toutes les fréquences RBM peuvent correspondre aux tubes externes tandis que les tubes internes ne peuvent correspondre qu'à des fréquences de vibration inférieures à  $230 \text{ cm}^{-1}$  soit un diamètre supérieur à  $1,2 \text{ nm}$ <sup>61</sup>.

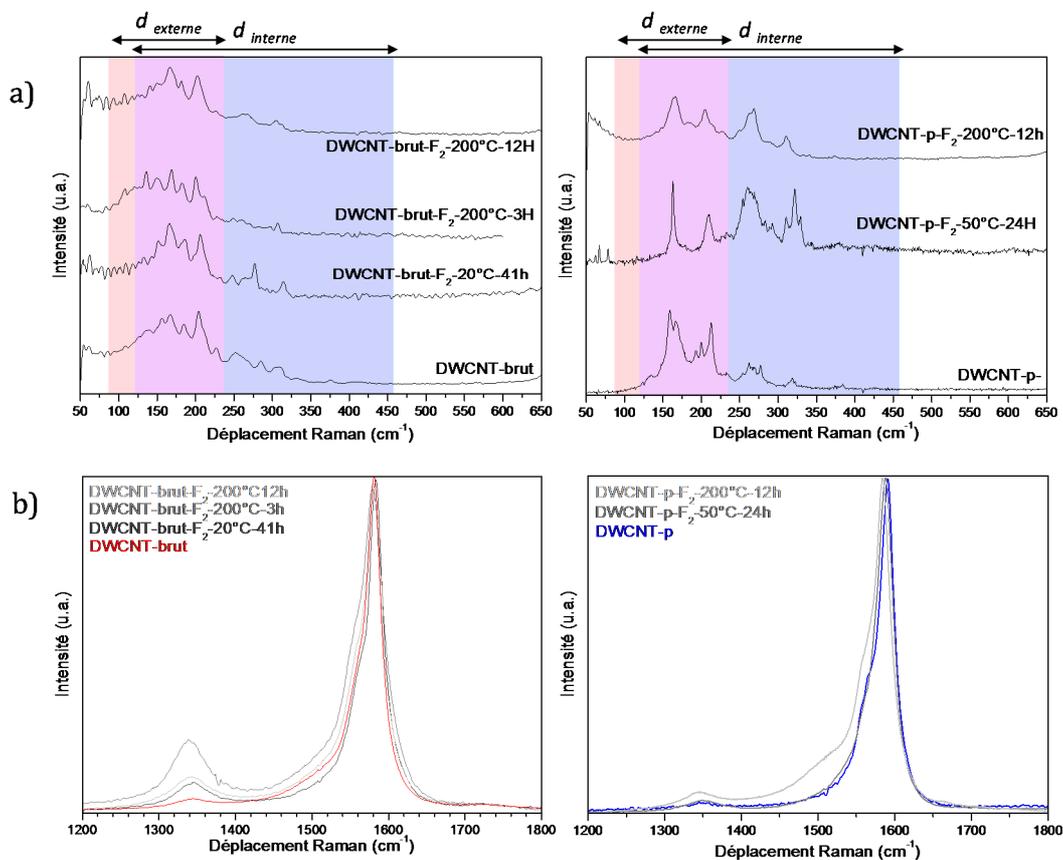


Figure 8: a) Spectres Raman dans la zone de vibrations des modes RBM des DWCNT brut et DWCNT purifiés avant et après traitement sous fluor moléculaire, b) Spectres Raman dans la zone de vibration des bandes D et G des DWCNT brut et DWCNT purifiés avant et après traitement sous fluor moléculaire

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

Etant donné les faibles taux de fluoration enregistrés, on peut s'attendre à une fluoration exclusive du tube externe et donc on doit se focaliser sur les raies de nombre d'onde inférieur à 230  $\text{cm}^{-1}$  pour voir si la fluoration induit un effet. Que ce soit pour les échantillons bruts ou purifiés, la fluoration n'induit aucune augmentation apparente de diamètres. On peut donc confirmer notre hypothèse de non fluoration des tubes de carbones doubles parois.

Tableau 4 : Position des vibrations RBM (P) des échantillons bruts avant et après fluoration, diamètre de tubes associés ( $\emptyset$ ) et incertitude sur la valeur de diamètre de tube ( $\Delta\emptyset$ )

DWCNT-brut			DWCNT-brut-F <sub>2</sub> -20°C-41h			DWCNT-brut-F <sub>2</sub> -200°C-3h			DWCNT-brut-F <sub>2</sub> -200°C-12h		
P ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\pm 1$	$\emptyset$ (nm)	$\Delta\emptyset$ (nm)	P ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\pm 1$	$\emptyset$ (nm)	$\Delta\emptyset$ (nm)	P ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\pm 1$	$\emptyset$ (nm)	$\Delta\emptyset$ (nm)	P ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\pm 1$	$\emptyset$ (nm)	$\Delta\emptyset$ (nm)
108	2,34	0,02	109	2,31	0,02	108	2,33	0,02	107	2,35	0,02
127	1,94	0,02	118	2,12	0,02	121	2,07	0,02	118	2,12	0,02
/	/	/	127	1,94	0,02	/	/	/	125	1,99	0,02
135	1,82	0,01	/	/	/	135	1,82	0,01	130	1,90	0,01
139	1,77	0,01	141	1,74	0,01	/	/	/	141	1,74	0,01
152	1,60	0,01	151	1,62	0,01	152	1,61	0,01	150	1,63	0,01
167	1,448	0,009	170	1,419	0,008	168	1,43	0,009	167	1,448	0,009
/	/	/	180	1,332	0,007	/	/	/	/	/	/
185	1,297	0,007	185	1,297	0,007	182	1,32	0,007	182	1,321	0,007
204	1,166	0,006	205	1,162	0,006	201	1,19	0,006	202	1,178	0,006
/	/	/	211	1,128	0,005	211	1,13	0,005	/	/	/
227	1,043	0,005	228	1,037	0,005	227	1,040	0,005	226	1,046	0,005
252	0,933	0,004	247	0,954	0,004	249	0,944	0,004	250	0,941	0,004
261	0,899	0,003	262	0,895	0,003	260	0,902	0,003	262	0,895	0,003
269	0,870	0,003	276	0,849	0,003	270	0,868	0,003	267	0,877	0,003
285	0,821	0,003	283	0,826	0,003	297	0,785	0,003	/	/	/
304	0,766	0,003	303	0,770	0,003	307	0,759	0,002	305	0,764	0,003
311	0,748	0,002	310	0,751	0,002	/	/	/	313	0,745	0,002

Dans la région des bandes D et G du réseau carboné, la fluoration induit une augmentation de l'intensité de la bande D, après sa normalisation par rapport à la bande G+. L'intensité de cette bande est maximale à 200°C. Cela est en accord avec la fluoration des amas micrométriques de carbones désorganisés et leurs décompositions à 200°C par formation de CF<sub>4</sub>, signe d'une purification chimique sous fluor. D'une façon générale, l'intensité de la bande D des échantillons

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

purifiés est plus faible que celle des échantillons DWCNT-brut, signe d'une élimination du carbone désorganisé. Les spectres des échantillons DWCNT-p et DWCNT-p-F<sub>2</sub>-50°C-24h sont identiques malgré l'étape de fluoration. En revanche, à 200°C, l'intensité de la bande D augmente très légèrement pour l'échantillon DWCNT-p-F<sub>2</sub>-50°C-12h.

Tableau 5 : Position des vibrations RBM (P) des échantillons purifiés avant et après fluoration, diamètre de tubes associés ( $\emptyset$ ) et incertitude sur la valeur de diamètre de tube ( $\Delta\emptyset$ )

DWCNT-p			DWCNT-p-F <sub>2</sub> -50°C-24h			DWCNT-p-F <sub>2</sub> -200°C-12h		
P (cm <sup>-1</sup> ) ± 1	$\emptyset$ (nm)	$\Delta\emptyset$ (nm)	P (cm <sup>-1</sup> ) ± 1	$\emptyset$ (nm)	$\Delta\emptyset$ (nm)	P (cm <sup>-1</sup> ) ± 1	$\emptyset$ (nm)	$\Delta\emptyset$ (nm)
134,6	1,83	0,01	/	/	/	148,1	1,65	0,011
159,1	1,52	0,01	162,9	1,486	0,009	156,5	1,552	0,010
167,5	1,442	0,009	/	/	/	163,6	1,479	0,009
172,6	1,396	0,008	179,1	1,342	0,007	166,2	1,455	0,009
193,3	1,237	0,006	/	/	/	182,9	1,311	0,007
199,7	1,194	0,006	/	/	/	204,2	1,166	0,006
212,6	1,117	0,005	208,7	1,139	0,005	213,3	1,113	0,005
232,6	1,015	0,004	233,3	1,012	0,004	228,1	1,037	0,005
253,9	0,926	0,004	253,9	0,926	0,004	249,4	0,944	0,004
262,3	0,895	0,003	260,3	0,902	0,003	262,3	0,895	0,003
270,0	0,868	0,003	272,6	0,859	0,003	268,7	0,872	0,003
277,1	0,845	0,003	283,6	0,825	0,003	273,9	0,855	0,003
/	/	/	292,6	0,798	0,003	288,1	0,811	0,003
/	/	/	310,7	0,750	0,002	310,0	0,751	0,002
319,1	0,729	0,002	321,6	0,723	0,002	/	/	/
/	/	/	329,4	0,705	0,002	/	/	/

Tableau 6 : Position des bandes D et G ainsi que rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> des DWCNT bruts ou purifiés avant et après fluoration

Référence	Position bande D (cm <sup>-1</sup> )	Position bande G- (cm <sup>-1</sup> )	Position bande G+ (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
DWCNT-brut	1344 ± 1	1558 ± 1	1581 ± 1	0,02 ± 0,02
DWCNT-brut- F <sub>2</sub> -20°C-41h	1344 ± 1	1558 ± 1	1583 ± 1	0,07 ± 0,02
DWCNT-brut- F <sub>2</sub> -200°C-3h	1341 ± 1	1555 ± 1	1582 ± 1	0,32 ± 0,02
DWCNT-brut- F <sub>2</sub> -200°C-12h	1341 ± 1	1555 ± 1	1581 ± 1	0,08 ± 0,02
DWCNT-p	1344 ± 1	1561 ± 1	1590 ± 1	0,02 ± 0,02
DWCNT-p-F <sub>2</sub> -50°C-24h	1349 ± 1	1567 ± 1	1589 ± 1	0,03 ± 0,02
DWCNT-p- F <sub>2</sub> -200°C-12h	1343 ± 1	1560 ± 1	1583 ± 1	0,05 ± 0,02

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

Des analyses thermogravimétriques ont été menées sous air pour une vitesse de chauffe de  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$  (Figure 9). Pour les nanotubes doubles parois, l'échantillon fluoré ne perd aucune perte de masse en deçà de  $400^{\circ}\text{C}$ , puis la décomposition par réaction du carbone avec l'oxygène de l'air intervient à une température moyenne de  $470^{\circ}\text{C}$  (Figure 10).

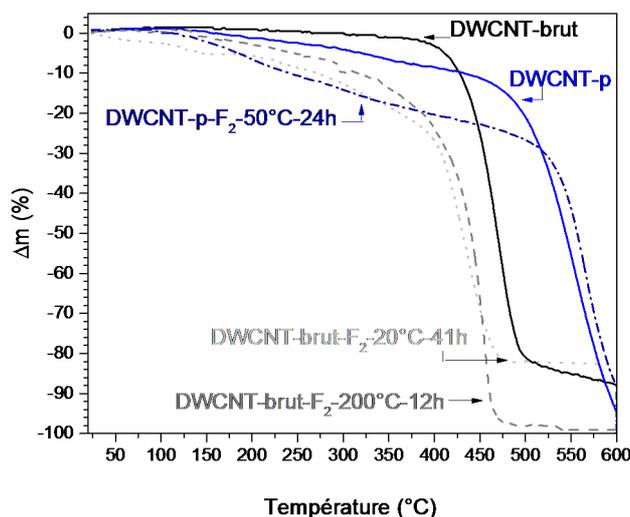


Figure 9 : Analyses thermogravimétriques des échantillons bruts et purifiés avant et après fluoration, réalisées sous air avec une montée en température de  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

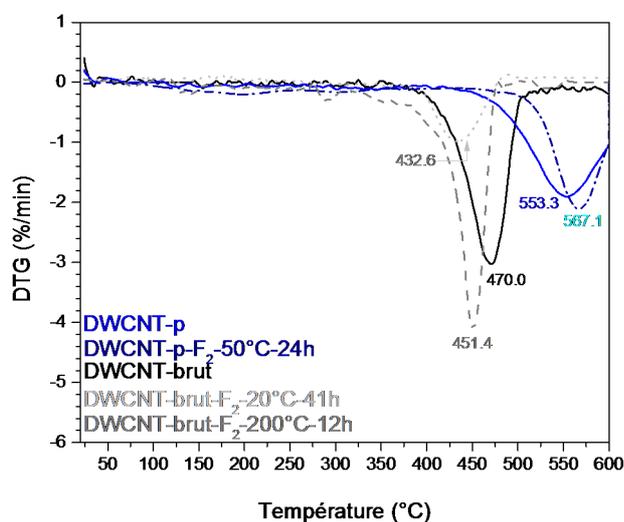


Figure 10 : Courbes dérivées des thermogrammes des échantillons bruts ou purifiés fluorés ou non

La fluoration induit des pertes de masses à partir de très faibles températures de fluoration, une diminution de la température de décomposition est également observée. Il est à noter que

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

---

cette analyse ne permet pas de discerner le carbone amorphe des carbones des doubles parois. L'échantillon purifié non fluoré présente des pertes de masse dès 100°C de façon assez analogue à l'effet de la fluoration. La purification a lieu par oxydation sous air, il est donc possible qu'elle entraîne la formation de fonctions oxygénées en surface des tubes. Cependant, la température de décomposition, sous air, des tubes est augmentée et se situe vers 553°C (Figure 10).

Après fluoration, la perte de masse à basse température est amplifiée (environ 10% à 200°C) mais la réaction de décomposition des tubes est retardée puisqu'elle n'intervient qu'à 567°C. On peut donc penser que pour les tubes purifiés, la fluoration a un effet stabilisant, et donc bénéfique, certainement car elle permet la poursuite de la purification des doubles parois des amas désorganisés. Il faut donc poursuivre l'étude endohédrale avec les tubes purifiés.

### II.B.3. ETUDE DE LA FLUORATION DE L'IODURE DE FER MICROSCOPIQUE

#### II.B.3.1. Prévision thermodynamique de l'équilibre $FeI_2/nF_2$

Afin de pouvoir orienter les conditions expérimentales de fluoration à mener par la suite, des simulations thermodynamiques par le logiciel Factsage ont été réalisées sur le système  $FeI_2-nF_2$  (n étant le nombre de moles de fluor gazeux en équilibre avec 1 mole de  $FeI_2$  solide). Ce logiciel procède par minimisation de l'énergie de Gibbs en faisant intervenir un algorithme de résolution des phases thermodynamiquement stables à l'équilibre d'un système chimique donné. Pour les calculs, le système est considéré comme fermé, la pression totale est fixée de manière constante à une atmosphère. La phase solide est considérée comme un mélange de produits ayant pour activité l'unité et la phase gazeuse comme un mélange de gaz idéaux. Il convient de noter ici, que la pertinence des résultats obtenus par cette méthode est très largement conditionnée par les données thermodynamiques, disponibles au sein de la base de données, tant pour les réactifs que pour les produits formés à partir du système chimique considéré. L'intérêt premier de ces simulations est d'identifier les paramètres clés qui vont conditionner la formation du fluorure de fer et des sous-produits de la réaction.

Le fluor moléculaire gazeux, de par son fort pouvoir oxydant, a généralement tendance à former le fluorure où l'hétéroatome est à son plus haut degré d'oxydation stable. Le plus haut degré stable du fer étant +III, il a été choisi, dans un premier temps, de réaliser la simulation du système 1 mole de  $FeI_2$  pour 1,5 moles de  $F_2$  dans la gamme de température de 0 à 1000°C comme présenté dans la Figure 11a.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

Dans les conditions stœchiométriques, i.e. une mole de  $\text{FeI}_2$  pour 1,5 mole de  $\text{F}_2$ , (Figure 11a) la réaction est totale dès  $0^\circ\text{C}$  avec la formation de  $\text{FeF}_3$  et de diiode solide ( $\text{I}_2$ ) validant thermodynamiquement le concept d'échange halogène-halogène dès la température ambiante. L'élévation de température à  $150^\circ\text{C}$  entraîne la formation de  $\text{I}_2$  à l'état liquide, puis à  $200^\circ\text{C}$  la formation de diiode gazeux. A partir de  $700^\circ\text{C}$ , le diiode se décompose partiellement en  $\text{I}^\circ$  et le fluorure de fer est sublimé. Dans des conditions de fluor en excès (Figure 11b), l'iode se recombine avec le fluor pour former l'espèce gazeuse  $\text{IF}_5$  dès  $0^\circ\text{C}$ . L'élévation de la température entraîne la coexistence des gaz  $\text{IF}_7$  et  $\text{IF}_5$  jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  température à laquelle seule l'espèce  $\text{IF}_7$  est stable. La sublimation du fluorure de fer débute dès  $600^\circ\text{C}$  en conditions de large excès de fluor ( $700^\circ\text{C}$  dans les conditions stœchiométriques).

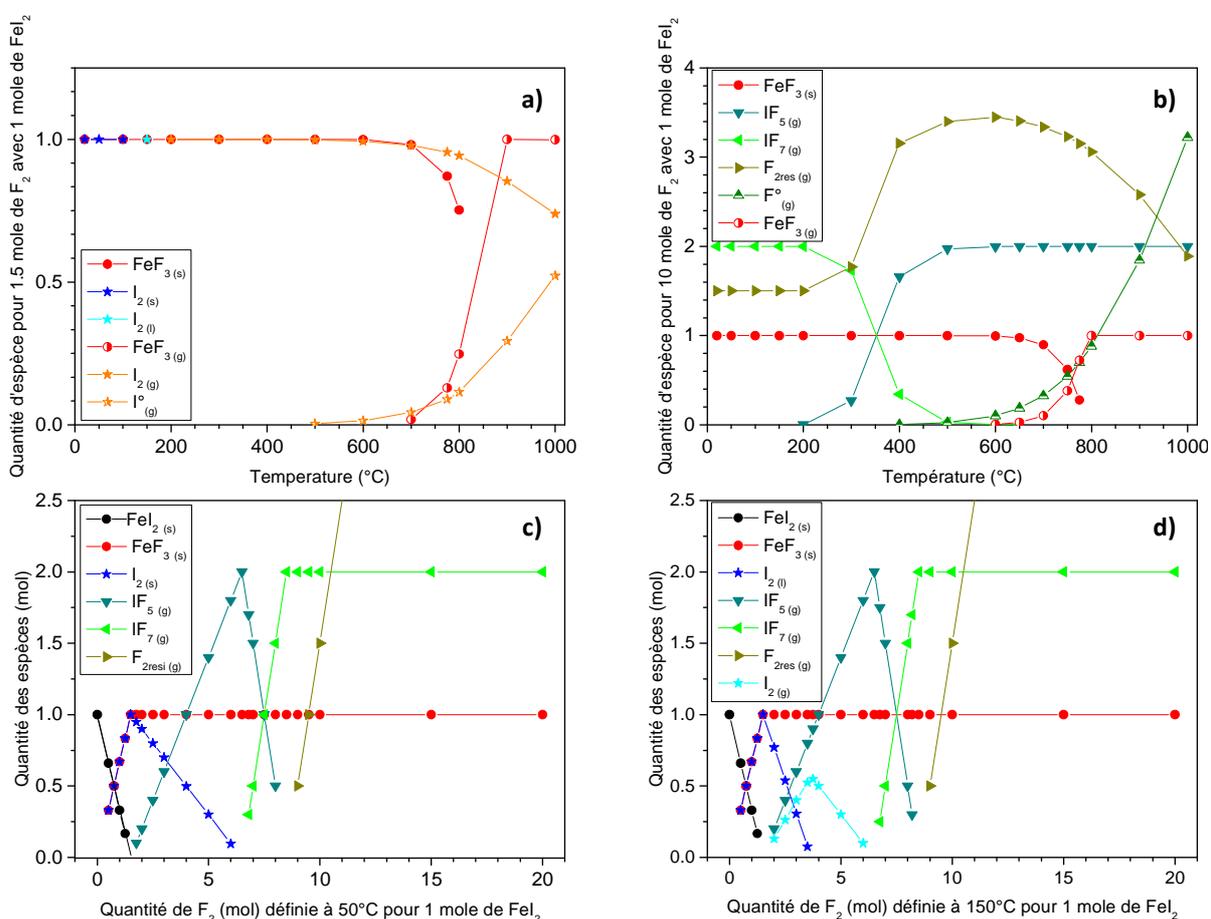


Figure 11 : Simulation thermodynamique pour le système  $\text{FeI}_2\text{-nF}_2$  a) condition stœchiométrique ( $n=1,5$ ) dans la gamme de température  $0\text{-}1000^\circ\text{C}$ , b) large excès de fluor moléculaire ( $n=10$ ) dans la gamme de température de  $0\text{-}1000^\circ\text{C}$ , c) quantité variable de fluor ( $0 < n < 20$ ) à la température fixe de  $50^\circ\text{C}$ , d) quantité variable de fluor moléculaire ( $0 < n < 20$ ) à la température fixe de  $150^\circ\text{C}$

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

L'étude des espèces présentes en fonction de la quantité de fluor pour une température donnée 50°C (Figure 11c) et 150°C (Figure 11d) met en évidence la formation des gaz  $IF_5$  puis  $IF_7$  par l'excès de fluor au détriment de l'iodure solide ou liquide. Au-delà de 7 moles de fluor moléculaire pour une mole d'iodure de fer, les espèces formées sont indépendantes de la température.

### II.B.3.2. Mise en œuvre expérimentale de la fluoration de $FeI_2$

Expérimentalement, un excès de fluor doit donc être mis en œuvre lors de l'échange iode-fluor, évitant la formation d'impuretés de diiode liquide et/ou solide, et ainsi favorisant l'obtention de tubes endohédraux purs par la formation d'une seule espèce à l'état solide : le fluorure de fer (+III). Les produits de réaction gazeux peuvent ensuite diffuser vers l'extérieur du matériau puis se recondenser en zone froide du four. Un excès de fluor peut être mis en œuvre par le biais de la méthode de fluoration dite dynamique qui procède sous un flux continu de fluor moléculaire pur en large excès.

La température de fluoration peut être choisie à partir de la température ambiante et plus elle sera importante, plus la cinétique d'échange sera favorisée. A 200°C, on peut craindre une fluoration des DWCNT purifiés, i.e de la matrice de confinement. Ainsi, l'étude de fluoration sera menée à 50°C, température pour laquelle la non-fluoration des CNT est garantie. Quant à la durée de fluoration, seuls les aspects cinétiques nous permettront de la déterminer (Tableau 7).

*Tableau 7 : Paramètres expérimentaux de la fluoration de  $FeI_2$ , avec la température de fluoration ( $T_{F_2}$ ), le temps d'exposition au fluor ( $\Delta t_{F_2}$ ). Les conditions de recuit en température sous atmosphère d'azote (ATM) avec la température de recuit ( $T_{N_2}$ ), et la durée du plateau isotherme de l'étape sont indiquées. La prise de masse ( $\Delta m$ ) calculée par différence entre la masse initiale d'iodure de fer ( $m_i$ ) et la masse de produit obtenue en sortie de four ( $m_f$ ) est indiquée. La prise de masse théorique calculée pour une conversion totale de l'iodure de fer (II) en fluorure de fer (III) est également répertoriée. R est le rendement de la synthèse*

Références	$T_{F_2}$ (°C)	$\Delta t$ ( $F_2$ ) (h)	ATM	$T_{N_2}$ (°C)	$\Delta t$ ( $N_2$ ) (h)	$m_i$ (mg)	$m_f$ (mg)	$\Delta m$ (%)	$\Delta m$ théo (%)	R (%)
$FeI_2-F_2-50^\circ C-1h$	50	1	-	-	-	254,9	258,4	0	-64	0
$FeI_2-F_2-50^\circ C-12h$	50	12	-	-	-	177,7	71,8	-60	-64	94
$FeI_2-F_2-50^\circ C-24h$	50	24	-	-	-	130,0	49,0	-62	-64	98
$FeI_2-F_2-50^\circ C-24h-recuit$	50	24	$N_2$	600	12	154,5	57,6	-63	-64	99

### II.B.3.3. Caractérisation structurale des produits issus de la fluoration de FeI<sub>2</sub>

Les diffractogrammes X en conditions de laboratoire ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre X-Pert Philips muni d'une anti-cathode au cuivre dont la longueur d'onde d'émission de la raie K $\alpha$  est égale à  $\lambda_{\text{Cu, K}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes X obtenus sont présentés dans la Figure 12b et c. Pour éviter toute modification durant l'analyse, les échantillons ont été placés dans une cellule étanche dont la signature DRX est donnée en Figure 12d. L'iodure de fer présente les raies caractéristiques d'une structure rhomboédrique, de groupe d'espace P-3m1 et de numéro ICSD #52369. Dès une heure de fluoration, l'échantillon FeI<sub>2</sub>-F<sub>2</sub>-50°C-1h ne possède plus de signature DRX, l'ensemble des raies de diffraction de la structure initiale de FeI<sub>2</sub> ont disparu. La disparition des raies de diffraction, liée à l'amorphisation de la structure, met en évidence la réactivité de l'iodure de fer sous flux de fluor moléculaire dès une heure de réaction. Le recuit à 600°C sous azote du produit synthétisé après 24h de fluoration à 50°C permet la croissance de la phase FeF<sub>3</sub> rhomboédrique cristallisée, de groupe d'espace R-3c et de numéro ICSD #41120.

Les enregistrements des diffractogrammes X au synchrotron SOLEIL ont été réalisées sur la ligne Cristal à l'aide d'un diffractomètre de poudre 2-cercle équipé d'un détecteur à pixels hybride de type X-PAD en mode capillaire à la longueur d'onde  $\lambda = 0,43622 \text{ \AA}$ . La diffusion de l'air a été prise en compte à partir de la mesure d'un capillaire vide.

Afin de pouvoir comparer les deux types de diffractogrammes enregistrés à des valeurs de longueur d'onde incidente différentes, l'ensemble des diffractogrammes X enregistrés au synchrotron a été modifié et rapporté à la valeur de la longueur d'onde de la raie K $\alpha$  du cuivre à l'aide du logiciel WinPLOT. Les diffractogrammes X ainsi obtenus sont présentés dans la Figure 12a. Comme dans le cas des analyses en conditions de laboratoire, les raies caractéristiques de la structure cristalline de l'iodure de fer ou du fluorure de fer (+III) rhomboédrique sont présentes sur les diffractogrammes X des échantillons FeI<sub>2</sub> et FeI<sub>2</sub>-F<sub>2</sub>-50°C-24h-recuit, respectivement. En revanche, les diffractogrammes X des intermédiaires de la cinétique de fluoration sont complètement différents de ceux obtenus en laboratoire. Pour un temps de fluoration de une heure, l'échantillon (FeI<sub>2</sub>-F<sub>2</sub>-50°C-1H) présente les raies de diffraction de l'iodure de fer et deux pics larges centrés à 23,8 et 53,4 degrés en 2 $\theta$  caractéristiques des raies de diffractions de la structure rhomboédrique de FeF<sub>3</sub>.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

L'augmentation du temps de réaction diminue l'intensité des pics de diffractions de l'iodure de fer, jusqu'à l'obtention de deux pics larges centrés sur les pics de diffraction de la phase  $\text{FeF}_3$  rhomboédrique après 24h de fluoration.

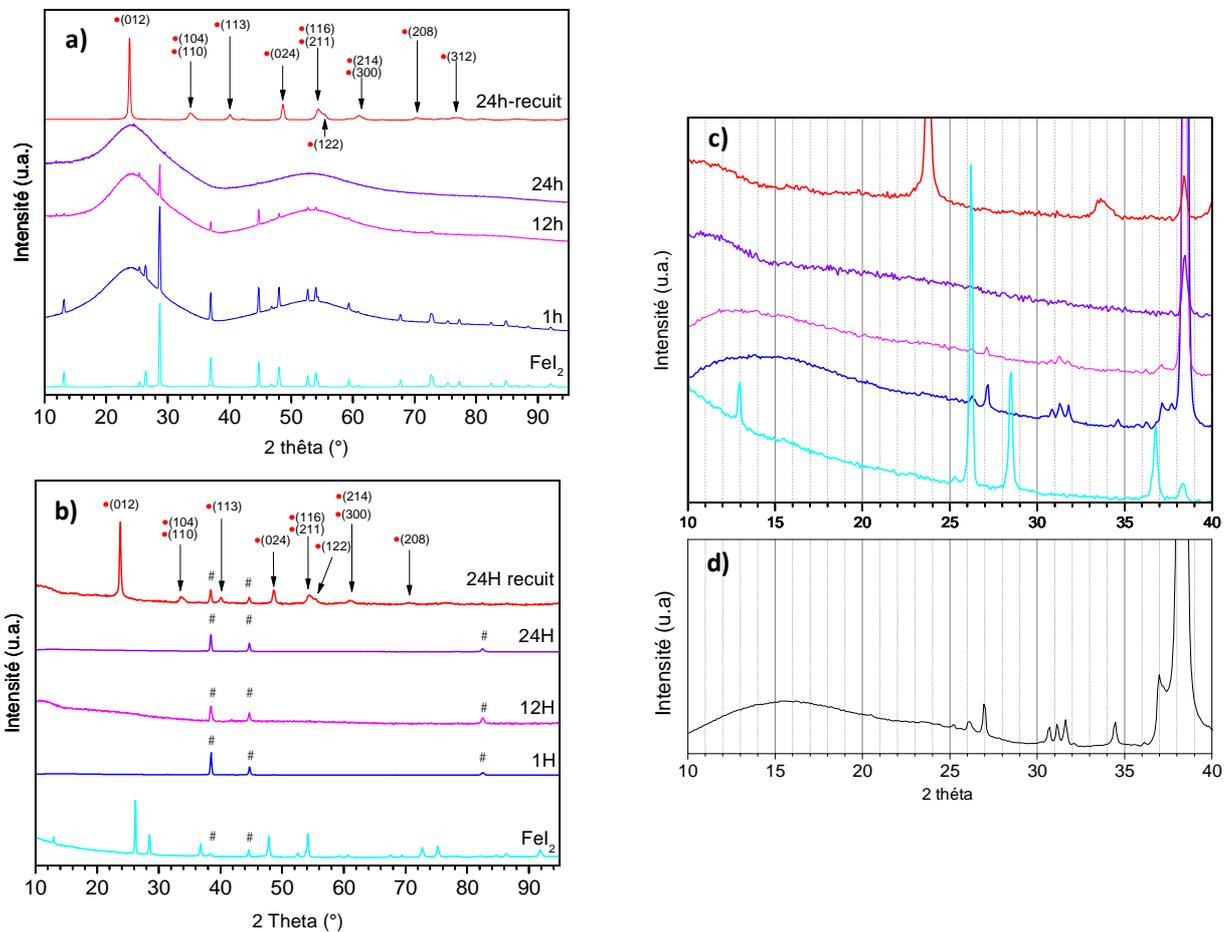


Figure 12 : Diffractogrammes X en conditions synchrotron a) et de laboratoire b) des échantillons  $\text{FeI}_2$ ,  $\text{FeI}_2\text{-F}_2\text{-50}^\circ\text{C-1h}$ ,  $\text{FeI}_2\text{-F}_2\text{-50}^\circ\text{C-12h}$ ,  $\text{FeI}_2\text{-F}_2\text{-50}^\circ\text{C-24h}$  et  $\text{FeI}_2\text{-F}_2\text{-50}^\circ\text{C-24h-recuit}$ , diffractogrammes X en conditions de laboratoire c) comparés au diffractogramme de la cellule étanche vide d) le symbole # dans le cadre b) fait référence aux principales raies de diffraction de la cellule étanche

Ainsi les expérimentations au synchrotron ont permis d'observer la formation de phases peu organisées, et de valider la température expérimentale de  $50^\circ\text{C}$  sous fluor moléculaire pour l'échange iode-fluor.

Les enregistrements synchrotron nous permettent en plus des acquisitions des diffractogrammes X mieux définis, d'avoir accès à la fonction de distribution de paires (PDF). Elle permet aussi de caractériser l'ordre local dans les composés. En effet, cette fonction représente en quelque sorte un histogramme des distances interatomiques dans un composé,

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

indépendamment de son état cristallin ou amorphe. Expérimentalement, on l'obtient par transformée de Fourier d'un diagramme de diffraction de poudre. La principale limitation a donc été longtemps la possibilité d'obtenir des données de diffraction à grands  $Q$  avec  $Q$  égal à  $4\pi \sin(\theta)/\lambda = 2\pi/d$ , permettant de limiter les effets de coupure dans la transformée de Fourier. Cela nécessite de travailler avec des longueurs d'ondes courtes peu accessibles aux instruments de laboratoire. Cette limitation a longtemps cantonné l'analyse de la PDF au domaine des amorphes. Le cas des solides cristallisés pour lesquels une structure locale différente de la structure moyenne joue un rôle important pour la compréhension des propriétés physiques a commencé à apparaître dans les années 1990 avec les cuprates supraconducteurs à hauts  $T_c$  <sup>62</sup>. Depuis, l'analyse PDF a pris un nouveau développement grâce à l'intérêt qu'elle présente pour l'étude des nanocomposés, à l'apparition d'instruments bien adaptés auprès des sources synchrotron et neutrons et aux développements de logiciels relativement conviviaux pour traiter et analyser les données.

Le domaine angulaire d'analyse est compris entre  $1^\circ$  et  $130^\circ$  en  $2\theta$ ; la valeur maximale du vecteur de diffusion  $Q$  est donc de  $26\text{\AA}^{-1}$  ( $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$ ), nous avons appliqué une coupure à  $20\text{\AA}$  pour l'extraction de la PDF grâce au détecteur XPAD qui possède une statistique de comptage très élevée.

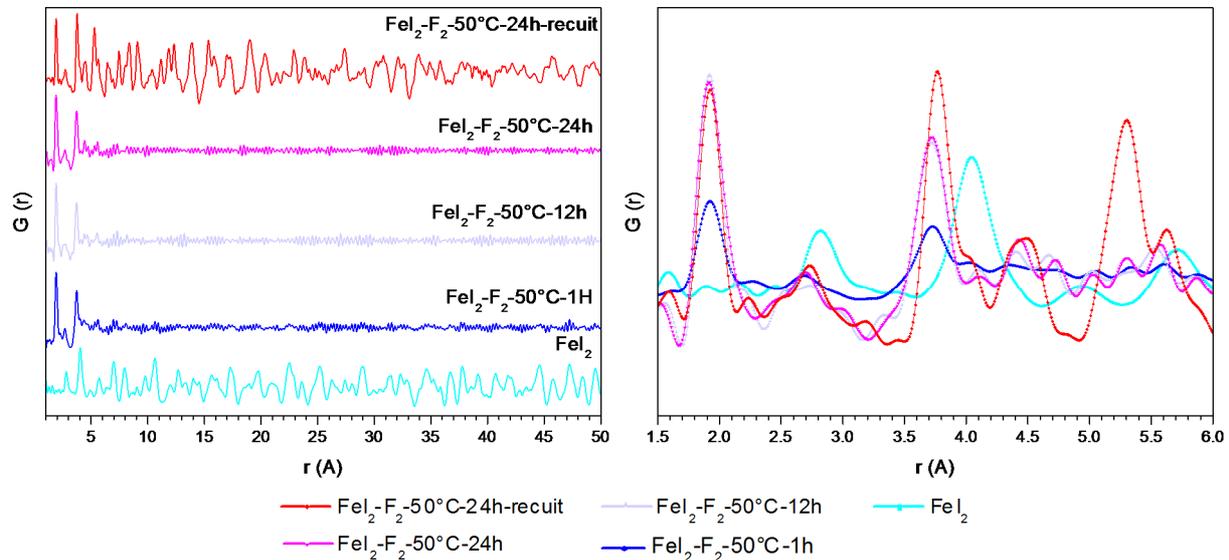


Figure 13 : Analyse de la fonction de distribution de paires à grande distance et à courte distance pour le composé  $FeI_2$  fluoré à  $50^\circ C$  pour différentes durées puis recuit à  $600^\circ C$

L'obtention de  $G(r)$  nécessite d'abord d'effectuer un ensemble de corrections pour éliminer toutes les contributions incohérentes en premier lieu le Compton, le signal provenant de l'environnement de l'échantillon i.e. le capillaire et la diffusion de l'air, et les effets de l'absorption

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

et de la diffusion multiple. Le programme PDFGetX2 a été utilisé pour l'extraction de la PDF. L'affinement des paramètres de la fonction  $G(r)$  a été réalisé en comparant le résultat avec celui de la fonction  $G(r)$  obtenue avec le logiciel PDFgetX3.

L'extraction de la fonction de distribution de paires du fond continu des diffractogrammes réalisés en conditions synchrotron permet d'accéder aux distances entre paires d'atomes et aux tailles moyennes des cristallites des différents produits (Cf. Annexe). Cette taille n'est pas influencée par l'élévation de la durée de fluoration, inférieure à 10 Angström pour une fluoration de 1, 12 et 24h à faible température. Elle augmente cependant très fortement suite à la mise en température sous azote à 600°C pour dépasser la valeur de 50 Angström (Figure 13 à gauche) Le recuit sous azote favorise donc la croissance des cristallites. L'analyse des distances entre paires d'atomes (Figure 13 à droite, Tableau 8) révèle, dès une heure de fluoration, la présence d'un pic centré à 1,92Å caractéristique de la distance Fe-F de la structure  $FeF_3$  R-3C.

L'indexation des principaux pics de PDF est donnée en Tableau 8. On peut noter un bon accord entre les positions enregistrée et les positions théoriques, et la mise en place du second ordre F-F apparait comme étant la clé de l'organisation de la structure  $FeF_3$  à longue distance. De plus, l'intensité des pics relatifs aux nombres de paires d'atomes dans la structure rhomboédrique augmente avec le temps de fluoration.

Tableau 8 : Indexation des pics issus de l'extraction des PDF de l'échantillon brut puis fluorés. Les paires atomiques relative à la variété rhomboédrique du fluorure de fer (III) sont indiquées par (\*). Le numéro (1) indique la paire atomique Fe-F\* 2<sup>ème</sup> voisin, et (2) & (3) la paire atomique F-F\* 2<sup>ème</sup> voisin.

Référence	Position et paire d'atome correspondant					
$FeI_2$	2,83 Å Fe-I 1 <sup>er</sup> voisin	4,05 Å I-I & Fe-I 1 <sup>er</sup> voisin	4,93 Å 4,97 Å Fe-I 2 <sup>ème</sup> voisin	5,71 Å 5,77 Å I-I 2 <sup>ème</sup> voisin		
$FeI_2-F_2-50^\circ C-1h$	1,91 Å Fe-F* 1 <sup>er</sup> voisin	2,73 Å F-F* 1 <sup>er</sup> voisin	3,71 Å Fe-Fe* 1 <sup>er</sup> voisin	4,40 Å 4,43 Å Fe-F* 2 <sup>ème</sup> voisin		
$FeI_2-F_2-50^\circ C-12h$	1,91 Å Fe-F* 1 <sup>er</sup> voisin	2,73 Å F-F* 1 <sup>er</sup> voisin	3,73 Å Fe-Fe* 1 <sup>er</sup> voisin	4,42 Å Fe-F* 2 <sup>ème</sup> voisin		
$FeI_2-F_2-50^\circ C-24h$	1,91 Å Fe-F* 1 <sup>er</sup> voisin	2,73 Å F-F* 1 <sup>er</sup> voisin	3,73 Å Fe-Fe* 1 <sup>er</sup> voisin	4,42 Å Fe-F* 2 <sup>ème</sup> voisin		
$FeI_2-F_2-50^\circ C-24h-$ recuit	1,91 Å Fe-F* 1 <sup>er</sup> voisin	2,73 Å F-F* 1 <sup>er</sup> voisin	3,75 Å Fe-Fe* 1 <sup>er</sup> voisin	4,50 Å (1)	5,30 Å (2)	5,62 Å (3)

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

On peut noter que la largeur des pics diminue pour le composé recuit. La largeur des pics dépend de la distribution des distances autour d'une valeur moyenne, soit à cause des vibrations thermiques ou d'une distribution statistique (désordre). Dans le cas de matériaux cristallins, elle peut être traduite par un facteur de Debye-Waller qui sera cependant différent de celui de la cristallographie en cela qu'il représentera des déplacements atomiques relatifs entre atomiques d'une paire et non absolus. On peut finalement remarquer que la PDF ne permet pas de détecter les 6% de phase  $\text{FeI}_2$  résiduelle (Tableau 8) dans le composé fluoré au bout d'une heure, seul un affinement de type Rietveld pourrait peut-être permettre de reconfirmer cette teneur.

L'analyse par spectroscopie Raman réalisée avec un rayonnement d'excitation à 514 nm permet de sonder les modes de vibration des liaisons présentes dans le matériau. Les spectres obtenus pour les différents produits fluorés durant différentes durées sont présentés dans la Figure 14. L'iodure de fer présente quatre bandes de vibrations centrées à 223, 288, 402, 601  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes correspondent en partie aux bandes de l'iodure de fer de géométrie  $\bar{3}m(D_{3d})$  dont les modes caractéristiques sont situés à 228 et 300  $\text{cm}^{-1}$ <sup>63</sup>, mais aussi à celles d'un oxyde de fer (+III) présentant des bandes à 411 (E1g), 496 (A1g), 610 (E1g)  $\text{cm}^{-1}$ . On peut penser à une oxydation d'une partie de  $\text{FeI}_2$  sous le faisceau énergétique du spectromètre Raman, l'analyse ayant été conduite sous air. Les mêmes remarques s'appliquent pour l'analyse du spectre du produit  $\text{FeI}_2\text{-F}_2\text{-50°C-1h}$ .

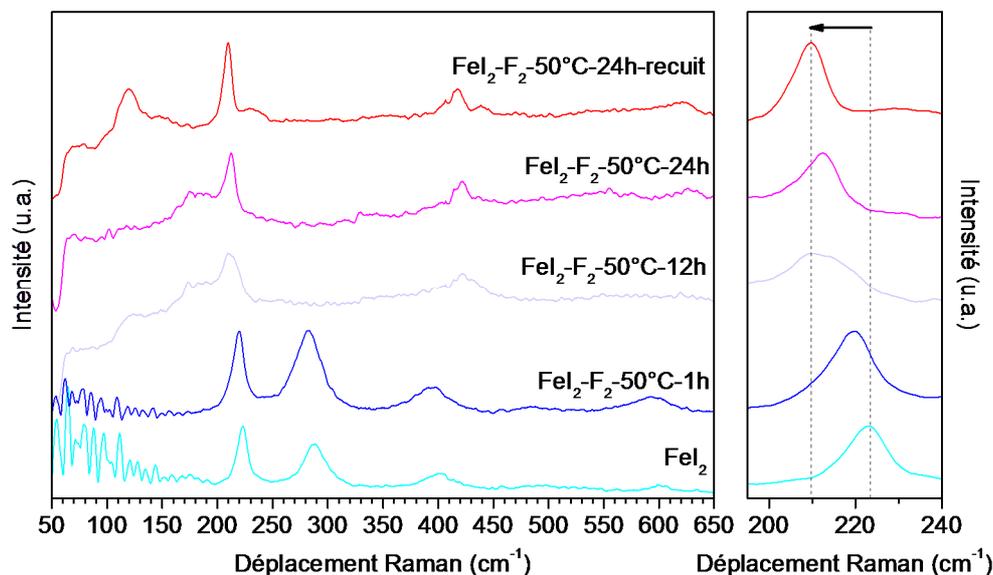


Figure 14 : **Gauche**: Spectres Raman des produits avant et après fluorination; **Droite** : zoom dans la région de la transition  $2*E_g$  du fluorure de fer.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

---

Les produits ayant subi 12 et 24h de fluoration présentent un spectre totalement modifié avec l'apparition de bandes à 107, 185, 212, et 420  $\text{cm}^{-1}$ . Ces pics sont proches de ceux du fluorure de fer (III) de structure rhomboédrique dont les pics caractéristiques sont situés à 107 (Eg), 185 (Eg), 214 ( $2^*Eg$ ) et 450 (Eg)  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>64</sup> La conversion de l'iodure de fer en fluorure de fer induit donc un décalage du pic initial centré à 223  $\text{cm}^{-1}$  vers les basses fréquences jusqu'à la valeur de 209  $\text{cm}^{-1}$  pour le fluorure de fer recuit en température (encadré de la Figure 14).

D'après l'ensemble des techniques de caractérisation mises en œuvre pour étudier les conditions optimales de transformation de  $\text{FeI}_2$  en  $\text{FeF}_3$ , on peut en conclure que pour une masse de départ d'environ 150 mg de  $\text{FeI}_2$ , une durée de fluoration de 12h suffit pour s'assurer de la parfaite conversion de  $\text{FeI}_2$  en  $\text{FeF}_3$ .

### II.B.3.4. Caractérisation du graphite intercalé

Afin de confirmer le mécanisme de formation de  $\text{FeF}_3$  prédit par les calculs thermodynamiques, du graphite a été placé en zone froide du four lors de l'échange iode-fluor. En effet, on suppose que les espèces iodées fluorées gazeuses (de type  $\text{IF}_x$ ), libérées lors de la fluoration de l'iodure de fer, sont évacuées par le flux de fluor en zone froide du four. L'abaissement de la température permet la condensation, et l'intercalation dans l'inter-feuillet des espèces iodées fluorées. Il est ainsi possible de déterminer leur quantité par prise de masse, et leur nature avec la réalisation de caractérisations structurales. Une nacelle en alumine contenant du graphite (KS15 : fournisseur TIMCAL) est donc placée en zone froide du four. Seule, la fluoration de l'échantillon  $\text{FeI}_2\text{-F}_2\text{-50}^\circ\text{C}\text{-24h}\text{-recuit}$  n'a pas été effectuée en présence de graphite, le recuit en température conduisant à la dé-intercalation des espèces iodées fluorées sous l'effet de la température. Le Tableau 9 met en évidence une prise de masse après fluoration de l'ensemble des échantillons de graphite. Cette prise de masse est, pour les échantillons fluorés 12h et 24h, supérieure à celle de la masse théorique de l'iode libérée issue de l'iodure de fer, et traduit la réactivité de l'iode en un fluorure d'iode de masse molaire supérieure à celle du diiode.

Afin d'identifier les espèces en interaction avec le graphite en zone froide, l'analyse par Résonance Magnétique Nucléaire en conditions d'angle magique (RMN MAS) du fluor  $^{19}\text{F}$  a été réalisée à l'aide d'une sonde 2,5 mm permettant une vitesse de rotation de 30 kHz. Les spectres enregistrés (Figure 15b) présentent plusieurs pics dans deux régions distinctes. Dans la région de -80 à -300 ppm, les échantillons issus de la fluoration au bout de 12h (KS15-12h) et de 24h (KS15-24h) sont composés de deux pics : l'un fin centré à 183,4 ppm et l'autre plus large centré à -152,0 ppm. Ce dernier est caractéristique de la fluoration du réseau carboné<sup>65</sup>, la largeur du pic est

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

causée par un couplage dipolaire homo-nucléaire des atomes de fluor caractéristiques des liaisons C-F semi-covalentes. Le second pic, centré à -183,4 ppm est dû à une évolution de la liaison C-F de semi-covalente à covalente.

Tableau 9 : Evolution des masses de graphite durant les diverses conditions de fluoration, avec  $m_{FeI_2}$  la masse initiale d'iodure de fer,  $m_{I_2}$  la masse théorique d'iode contenue dans l'échantillon,  $m_i$  la masse initiale de graphite,  $m_f$  la masse de graphite obtenue après fluoration, et  $\Delta m$  la variation de masse lors de la fluoration de l'iodure de fer.

Produit	FeI <sub>2</sub>		KS15		
	$m_{FeI_2}$ (g)	$m_{I_2}$ théorique produit (g)	$m_i$ graphite (g)	$m_f$ graphite (g)	$\Delta m_{\text{graphite}}$
KS15-1H	0,2549	0,2089	0,1040	0,2476	0,1436
KS15-12H	0,1300	0,1066	0,1402	0,2674	0,1272
KS15-24h	0,1777	0,1457	0,2734	0,4765	0,2031

Dans la région de 100 à -80 ppm, les spectres RMN MAS <sup>19</sup>F présentent quatre pics fins dont l'étalement des signaux est typique des espèces fluorées mobiles dans une structure. On peut donc penser à des espèces piégées dans l'interfeuillet du graphite formant ainsi un composé d'intercalation du graphite. Ces pics centrés à 8,2, et 56,4 ppm<sup>66</sup> pour les échantillons KS15-24h et KS15-12h sont attribués aux espèces IF<sub>5</sub> (positions théoriques 5 et 59 ppm). Le doublet observé pour IF<sub>5</sub> est dû à la structure de type pyramide à base carrée composée de deux sites de fluor non équivalents (i.e. 4 atomes et 1 atome).

D'autre part, le spectre de l'échantillon KS15-12H possède un pic supplémentaire centré à 16 ppm, ce pic correspond à la stabilisation de l'espèce IF<sub>6</sub><sup>67</sup>. Enfin l'échantillon KS15-24h présente un pic fin centré à -55,7 ppm, ce dernier pourrait correspondre à une espèce de type IF<sub>x</sub> avec x ≤ 4 comme par exemple x = 4<sup>68</sup>. Ce type d'espèce est rarement observé en raison de son caractère instable.

Il est à noter que l'analyse de l'échantillon KS15-1h n'a pas été possible en raison de l'instabilité des espèces intercalées qui ont réagi dès le remplissage du rotor.

Pour valider notre hypothèse d'intercalation d'espèces dans l'interfeuillet du graphite, les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X en cellule étanche. L'intercalation d'atomes ou de molécules dans le graphite se fait dans les espaces de Van der Waals, c'est-à-dire dans les intervalles qui séparent les feuillets de graphène successifs. La planéité de ces feuillets,

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

et leur structure bidimensionnelle hexagonale sont cependant conservées en raison de la force des liaisons entre les atomes de carbone qui les constituent.

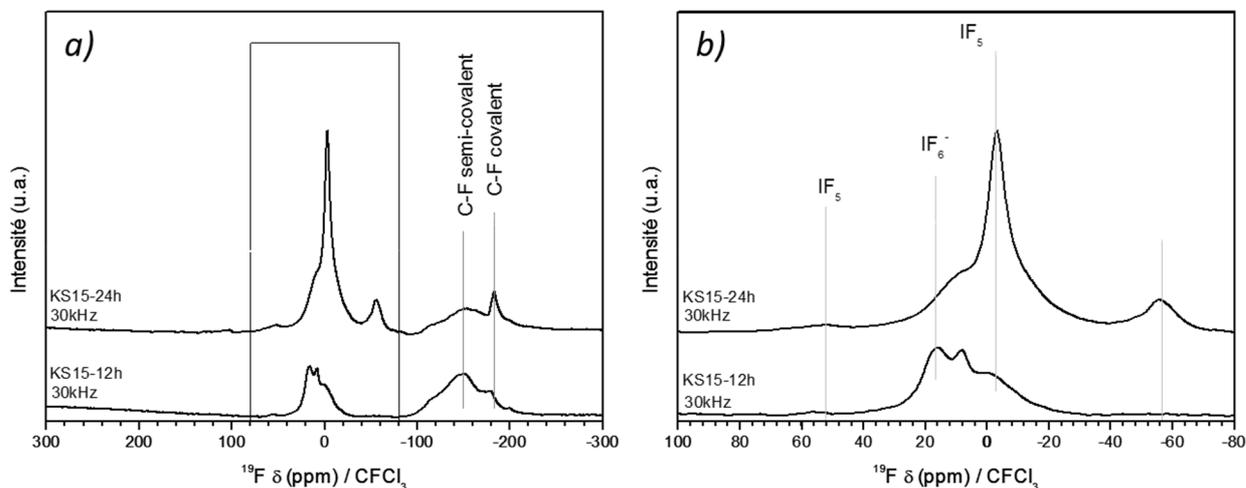


Figure 15 : a) Spectres RMN MAS  $^{19}\text{F}$  des échantillons de graphite présents lors de la synthèse, b) zoom sur les contributions des fluorures d'iode

L'intercalat peut, en fonction de sa nature et des conditions expérimentales, ne pas remplir la totalité des intervalles graphitiques mais en occuper seulement un sur  $s$ . Cette valeur  $s$  caractéristique constitue le stade du composé. Par exemple, pour un composé de stade 3 ( $s=3$ ), un seul espace de Van der Waals sur trois sera occupé. Pour définir le stade d'intercalation, deux paramètres caractéristiques du composé seront recherchés :

- ❖ La distance interplanaire (notée  $d_i$ ) correspond à la distance séparant les deux plans de graphène qui encadrent l'insérat.

- ❖ La période d'identité (notée  $I_c$ ) est la distance séparant deux feuillets insérés successifs. Elle est liée à la distance interplanaire et au stade du composé par la relation suivante (en pm) :

$$I_c = d_i + 335 (s-1) \quad (1)$$

Elle correspond donc au motif qui se répète le long de l'axe  $c$  du graphite. Le paramètre de maille correspondant est donc nécessairement un multiple entier de  $I_c$ .

Le produit initial KS15 présente la structure graphitique caractéristique avec la présence de pics de diffraction à  $26^\circ$  et  $42^\circ$  en  $2\theta$  correspondants respectivement aux raies des plans (002) et (101)-(110) (Figure 16). Après fluoration durant 12h, les pics de diffraction du graphite ne sont

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

quasiment plus présents et aucun pic intense n'apparaît. Après fluoruration durant 24h, on voit apparaître deux pics à  $21^\circ$  et  $23^\circ$  correspondant à la mise en place de stades d'intercalation pour deux structures différentes. Les diffractogrammes de composés d'intercalation du graphite possèdent la propriété d'avoir comme raie la plus intense, la raie d'indice (00l) où  $l=s+1$ ,  $s$  étant le stade d'intercalation. La valeur de  $l_c$  vérifie donc pour un stade  $s$  la relation  $l_c=(s+1)d_{00s+1}$ . Dans le cas des fluorures, l'épaisseur de l'insérat vaut environ  $0,5 \text{ nm}^{69-70}$ ,  $l_c=0,335 s+0,5$  d'où  $s=(d_{00s+1}-e)/(0,335- d_{00s+1})$ . En prenant comme valeur  $21^\circ$  et  $23^\circ$  pour  $d_{00s+1}$ , on trouve un stade 1 et un stade 2, respectivement. Nous sommes donc en présence d'un mélange de deux stades bien définis et nos fluorures sont bien piégés dans le graphite.

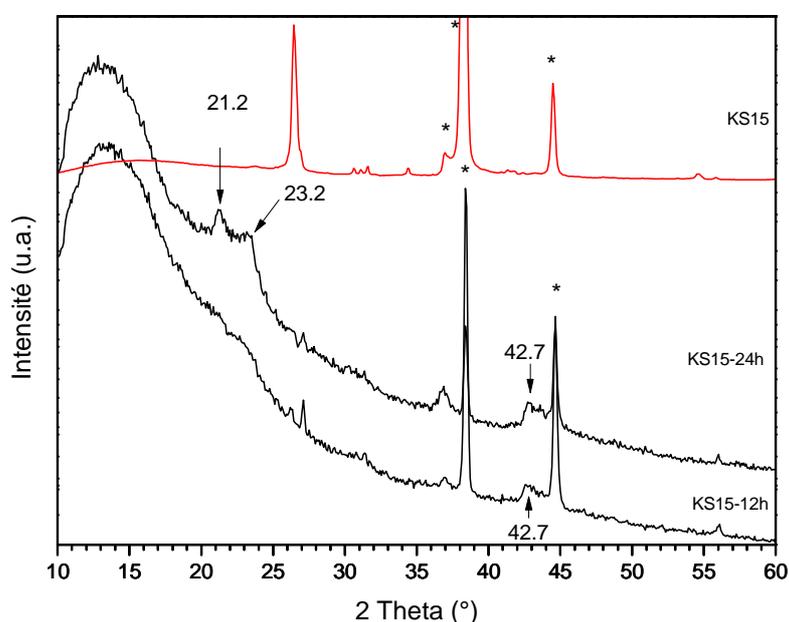


Figure 16 : Diffractogrammes X en cellule étanche des graphites situés en zone froide lors de la fluoruration de  $\text{FeI}_2$

Nous avons cerné les conditions de fluoruration de  $\text{FeI}_2$  mais aussi celle de non fluoruration de nanotubes de carbone double paroi c'est-à-dire un traitement sous fluor moléculaire à  $50^\circ\text{C}$  pendant 24h. Voyons à présent si ces conditions peuvent permettre la fluoruration de  $\text{FeI}_2$  confiné dans le tube interne d'un nanotube de carbone double paroi.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

---

### II.B.4. ETUDE DE LA FLUORATION DE L'IODURE DE FER CONFINE DANS LE TUBE INTERNE D'UN DWCNT

Des DWCNT remplis par de l'iodure de fer ont été obtenus par la méthode de remplissage dite en phase sels fondus au CIRIMAT<sup>8</sup>. Le procédé d'obtention est le suivant :

- 15 mg de DWCNT purifiés de diamètre moyen externe 2,05 nm et de diamètre interne moyen 1,35 nm sont mélangés au mortier en boîte à gants à 500 mg d'iodure de fer anhydre (500 mg) de pureté 99,99% (Aldrich) dans un rapport molaire DWCNT/ FeI<sub>2</sub> 1/1,3
- Le mélange violet-noir du mélange de poudres est transféré dans une ampoule en quartz puis scellée sous vide.
- L'ampoule est placée dans four tubulaire et chauffée à une vitesse de chauffe de 5°C/min jusqu'à 690°C (soit environ 100°C au-delà du point de fusion de FeI<sub>2</sub> de 587°C) durant 5h
- Le refroidissement procède ensuite en deux étapes : un premier refroidissement lent à une vitesse de 0,1°C/min jusqu'à 567°C et la poursuite du refroidissement à une vitesse de 1°C/min jusqu'à la température ambiante.
- L'agrégat noir et métallique obtenu est broyé au mortier
- Les particules de FeI<sub>2</sub> greffées en surface des parois des tubes sont éliminées par ajout d'une petite quantité d'eau deionisée, sonifiées durant 1 min, filtrées puis à nouveau lavées à l'eau jusqu'à ce qu'aucune couleur jaune ne soit présente dans le filtrat.
- Le composé FeI<sub>2</sub>@DWCNT-p est séché à 80°C durant une nuit
- Le taux de remplissage estimé par MET est d'environ 40%.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

### II.B.4.1. Mise en œuvre expérimentale

Déroulement de la synthèse:

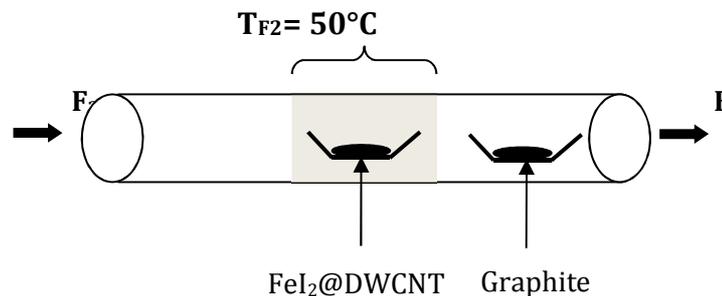
- Insertion des 2 nacelles dans le tube en alumine
- Fermeture du tube par deux bouchons pour le rendre étanche
- Insertion du tube dans le four en mode dynamique sous débit de  $N_2$
- Dégazage pendant 30min  $N_2$  (Elimination de toutes traces d'oxygène et d'humidité)
- Montée en température
- Dégazage sous  $N_2$  après arrêt de la chauffe
- Récupération du tube et entrée en boîte à gants
- Pesée des produits de synthèse

Atmosphère  
inerte

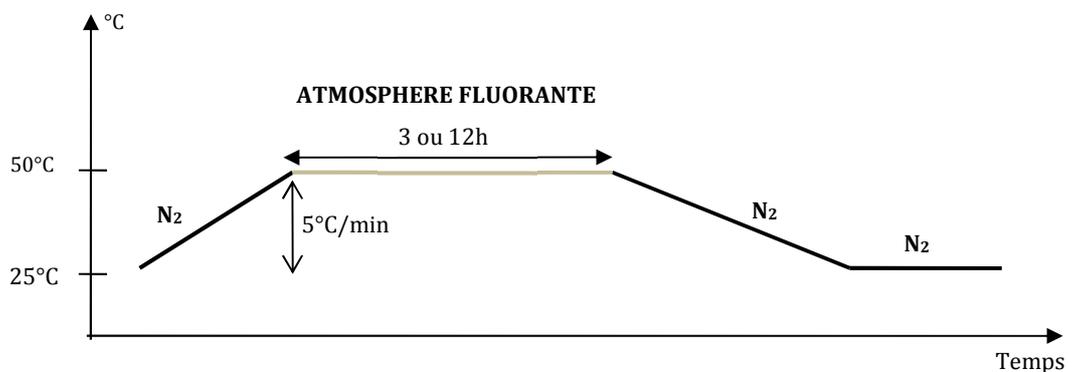
Equation de réaction:



Schématisation de la disposition des nacelles:



Programme de température appliqué



## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

Tableau 10: Paramètres expérimentaux de la fluoration de  $FeI_2@DWCNT-p$

Références	ATM	$T_{F_2}$ (°C)	$\Delta t$ ( $F_2$ ) (heures)	$\Delta m$ (%)	% remplissage
$FeF_3@DWCNT-p$	$F_2$	50	24	-22	33

La fluoration de l'échantillon  $FeI_2@DWCNT-p$ , pendant 24h à 50°C sous flux de fluor moléculaire pur, conduit à la perte de masse de 22% (Tableau 10).

Si on attribue essentiellement cette perte de masse à la réaction principale :



On peut proposer un taux de remplissage initial de 33% si la réaction d'échange iode-fluor a été totale. Cette valeur est légèrement inférieure au taux de remplissage attendu de 40%. Les caractérisations du produit  $FeF_3@DWCNT-p$  nous permettront de mieux comprendre ces différences.

### II.B.4.2. Caractérisations de l'échantillon $FeF_3@DWCNT-p$

#### II.B.4.2.1. Caractérisations morphologiques

Les échantillons avant et après l'échange iode-fluor respectivement  $FeI_2@DWCNT-p$  et  $FeF_3@DWCNT-p$  ont été imagés avec un microscope électronique à transmission. Les images MET sont présentées en Figure 17. L'échantillon  $FeI_2@DWCNT-p$  est composé essentiellement de nanotubes de carbone, organisés en fagots pouvant atteindre plus de 50nm de largeur. La surface des CNT est recouverte d'un composé identique à celui présent sur les CNT purifiés, identifié comme étant du carbone désorganisé. De nombreux tubes présentent un matériau à l'intérieur de la cavité interne des CNT. Certaines zones de fort contraste situées dans les paquets de CNT ou dans les CNT isolés, sont arrangées de manière régulière dans la cavité interne des CNT sur une longueur importante. Cet arrangement régulier de points noirs indique la présence de  $FeI_2$ . Après traitement sous fluor, la structure nanométrique et unidimensionnelle des DWCNT est maintenue, l'échantillon  $FeF_3@DWCNT-p$  est majoritairement constitué de CNT. Les CNT ne présentent pas de détérioration de la paroi externe, ni même de déformation des feuillets qui seraient les signes d'une fluoration importante. Par contre, il est délicat d'identifier la présence de  $FeF_3$  dans les

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

cavités, certainement par le plus faible contraste du fluor comparativement à l'iode. Il nous faut alors compléter cette étude par une nouvelle technique de caractérisation par microscopie : la microscopie en champ sombre (de l'anglais Dark Field).

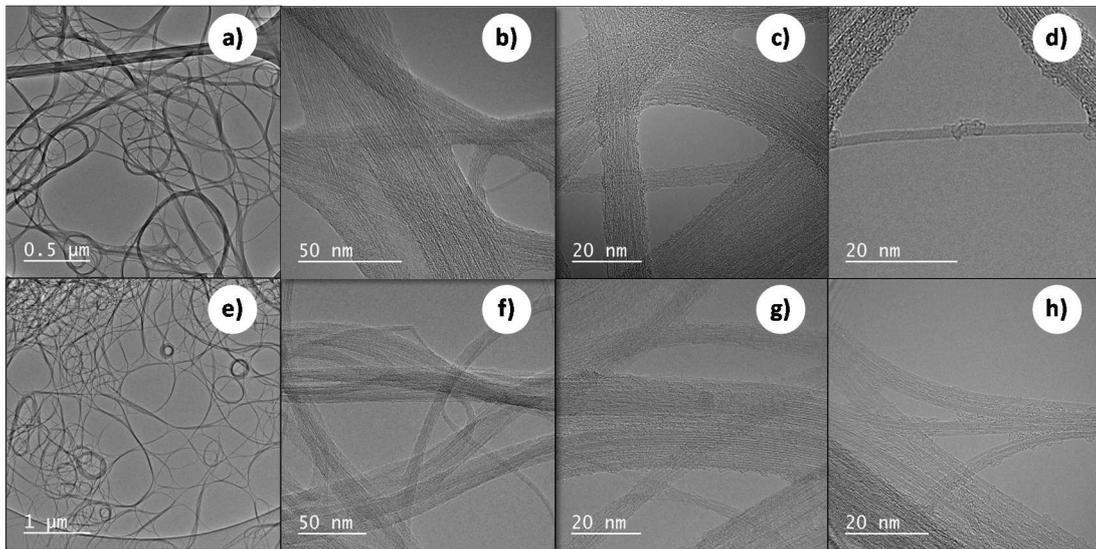


Figure 17 : Images MET haute résolution (a-d)  $FeI_2@DWCNT-p$  et (e-h)  $FeF_3@DWCNT-p$

La microscopie en champ sombre permet de mettre en évidence les structures diffusant à grand angle grâce à l'utilisation d'un diaphragme positionné dans le plan de la lentille objectif. Le diaphragme occulte les faisceaux transmis et laisse passer les faisceaux diffractés à grand angle. L'iodure de fer et le fluorure de fer apparaissent donc plus lumineux que le carbone avec cette technique d'imagerie. De façon complémentaire, la microscopie en champ clair utilise un diaphragme dans le plan focal de la lentille objectif permettant d'occulter les faisceaux diffractés à grand angle, renforçant ainsi les contrastes de l'image obtenue. L'utilisation de ce mode permet de rendre les matériaux cristallisés à haute masse molaire plus sombre que les matériaux désorganisés.

Les images en champ sombre et champ clair associées à l'échantillon  $FeI_2@DWCNT-p$  sont présentées en Figure 18. En champ sombre, l'échantillon  $FeI_2@DWCNT-p$  est composé de "nanofils" lumineux de diamètre moyen 0,8 nm dispersés entre 0,2 et 2,8 nm (Figure 19). En champ clair, ces nanofils correspondent à des zones sombres encapsulées dans les CNT. Le matériau de remplissage des nanotubes isolés présentent une organisation régulière faite de points alternant points lumineux et points sombres. Dans les paquets de CNT, ces points lumineux sont désorganisés ne décrivant pas une forme géométrique particulière. Cette apparence

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

désorganisation peut être due à la superposition de plusieurs CNT ou à une faible organisation cristalline du matériau de remplissage.

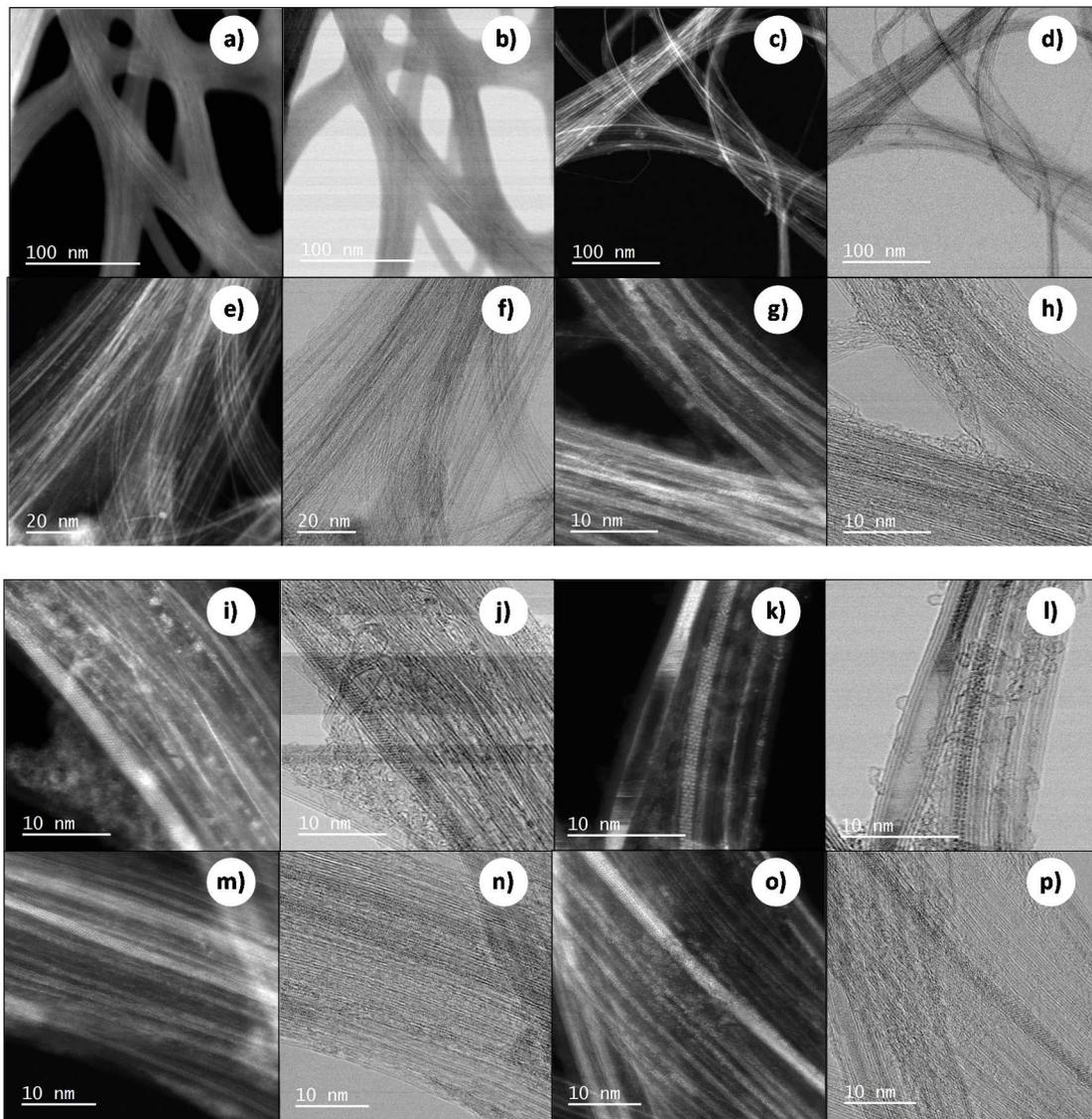


Figure 18 : Images MET haute résolution (a, c, e, g, i, k, m, o) en champ sombre et (b, d, f, h, j, l, n, p) champ clair du composé  $FeI_2@DWCNT-p$

Les images en champ sombre et en champ clair associées à l'échantillon  $FeF_3@DWCNT-p$  sont présentées en Figure 20. L'échantillon est également composé de nanofils lumineux (composés d'atomes de fer exclusivement) en champ sombre de diamètres moyens 0,4nm dispersés entre 0,1 et 1,8 nm. La diminution du diamètre des nanofils est effective lors de la fluoruration. Les zones lumineuses semblent composées de l'assemblage de points lumineux suivant une seule direction décrivant une chaîne de section monoatomique.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

Ces différences avant et après l'échange iode-fluor peuvent être dues à une modification de la structure cristalline à l'intérieur des tubes. Si l'on compare le volume de la maille de la structure  $\text{FeI}_2$  (PDF #01-071-3837) rapportée au nombre d'atomes par maille soit  $96,03 / 1 = 96,03 \text{ \AA}^3$  à la valeur équivalente de la structure  $\text{FeF}_3$  (ICSD #16671) soit  $311 / 6 = 51,83 \text{ \AA}^3$ , on comprend la contraction moyenne du diamètre des nanofils d'environ 50%.

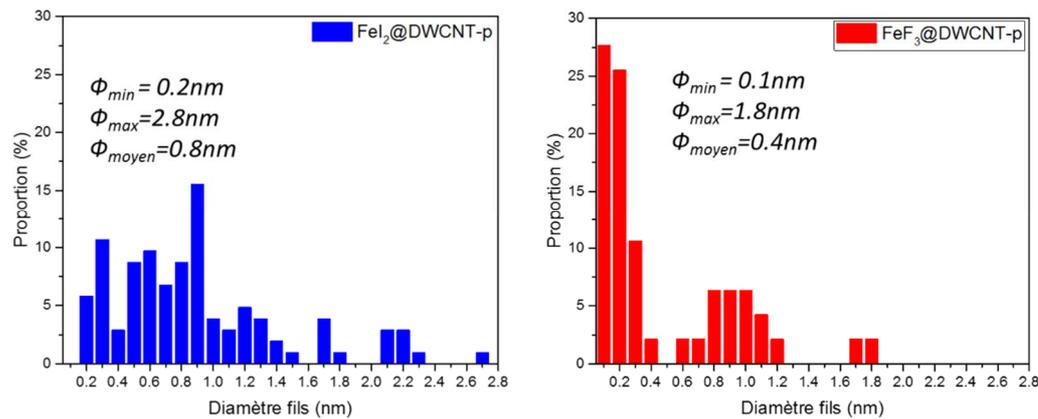


Figure 19 : Diamètre moyen, obtenu par analyse des images en champ sombre, des fils de particules localisées dans le tube interne des DWCNT-p avant et après fluorination

Une autre méthode de caractérisation intéressante et associée à la microscopie MET, est l'analyse élémentaire par EDX qui identifie les éléments présents dans l'échantillon. L'analyse EDX de  $\text{FeI}_2$ @DWCNT-p confirme la présence concomitante des éléments fer et iode dans l'échantillon (Figure 21). D'autres pics apparaissent sur le spectre tels que le cuivre (issu de la grille d'analyse), le cobalt (résidu du catalyseur utilisé lors de la synthèse des DWCNT), et l'oxygène issu de l'air ou de la paroi des CNT<sup>71</sup>. Après fluorination, l'analyse par spectroscopie EDX montre la présence de l'élément fluor dans l'échantillon  $\text{FeF}_3$ @DWCNT-p mais aussi des résidus d'iode, qui est le signe probable d'un échange incomplet (Figure 22).

La caractérisation par les différentes techniques de microscopie et ses techniques couplées nous permettent de garantir que la fluorination a eu lieu, qu'elle n'a pas endommagé la nanostructuration de l'échantillon initial, que les fluorures sont à l'intérieur des tubes et qu'ils s'organisent sous forme de nanofils.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

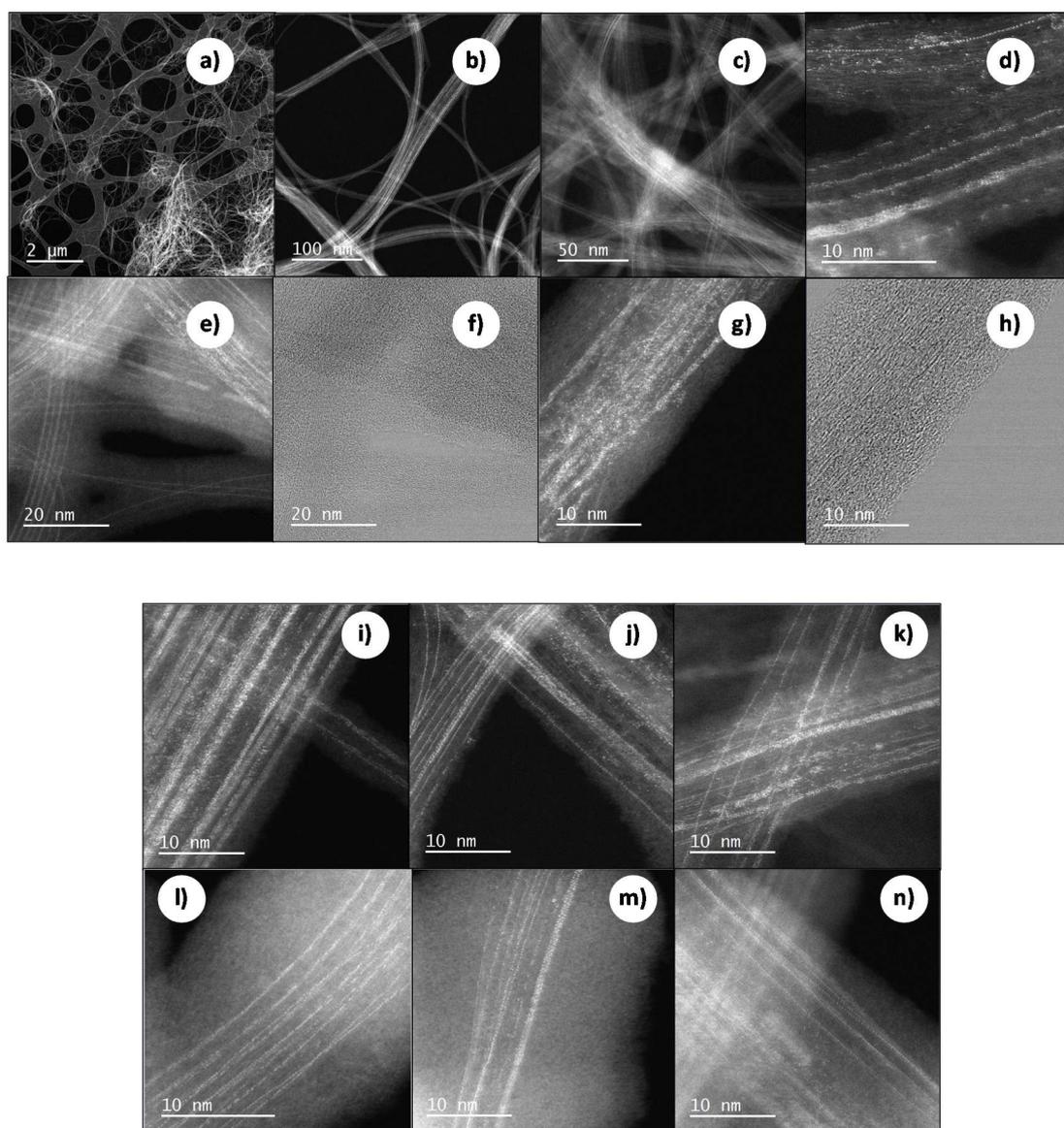


Figure 20 : Images MET haute résolution (a, b, c, d, e, g, i, j, k, l, m, n) en champ sombre et (f, h) champ clair du composé  $\text{FeF}_3@DWCNT-p$

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

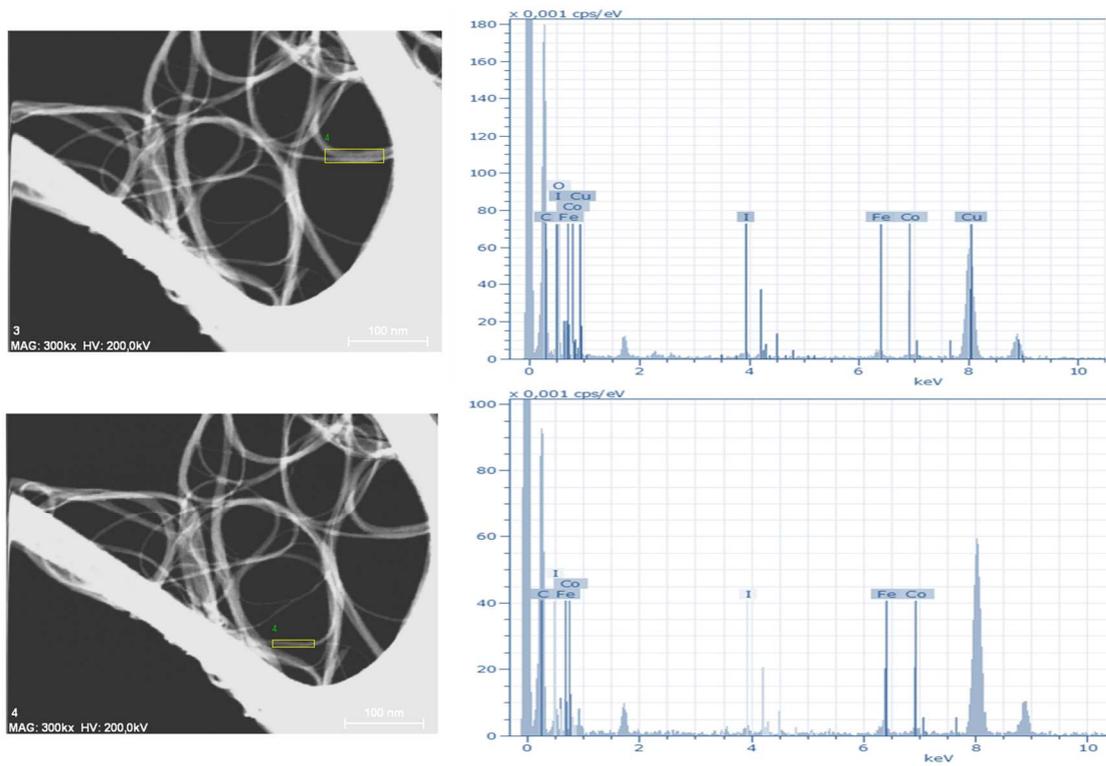


Figure 21 : Analyses EDX du composé  $FeI_2@DWCNT-p$

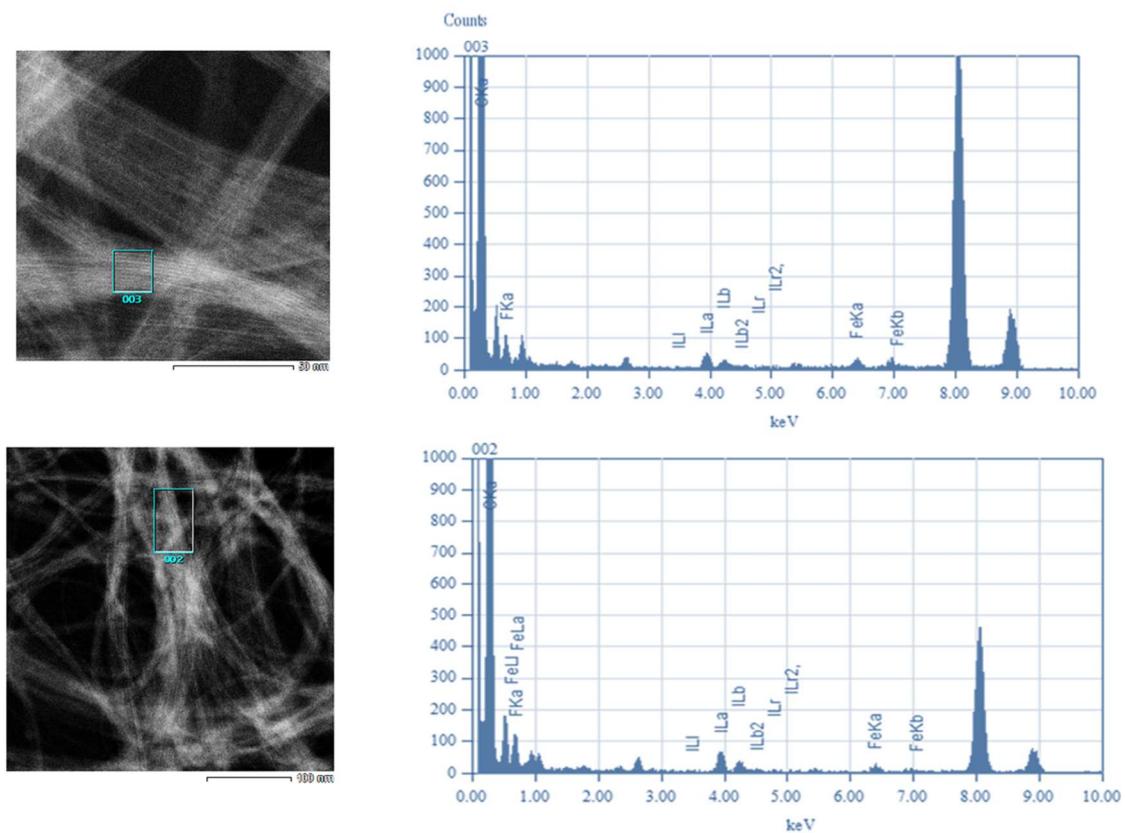


Figure 22 : Analyses EDX du composé  $FeF_3@DWCNT-p$

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

### II.B.4.2.2. *Caractérisations structurales*

La caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un rayonnement synchrotron à la longueur d'onde  $\lambda=0,43622 \text{ \AA}$ . Les diffractogramme X ont été ramenés à la longueur d'onde de la raie d'émission  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ) à l'aide du logiciel WinPLOTR pour faciliter la lecture. Le remplissage par l'iodure de fer ou le fluorure de fer entraine un affinement du pic de diffraction du réseau carboné (002) du DWCNT, celui-ci semble donc mieux organisé. Cela peut être dû au processus de synthèse en milieu sel fondu (i.e. élévation de la température, étape de lavage) entraînant une amélioration du caractère graphitique de l'échantillon, ou bien lié au remplissage du tube interne. L'échange iode-fluor entraine l'apparition de pics fins de diffraction. Ces derniers sont légèrement décalés en comparaison des raies de diffractions caractéristiques de la structure  $\text{FeF}_3$  rhomboédrique analysée dans les mêmes conditions d'enregistrement synchrotron. On peut donc penser à une modification des distances interréticulaires, dans cet espace confiné, de la structure  $\text{FeF}_3$ .

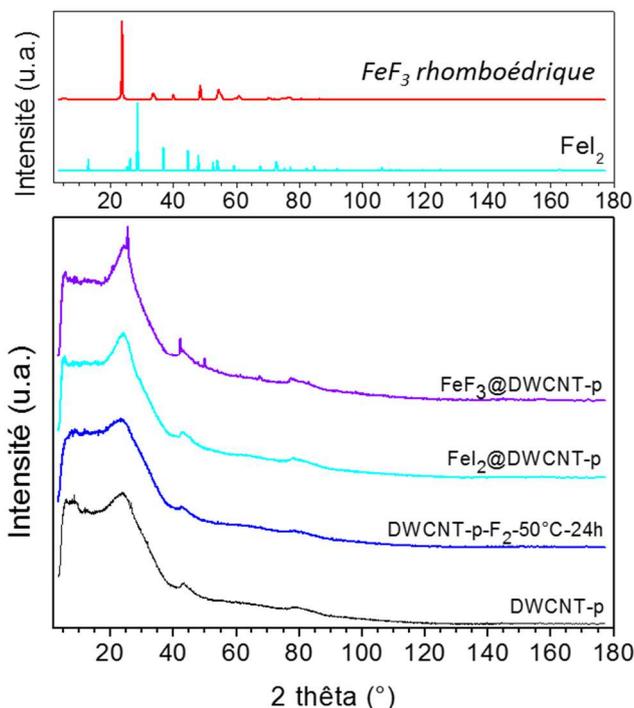


Figure 23 : Diffractogrammes X en conditions synchrotron des produits  $\text{DWCNT-p}$ ,  $\text{DWCNT-p-F}_2-50^\circ\text{C-24h}$ ,  $\text{FeI}_2@DWCNT-p$ ,  $\text{FeF}_3@DWCNT-p$  (bas), et comparaison avec les diffractogrammes X dans les conditions synchrotron de  $\text{FeI}_2$  et  $\text{FeF}_3$  rhomboédrique (haut).

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

La spectroscopie Raman est une technique usuelle pour la caractérisation de la modification de la structure électronique des CNT remplis. La littérature contient de nombreux exemples d'études des spectres Raman de CNT remplis (remplissage par des halogénures métalliques, oxyde de métaux, chalcogènes, molécules organiques etc...). La modification des pics Raman des CNT remplis inclut des déplacements en fréquence et des changements de forme attribuée aux transferts de charge induisant une modification de la structure électronique des CNT. Les spectres obtenus pour les régions des modes RBM et des bandes D et G sont représentés dans la Figure 24. Les données extraites de cette figure sont répertoriées dans les tableaux 11 & 12.

Comme vu précédemment, pour une quantité très faible de défauts introduits dans les DWCNT, l'intensité des modes RBM peut-être drastiquement réduite. Ici, les modes RBM sont présents pour l'ensemble des échantillons. L'absence d'extinction des modes RBM pour les échantillons  $\text{FeI}_2\text{@DWCNT-p}$  et  $\text{FeF}_3\text{@DWCNT-p}$  est le signe d'un très faible taux de défauts créés en surface de CNT lors des différentes étapes de synthèse. La position des tubes externes est identique pour les trois échantillons. Néanmoins, dans le cas du tube intérieur et pour l'échantillon  $\text{FeI}_2\text{@DWCNT-p}$ , un déplacement vers les basses fréquences se produit montrant le transfert de charge entre les CNT et l'iodure de fer contenu à l'intérieur des CNT (Tableau 11). Après l'échange iode-fluor, les modes RBM de l'échantillon  $\text{FeF}_3\text{@DWCNT-p}$  retrouvent leur position initiale. Le même phénomène est observé dans la région de bandes G (autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) avec une évolution vers les faibles nombres d'onde du pic lors du remplissage par l'iodure de fer, puis un retour à la position initiale lors de l'échange iode-fluor.

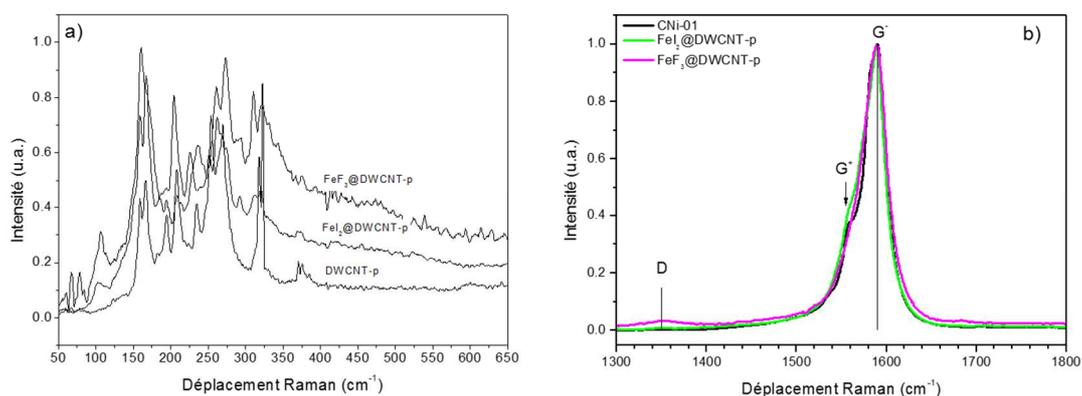


Figure 24 : a) Spectres Raman dans la zone des modes RBM des échantillons  $\text{DWCNT-p}$ ,  $\text{FeI}_2\text{@DWCNT-p}$ , et  $\text{FeF}_3\text{@DWCNT-p}$ , b) Spectres Raman dans la région des bandes D-G des échantillons  $\text{DWCNT-p}$ ,  $\text{FeI}_2\text{@DWCNT-p}$ , et  $\text{FeF}_3\text{@DWCNT-p}$

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

Tableau 11 : Position des vibrations RBM ( $P$ ) des échantillons DWCNT-p,  $FeI_2@DWCNT$ , et  $FeF_3@DWCNT$  purifiés, diamètre de tubes associés ( $\emptyset$ ) et incertitude sur la valeur de diamètre de tube ( $\Delta\emptyset$ )

DWCNT-p			$FeI_2@DWCNT$ -p			$FeF_3@DWCNT$ -p		
$P$ ( $cm^{-1}$ ) $\pm 1$	$\emptyset$ (nm)	$\Delta\emptyset$ (nm)	$P$ ( $cm^{-1}$ ) $\pm 1$	$\emptyset$ (nm)	$\Delta\emptyset$ (nm)	$P$ ( $cm^{-1}$ ) $\pm 1$	$\emptyset$ (nm)	$\Delta\emptyset$ (nm)
159,1	1,52	0,01	159,1	1,52	0,01	160,4	1,512	0,009
166,2	1,455	0,009	167,5	1,442	0,009	167,5	1,442	0,009
194,5	1,228	0,006	193,3	1,237	0,006	194,5	1,228	0,006
208,1	1,143	0,005	204,2	1,166	0,006	208,1	1,143	0,005
234,5	1,007	0,004	225,5	1,049	0,005	236,5	0,998	0,004
253,9	0,926	0,004	251,3	0,936	0,004	261,0	0,899	0,003
269,4	0,870	0,003	262,3	0,895	0,003	273,3	0,857	0,003
/	/	/	292,6	0,798	0,003	293,9	0,794	0,003
318,4	0,731	0,002	312,0	0,746	0,002	310,7	0,750	0,002
322,3	0,721	0,002	319,7	0,728	0,002	322,3	0,721	0,002
370,7	0,624	0,002	369,4	0,626	0,002	/	/	/
375,8	0,615	0,002	373,2	0,620	0,002	375,2	0,616	0,002

Tableau 12 : Positions des bandes D et G, ainsi que du rapport  $I_D/I_G$  des échantillons DWCNT-p,  $FeI_2@DWCNT$ -p,  $FeF_3@DWCNT$ -p

Composé	Position bande D ( $cm^{-1}$ )	Position bande G <sup>-</sup> ( $cm^{-1}$ )	Position bande G <sup>+</sup> ( $cm^{-1}$ )	$I_D/I_G$
DWCNT-p	1344 $\pm$ 1	1561 $\pm$ 1	1590 $\pm$ 1	0,02 $\pm$ 0,02
$FeI_2@DWCNT$ -p		1565 $\pm$ 1	1591 $\pm$ 1	0 $\pm$ 0,02
$FeF_3@DWCNT$ -p	1357 $\pm$ 1	1571 $\pm$ 1	1589 $\pm$ 1	0,02 $\pm$ 0,02

L'analyse de la fonction de distribution de paires à courte et grande distance (Figure 25) permet de montrer l'ordre à longue distance sur plus de 12 Å pour les produits de référence  $FeI_2$  et  $FeF_3$  ( $FeI_2$ -F<sub>2</sub>-50°C-24h-recuit). Dans le cas des produits nanostructurés, seulement un ordre à courte distance inférieur à 6 Å est visible, le reste du signal à plus grande distance n'étant que des oscillations résultant du traitement mathématique du signal brut.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

Quel que soit les nanotubes de carbone double parois, on peut tout d'abord remarquer que les fonctions des différents échantillons sont tous très proches de celles du nanotube de DWCNT. La signature du nanotube domine donc le signal. On peut aussi constater des modifications d'environnement du carbone du fait du remplissage de l'intérieur des tubes. En particulier les distances carbone-carbone 1<sup>er</sup> voisin sont raccourcies et celles des deuxièmes voisins sont allongées (Figure 26). On a donc une modification des cycles benzéniques du fait du remplissage.

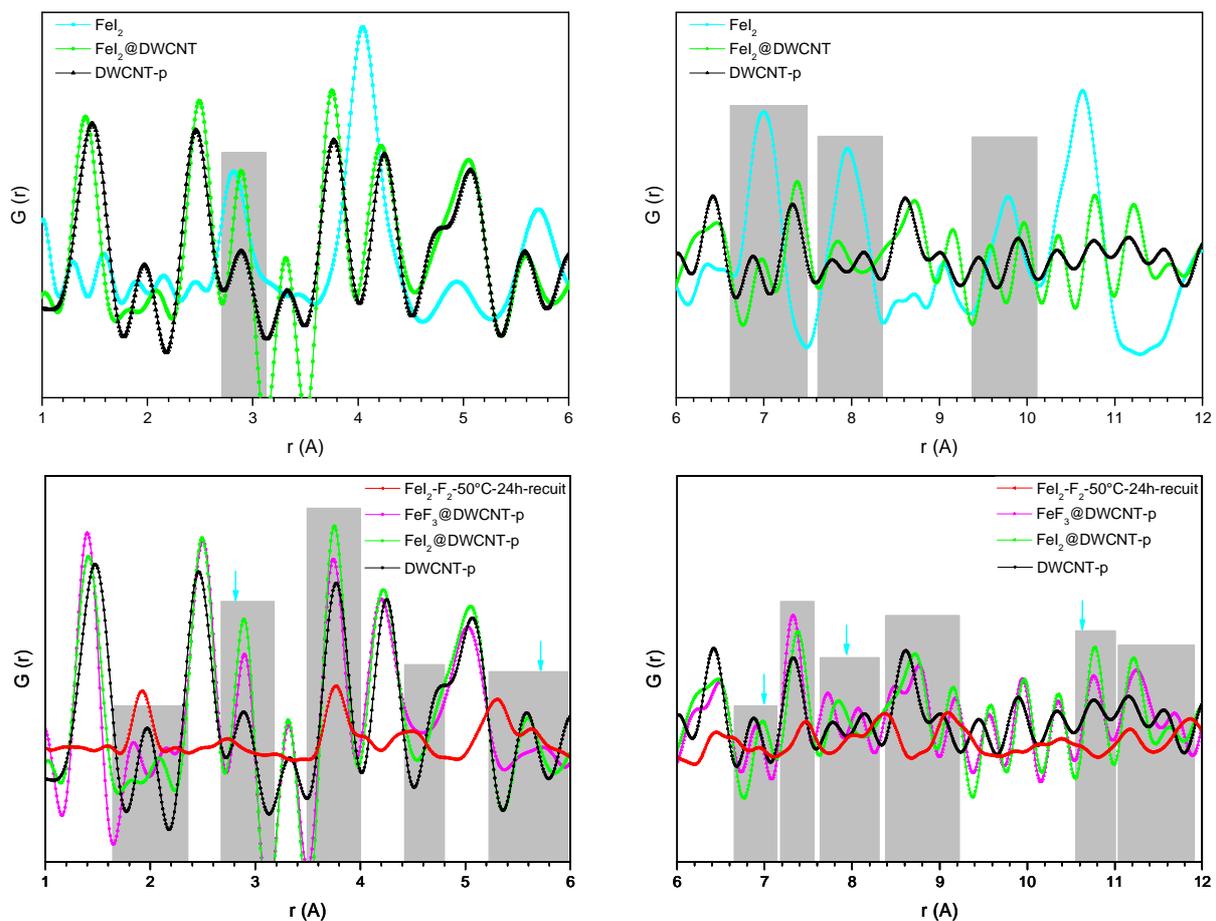


Figure 25 : Analyse de la fonction de distribution de paires à grande distance et à courte distance pour le nanotube de carbone double parois puis rempli par du  $\text{FeI}_2$  ou du  $\text{FeF}_3$  comparé à la poudre de  $\text{FeI}_2$  fluoré à  $50^\circ\text{C}$

Tableau 13 : Indexation des pics issus de l'extraction des PDF du nanotube double parois purifié puis rempli par l'iodure de fer ou du fluorure de fer, r. Les paires atomiques correspondant à la variété rhomboédrique sont indiquées (\*), ainsi que les paires Fe-F\* correspondant au 2<sup>ème</sup> voisin (1), et F-F\* correspondant au 2<sup>ème</sup> voisin (2) et (3).

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

Nom échantillon	Positions et paires atomiques					
$FeI_2$	2,83 Å <i>Fe-I</i> 1 <sup>er</sup> voisin	4,05 Å <i>I-I &amp; Fe-I</i> 1 <sup>er</sup> voisin	4,93 Å 4,97 Å <i>Fe-I</i> 2 <sup>ème</sup> voisin	5,71 Å 5,77 Å <i>I-I</i> 2 <sup>ème</sup> voisin		
$FeI_2@DWCNT$	1,41 Å <i>C-C sp<sup>2</sup></i> 1 <sup>er</sup> voisin	2,50 Å <i>C-C sp<sup>2</sup></i> 2 <sup>ème</sup> voisin	2,89 Å <i>Fe-I</i> 1 <sup>er</sup> voisin	3,74 Å <i>C-C sp<sup>2</sup></i> 3 <sup>ème</sup> voisin	4,22 Å <i>C-C sp<sup>2</sup></i>	5,08 Å <i>C-C sp<sup>2</sup></i>
$DWCNT-p$	1,48 Å <i>C-C sp<sup>2</sup></i> 1 <sup>er</sup> voisin	2,46 Å <i>C-C</i> 2 <sup>ème</sup> voisin	3,76 Å <i>C-C</i> 3 <sup>ème</sup> voisin C1-C5	4,25 Å <i>C-C</i> 4 <sup>ème</sup> voisin C1-C6		5,08 Å <i>C-C</i> 4 <sup>ème</sup> voisin C1-C7
$FeI_2-F_2-50^\circ C-24h$ -recuit	1,91 Å <i>Fe-F*</i> 1 <sup>er</sup> voisin	2,73 Å <i>F-F*</i> 1 <sup>er</sup> voisin	3,71 Å <i>Fe-Fe*</i> 1 <sup>er</sup> voisin	4,50 Å (1)	5,30 Å (2)	5,62 Å (3)
$FeF_3@DWCNT$	1,40 Å <i>C-C sp<sup>2</sup></i> 1 <sup>er</sup> voisin	1,82 Å? <i>Fe-F*</i> 1 <sup>er</sup> voisin	2,49 Å <i>C-C</i> 2 <sup>ème</sup> voisin	3,75 Å <i>C-C</i> 3 <sup>ème</sup> voisin <i>Fe-Fe*</i> 1 <sup>er</sup> voisin ?	4,19 Å <i>C-C</i> 4 <sup>ème</sup> voisin	5,01 Å

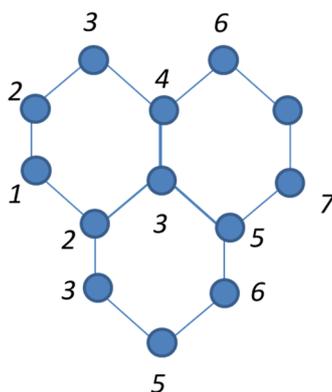


Figure 26 : Schéma représentatif des paires atomiques dans des cycles graphitiques pour 3 cycles adjacents définis à partir d'un carbone  $C_1$ <sup>72</sup>.

Pour les nanotubes de carbone double parois remplis par du  $FeI_2$ ,  $FeI_2$  est clairement identifiable par un pic reflétant une distance atome-atome de 2,89 Å correspondant sans ambiguïté à l'interaction Fe-I en 1<sup>er</sup> voisin. Il est à noter cependant que les interactions entre le fer et l'iode en deuxième voisin ne sont pas visibles, on peut donc penser que la cohérence des particules est inférieure à 5 Å.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

---

Pour les nanotubes de carbone double parois remplis par du  $\text{FeF}_3$ , l'identification de  $\text{FeF}_3$  est moins évidente. On peut tout d'abord constater que les particules de  $\text{FeI}_2$  qui étaient à l'intérieur du tube ne sont plus identifiables. La fluoration a donc agi sur ces particules. Ensuite, on peut noter la présence d'un pic à 1,82 Å qui pourrait être mis en corrélation avec une distance Fe-F 1<sup>er</sup> voisin dans une structure de fluorure de fer rhomboédrique. Le second pic qui devrait être discernable serait alors celui de la distance Fer-Fer en 1<sup>er</sup> voisin attendu à 3,71 Å. Cependant à cette position, on a aussi la contribution des distances carbone-carbone en 3<sup>ème</sup> voisin. Il est donc délicat de garantir la présence de  $\text{FeF}_3$  par cette seule technique.

Donc de manière indirecte, on peut être sûr que les nanotubes double parois sont remplis tout d'abord par du  $\text{FeI}_2$  puis que ce  $\text{FeI}_2$  a été converti sous fluor.

### II.B.4.2.3. *Analyses thermogravimétriques*

Afin d'étudier l'effet du confinement sur le comportement thermique du matériau de remplissage, les analyses thermogravimétriques sous air et sous azote ont été réalisées dans une gamme de température de 20°C à 1100°C sur les échantillons de référence et les nanostructures (Figure 27). L'iodure de fer, sous air à 200°C, s'oxyde pour former l'oxyde de fer (+III) (prouvé par diffraction des rayons X sur le résidu après ATG). La variation de masse enregistrée correspond parfaitement à la variation de masse attendue pour la totale oxydation de  $\text{FeI}_2$  en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . L'iodure de fer confiné à l'intérieur des CNT, ne subit pas d'oxydation à 200°C sous air. Ainsi le CNT agit comme une coquille protectrice de l'iodure de fer vis-à-vis de l'oxydation, et prouve de façon indirecte le confinement de l'iodure de fer.

Dans le cadre des composés fluorés, l'échantillon  $\text{FeI}_2\text{-F}_2\text{-50°C-24h}$ -recuit se transforme sous air donnant lieu à la formation de l'oxyde de fer. Le confinement du fluorure modifie totalement l'apparence du tracé thermogravimétrique de l'échantillon. Il faut tout d'abord noter que le tracé est totalement différent de celui des nanoparticules de  $\text{FeI}_2$  confinées dans les nanotubes. Encore une fois, on prouve que la fluoration des nanotubes remplis par des particules de  $\text{FeI}_2$  a été effective. Il semble cette fois-ci que l'oxydation sous air des nanoparticules de fluorure de fer confinées dans le nanotube se fasse à plus basse température que dans le cas du fluorure de fer de référence. Cela peut s'expliquer par la très faible taille des nanoparticules de fluorure de fer identifiées par microscopie et donc leur extrême réactivité. Il faut aussi rappeler que ces nanoparticules de fluorure de fer ont été préparées à 50°C tandis que le fluorure de fer de référence a été recuit à 600°C et donc stabilisé à cette même température.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

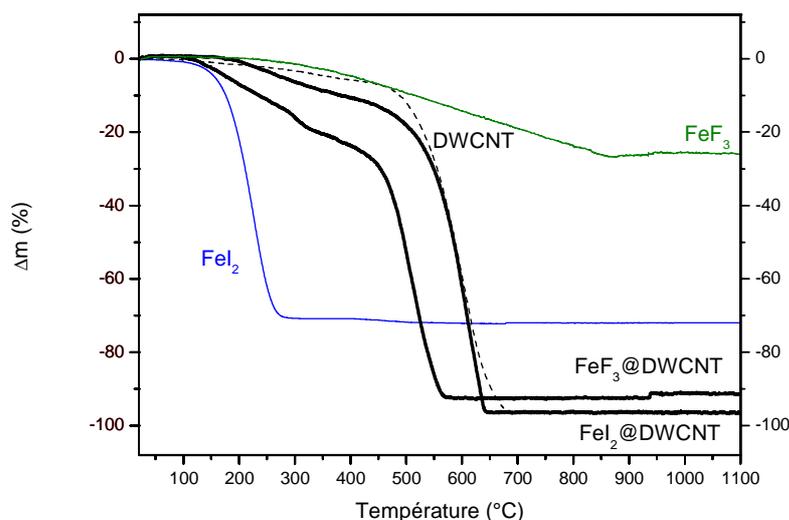


Figure 27 : Analyses thermogravimétriques des échantillons sous air (bleu) et sous flux d'azote (noir) des échantillons CNT non remplis et remplis et des composés métalliques avec une rampe de température de 5°C/min.

### II.C. CONCLUSION DE CHAPITRE

Après s'être assurée des conditions optimales de fluoration du iodure de fer et de non-fluoration du carbone, l'échange iode-fluor en cœur des nanotubes double paroi a été réalisé par fluoration par du fluor moléculaire pur durant 24h à une température de 50°C. Le bilan massique après réaction valide un échange quasi total de l'iode par du fluor, il en est de même de l'imagerie par microscopie couplée à de l'EDX. On peut clairement identifier l'enchaînement des atomes de fer du fluorure de fer dans les nanotubes de carbone et la contraction des éléments de remplissage après fluoration du fait de la diminution du volume de maille de  $\text{FeF}_3$  en comparaison avec celui de  $\text{FeI}_2$ . La spectroscopie Raman montre la préservation des nanotubes de carbone et de leurs modes de respiration et donc l'absence d'endommagement du fait de la fluoration. La diffraction des rayons X synchrotron prouve la formation de fluorure de fer de petites tailles et l'analyse de la distribution des fonctions de paires issues de ce même signal révèle la disparition du  $\text{FeI}_2$  en faveur d'une autre structure confinée en cœur de tube. Finalement, les analyses thermiques des nanotubes remplis montrent que le confinement modifie notablement les propriétés thermiques des objets confinés tant que le nanotube peut les préserver de l'oxydation. Ainsi, l'iodure de fer voit sa température de réactivité sous air augmentée d'environ 100°C lors d'un confinement endo tandis que pour le fluorure de fer confiné, la réactivité sous air est accrue par comparaison avec

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

---

un produit microscopique. Le confinement constitue donc un vrai levier pour modifier les propriétés thermiques d'un produit.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

1. Sloan, J.; Friedrichs, S.; Meyer, R. R.; Kirkland, A. I.; Hutchison, J. L.; Green, M. L., Structural changes induced in nanocrystals of binary compounds confined within single walled carbon nanotubes: a brief review. *Inorganica chimica acta* **2002**, *330* (1), 1-12.
2. Sloan, J.; Kirkland, A. I.; Hutchison, J. L.; Green, M. L. H., Structural Characterization of Atomically Regulated Nanocrystals Formed within Single-Walled Carbon Nanotubes Using Electron Microscopy. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35* (12), 1054-1062.
3. Flahaut, E.; Sloan, J.; Friedrichs, S.; Kirkland, A. I.; Coleman, K. S.; Williams, V. C.; Hanson, N.; Hutchison, J. L.; Green, M. L. H., Crystallization of 2H and 4H PbI<sub>2</sub> in Carbon Nanotubes of Varying Diameters and Morphologies. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (8), 2059-2069.
4. Prato, M.; Kostarelos, K.; Bianco, A., Functionalized carbon nanotubes in drug design and discovery. *Accounts of chemical research* **2007**, *41* (1), 60-68.
5. Ajayan, P. M.; Ebbesen, T. W.; Ichihashi, T.; Iijima, S.; Tanigaki, K.; Hiura, H., Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature* **1993**, *362* (6420), 522-525.
6. Hampel, S.; Leonhardt, A.; Selbmann, D.; Biedermann, K.; Elefant, D.; Müller, C.; Gemming, T.; Büchner, B., Growth and characterization of filled carbon nanotubes with ferromagnetic properties. *Carbon* **2006**, *44* (11), 2316-2322.
7. Müller, C.; Elefant, D.; Leonhardt, A.; Büchner, B., Incremental analysis of the magnetization behavior in iron-filled carbon nanotube arrays. *Journal of Applied Physics* **2008**, *103* (3), 034302.
8. Tilmaciu, C.-M.; Soula, B.; Galibert, A.-M.; Lukanov, P.; Datas, L.; Gonzalez, J.; Barquin, L. F.; Rodriguez Fernandez, J.; Gonzalez-Jimenez, F.; Jorge, J.; Flahaut, E., Synthesis of superparamagnetic iron(iii) oxide nanowires in double-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications* **2009**, (43), 6664-6666.
9. Ajayan, P. M., Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. *Nature* **1993**, *361* (6410), 333-334.
10. Seraphin, S.; Zhou, D.; Jiao, J.; Withers, J. C.; Loutfy, R., Yttrium carbide in nanotubes [6]. *Nature* **1993**, *362* (6420), 503.
11. Tsang, S.; Chen, Y.; Harris, P.; Green, M., A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature* **1994**, *372* (6502), 159-162.
12. Tsang, S. C.; Chen, Y. K.; Harris, P. J. F.; Green, M. L. H., A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature* **1994**, *372* (6502), 159-162.
13. Bortolamiol, T.; Lukanov, P.; Galibert, A.-M.; Soula, B.; Lonchambon, P.; Datas, L.; Flahaut, E., Double-walled carbon nanotubes: Quantitative purification assessment, balance between purification and degradation and solution filling as an evidence of opening. *Carbon* **2014**, *78* (0), 79-90.
14. Bortolamiol, T.; Lukanov, P.; Galibert, A.-M.; Soula, B.; Lonchambon, P.; Datas, L.; Flahaut, E., Double-walled carbon nanotubes: quantitative purification assessment, balance between purification and degradation and solution filling as an evidence of opening. *Carbon* **2014**, *78*, 79-90.
15. Smith, B. W.; Luzzi, D. E., Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis. *Chemical Physics Letters* **2000**, *321* (1), 169-174.
16. Brown, G.; Bailey, S. R.; Sloan, J.; Xu, C.; Friedrichs, S.; Flahaut, E.; Coleman, K. S.; Hutchison, J. L.; Dunin-Borkowski, R. E.; Green, M. L., Electron beam induced in situ clusterisation of 1D ZrCl<sub>4</sub> chains within single-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications* **2001**, (9), 845-846.
17. Chancolon, J.; Archaimbault, F.; Pineau, A.; Bonnamy, S., Filling of carbon nanotubes with selenium by vapor phase process. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2006**, *6* (1), 82-86.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

---

18. Costa, P. M.; Sloan, J.; Rutherford, T.; Green, M. L., Encapsulation of  $\text{Re}_x\text{O}_y$  clusters within single-walled carbon nanotubes and their in tubulo reduction and sintering to Re metal. *Chemistry of materials* **2005**, *17* (26), 6579-6582.
19. Green, M. H., The opening and filling of single walled carbon nanotubes (SWTs). *Chemical Communications* **1998**, (3), 347-348.
20. Corio, P.; Santos, A.; Santos, P.; Temperini, M.; Brar, V.; Pimenta, M.; Dresselhaus, M., Characterization of single wall carbon nanotubes filled with silver and with chromium compounds. *Chemical physics letters* **2004**, *383* (5), 475-480.
21. Green, M. á. H., Synthesis of carbon nanotubes containing metal oxides and metals of the d-block and f-block transition metals and related studies. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, *7* (3), 545-549.
22. Qiang, F.; Gisela, W.; Su, D.-S., Selective filling of carbon nanotubes with metals by selective washing. *New carbon materials* **2008**, *23* (1), 17-20.
23. Wu, H.-Q.; Wei, X.-W.; Shao, M.-W.; Gu, J.-S.; Qu, M.-Z., Synthesis of copper oxide nanoparticles using carbon nanotubes as templates. *Chemical physics letters* **2002**, *364* (1), 152-156.
24. Zhao, L.; Gao, L., Filling of multi-walled carbon nanotubes with tin (IV) oxide. *Carbon* **2004**, *42* (15), 3269-3272.
25. Qu, S.; Huang, F.; Chen, G.; Yu, S.; Kong, J., Magnetic assembled electrochemical platform using  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  filled carbon nanotubes and enzyme. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9* (12), 2812-2816.
26. Davis, J. J.; Green, M. L.; Hill, H. A. O.; Leung, Y. C.; Sadler, P. J.; Sloan, J.; Xavier, A. V.; Tsang, S. C., The immobilisation of proteins in carbon nanotubes. *Inorganica Chimica Acta* **1998**, *272* (1), 261-266.
27. Singhal, R.; Orynbayeva, Z.; Sundaram, R. V. K.; Niu, J. J.; Bhattacharyya, S.; Vitol, E. A.; Schrlau, M. G.; Papazoglou, E. S.; Friedman, G.; Gogotsi, Y., Multifunctional carbon-nanotube cellular endoscopes. *Nature nanotechnology* **2011**, *6* (1), 57-64.
28. Kim, B. M.; Qian, S.; Bau, H. H., Filling carbon nanotubes with particles. *Nano letters* **2005**, *5* (5), 873-878.
29. Korneva, G.; Ye, H.; Gogotsi, Y.; Halverson, D.; Friedman, G.; Bradley, J.-C.; Kornev, K. G., Carbon nanotubes loaded with magnetic particles. *Nano letters* **2005**, *5* (5), 879-884.
30. Wright, D.; York, A. E.; Coleman, K.; Green, M. H.; Hutchison, J., Capillarity and silver nanowire formation observed in single walled carbon nanotubes. *Chemical Communications* **1999**, (8), 699-700.
31. Brown, G.; Bailey, S.; Novotny, M.; Carter, R.; Flahaut, E.; Coleman, K.; Hutchison, J.; Green, M.; Sloan, J., High yield incorporation and washing properties of halides incorporated into single walled carbon nanotubes. *Applied Physics A* **2003**, *76* (4), 457-462.
32. Satishkumar, B.; Taubert, A.; Luzzi, D., Filling single-wall carbon nanotubes with d-and f-metal chloride and metal nanowires. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2003**, *3* (1-1), 159-163.
33. Hulman, M.; Kuzmany, H.; Costa, P. M.; Friedrichs, S.; Green, M. L., Light-induced instability of  $\text{PbO}$ -filled single-wall carbon nanotubes. *Applied physics letters* **2004**, *85* (11), 2068-2070.
34. Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Krishnan, A.; Treacy, M. M., Wetting of single shell carbon nanotubes. *Advanced Materials* **1998**, *10* (17), 1472-1475.
35. Dujardin, E.; Ebbesen, T.; Hiura, H.; Tanigaki, K., Capillarity and wetting of carbon nanotubes. *Science* **1994**, *265* (5180), 1850-1852.
36. Quéré, D.; de Gennes, P.; Brochard-Wyart, F.; Reisinger, A., Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves. Springer, New York: 2004.
37. Fan, X.; Dickey, E.; Eklund, P.; Williams, K.; Grigorian, L.; Buczko, R.; Pantelides, S.; Pennycook, S., Atomic arrangement of iodine atoms inside single-walled carbon nanotubes. *Physical review letters* **2000**, *84* (20), 4621.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

---

38. Li, L.-J.; Khlobystov, A.; Wiltshire, J.; Briggs, G.; Nicholas, R., Diameter-selective encapsulation of metallocenes in single-walled carbon nanotubes. *Nature Materials* **2005**, *4* (6), 481-485.
39. Khlobystov, A. N.; Britz, D. A.; Briggs, G. A. D., Molecules in carbon nanotubes. *Accounts of chemical research* **2005**, *38* (12), 901-909.
40. Kataura, H.; Maniwa, Y.; Abe, M.; Fujiwara, A.; Kodama, T.; Kikuchi, K.; Imahori, H.; Misaki, Y.; Suzuki, S.; Achiba, Y., Optical properties of fullerene and non-fullerene peapods. *Applied Physics A* **2002**, *74* (3), 349-354.
41. Kammen, D. M.; Lipman, T. E., Assessing the future hydrogen economy. *Science* **2003**, *302* (5643), 226-229.
42. Fujiwara, A.; Ishii, K.; Suematsu, H.; Kataura, H.; Maniwa, Y.; Suzuki, S.; Achiba, Y., Gas adsorption in the inside and outside of single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* **2001**, *336* (3), 205-211.
43. Kuznetsova, A.; Yates Jr, J.; Liu, J.; Smalley, R., Physical adsorption of xenon in open single walled carbon nanotubes: Observation of a quasi-one-dimensional confined Xe phase. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *112* (21), 9590-9598.
44. Zakalyukin, R.; Demyanets, L.; Kiselev, N.; Kumskov, A.; Kislov, M.; Krestinin, A.; Hutchison, J., One-dimensional SnF<sub>2</sub> single crystals in the inner channels of single-wall carbon nanotubes: I. Preparation and basic characterization. *Crystallography Reports* **2010**, *55* (3), 507-512.
45. Sloan, J.; Kirkland, A. I.; Hutchison, J. L.; Green, M. L., Aspects of crystal growth within carbon nanotubes. *Comptes Rendus Physique* **2003**, *4* (9), 1063-1074.
46. Mittal, J.; Monthieux, M.; Allouche, H.; Stephan, O., Room temperature filling of single-wall carbon nanotubes with chromium oxide in open air. *Chemical Physics Letters* **2001**, *339* (5), 311-318.
47. Meyer, R. R.; Sloan, J.; Dunin-Borkowski, R. E.; Kirkland, A. I.; Novotny, M. C.; Bailey, S. R.; Hutchison, J. L.; Green, M. L., Discrete atom imaging of one-dimensional crystals formed within single-walled carbon nanotubes. *Science* **2000**, *289* (5483), 1324-1326.
48. Monthieux, M.; Flahaut, E.; Cleuziou, J.-P., Hybrid carbon nanotubes: strategy, progress, and perspectives. *Journal of materials research* **2006**, *21* (11), 2774-2793.
49. Xu, C., Sloan, J., Brown, G., Bailey, S., Clifford W., Friedrichs, S., Coleman, K., Flahaut, E., Hutchison, J., Dunin-Borkowski, R., Green, M., 1D lanthanide halide crystals inserted into single-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications* **2000**, (24), 2427-2428.
50. Philp, E.; Sloan, J.; Kirkland, A. I.; Meyer, R. R.; Friedrichs, S.; Hutchison, J. L.; Green, M. L., An encapsulated helical one-dimensional cobalt iodide nanostructure. *Nature materials* **2003**, *2* (12), 788-791.
51. Sloan, J.; Grosvenor, S. J.; Friedrichs, S.; Kirkland, A. I.; Hutchison, J. L.; Green, M. L. H., A One-Dimensional BaI<sub>2</sub> Chain with Five- and Six-Coordination, Formed within a Single-Walled Carbon Nanotube. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (7), 1156-1159.
52. David R. Lide, P., *CRC Handbook of Chemistry and Physics A Ready-References Book of Chemical and Physical Data*. 85 th ed.; CRC Press: Boca Raton London New York Washington, D.C, 2004-2005.
53. Tilmaci, C.-M. Synthèse et remplissage de nanotubes de carbone double- parois pour des applications biomédicales. Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2011.
54. Nicolas Batisse. Thèse d'état, Université Blaise Pascal, 2011.
55. Sattler, K. D., *Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamonds*. CRC Press: 2016; Vol. 1.
56. Puech, P.; Hubel, H.; Dunstan, D. J.; Bacsa, R.; Laurent, C.; Bacsa, W., Discontinuous tangential stress in double wall carbon nanotubes. *Physical review letters* **2004**, *93* (9), 095506-095515.

## II. REMPLISSAGE ENDOHEDRAL DE DWCNT PAR DES NANOFLUORURES DE FER

---

57. Puech, P.; Ghandour, A.; Sapelkin, A.; Tinguely, C.; Flahaut, E.; Dunstan, D. J.; Bacsa, W., Raman G band in double-wall carbon nanotubes combining p doping and high pressure. *Physical Review B* **2008**, *78* (4), 045413- 045416.
58. Zhang, W.; Bonnet, P.; Dubois, M.; Ewels, C. P.; Guérin, K.; Petit, E.; Mevellec, J.-Y.; Vidal, L.; Ivanov, D. A.; Hamwi, A., Comparative study of SWCNT fluorination by atomic and molecular fluorine. *Chemistry of Materials* **2012**, *24* (10), 1744-1751.
59. Benoit, J.M., Thèse d'état, Université de Nantes, 2001.
60. Osswald, S.; Flahaut, E.; Gogotsi, Y., In situ Raman spectroscopy study of oxidation of double-and single-wall carbon nanotubes. *Chemistry of materials* **2006**, *18* (6), 1525-1533.
61. Popov, V.; Henrard, L., Breathinglike phonon modes of multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review B* **2002**, *65* (23), 235415.
62. Bordet, P. In *Étude de la structure locale par la fonction de distribution de paires*, Collection de la Société Française de la Neutronique, EDP Sciences: 2008; pp 139-147.
63. Lockwood, D.; Mischler, G.; Zwick, A., Raman scattering from magnons, electronic excitations and phonons in antiferromagnetic FeI<sub>2</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1994**, *6* (32), 6515-6533.
64. Shepherd, I., Raman scattering in FeF<sub>3</sub>. *Physics Letters A* **1973**, *43* (3), 305-306.
65. Giraudet, J.; Delabarre, C.; Guérin, K.; Dubois, M.; Masin, F.; Hamwi, A., Comparative performances for primary lithium batteries of some covalent and semi-covalent graphite fluorides. *Journal of power sources* **2006**, *158* (2), 1365-1372.
66. Selig, H.; Sunder, W.; Vasile, M.; Stevie, F.; Gallagher, P.; Ebert, L., Intercalation of halogen fluorides into graphite. *Journal of Fluorine Chemistry* **1978**, *12* (5), 397-412.
67. Dubois, M.; Guérin, K.; Pinheiro, J.; Fawal, Z.; Masin, F.; Hamwi, A., NMR and EPR studies of room temperature highly fluorinated graphite heat-treated under fluorine atmosphere. *Carbon* **2004**, *42* (10), 1931-1940.
68. Christe, K. O.; Naumann, D., Tetrafluoroiodate (III) anion, IF<sub>4</sub>. *Inorganic Chemistry* **1973**, *12* (1), 59-62.
69. Edwards, A., The structures of niobium and tantalum pentafluorides. *Journal of the Chemical Society* **1964**, 3714-3718.
70. Beattie, I. R.; Marsden, C. J.; Ogden, J. S., On the vibrational assignment and bond angles in chromyl fluoride. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1980**, (3), 535-538.
71. Datsyuk, V.; Guerret-Piecourt, C.; Dupin, J.-C.; Flahaut, E.; Peigney, A.; Laurent, C., Double walled carbon nanotube/polymer composites via in-situ nitroxide mediated polymerisation of amphiphilic block copolymers. *Carbon* **2004**, *43* (4), 855-894.
72. Forse, A. C.; Merlet, C.; Allan, P. K.; Humphreys, E. K.; Griffin, J. M.; Aslan, M.; Zeiger, M.; Presser, V.; Gogotsi, Y.; Grey, C. P., New insights into the structure of nanoporous carbons from NMR, Raman, and pair distribution function analysis. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (19), 6848-6857.



# Chapitre 3 :

La fonctionnalisation exohédrale  
pour l'obtention de nanofluorures de  
nickel

<b>III.A. CHOIX DES MATRICES CARBONEES ET OXYDATION</b>	<b>102</b>
<i>III.A.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL</i>	103
<i>III.A.2. CARACTERISATIONS STRUCTURALES</i>	103
<b>III.B. VOIE PRECIPITATION EN HYDROXYLE PUIS FLUORATION SOLIDE-GAZ (F<sub>2</sub>) DES PARTICULES DE NICKEL</b>	<b>106</b>
<i>III.B.1. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE</i>	106
<i>III.B.2. FORMATION DE L'HYDROXYDE A LA SURFACE DE LA MATRICE SACRIFICIELLE</i>	107
<i>III.B.2.1. Caractérisations structurales</i>	107
<i>III.B.2.2. Caractérisations morphologiques</i>	110
<i>III.B.3. OBTENTION DE L'OXYDE DE NICKEL A LA SURFACE DE LA MATRICE SACRIFICIELLE</i>	111
<i>III.B.3.1. Mise en œuvre expérimentale</i>	111
<i>III.B.3.2. Caractérisations structurales</i>	112
<i>III.B.3.3. Caractérisations morphologiques</i>	113
<i>III.B.4. FLUORATION DE L'OXYDE ET DEGRADATION DE LA MATRICE SACRIFICIELLE</i>	115
<i>III.B.4.1. Caractérisations structurales</i>	115
<i>III.B.4.2. Caractérisations morphologiques</i>	116
<i>III.B.5. Mécanisme</i>	118
<b>III.C. VOIE FLUORATION EN SOLUTION PUIS DESHYDRATATION</b>	<b>119</b>
<i>III.C.1. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE</i>	120
<i>III.C.2. FORMATION DE NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O EN SOLUTION</i>	121
<i>III.C.2.1. Influence du ratio [Ni<sup>2+</sup>] : [F]</i>	122
<i>III.C.2.2. Formation de NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O à la surface de matrices carbonées</i>	125
<i>III.C.2.2.1. Influence du ratio Ni<sup>2+</sup> : C</i>	125
<i>III.C.2.2.1. Influence de la nature de la matrice carbonée</i>	128
<i>III.C.3. DESHYDRATATION DE NIF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O A LA SURFACE DES MATRICES CARBONEES</i>	132
<i>III.C.3.1. Caractérisations structurales et morphologiques</i>	132
<i>III.C.3.2. Mécanisme de formation des hybrides</i>	137
<b>III.D. TESTS ELECTROCHIMIQUES DES FLUORURES DE NICKEL A LA SURFACE DES MATRICES CARBONEES</b>	<b>140</b>
<b>III.E. CONCLUSION DE CHAPITRE</b>	<b>145</b>

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHÉDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

---

Comme le remplissage endohédral pour lequel la cavité interne des CNT permet de créer une intimité CNT-fluorure, les CNT peuvent être considérés vis-à-vis de leur surface externe comme substrat par le biais de la fonctionnalisation exohédrale. Ce type de fonctionnalisation donne naissance à des matériaux hiérarchisés suivant une direction à la surface du CNT, que nous abrègerons X-CNT où X est la matière greffée en surface, et CNT le terme générique pour l'ensemble des types de nanotubes de carbone utilisés comme support.

Les fluorures de métaux présentent un fort intérêt dans le développement de nombreuses technologies, et peuvent impacter des points clés de la vie moderne notamment dans les domaines de l'énergie, la catalyse, l'automobile, la construction etc. Parmi eux, les matériaux à base de nickel sont un choix prometteur car peu toxiques, ils sont abondants, et avec un coût modéré. Plus particulièrement, le fluorure de nickel (II) est un candidat potentiel pour l'utilisation en tant que matériaux d'électrode, nous reviendrons sur ce point lors de la partie dédiée au cyclage galvanostatique des produits synthétisés dans cette partie. Cependant, le caractère ionique de la liaison Ni-F induit la formation d'une bande interdite large ( $\sim 9$  V), ainsi le fluorure de nickel possède un caractère isolant électronique dommageable au fonctionnement de l'électrode.

Pour remédier à ce type de problème, la nanostructuration par voie descendante (i.e. broyage mécanique), et le mélange avec des nanocarbone conducteurs ont d'abord été proposés comme solution pour les électrodes à caractère isolant.<sup>1-3</sup> Mais, les premiers résultats ont très vite démontré l'importance de la dispersion de façon homogène de la matrice carbonée pour la création d'un chemin de percolation. Une réelle interaction entre le fluorure et le nanocarbone est également nécessaire pour améliorer les propriétés des matériaux.

Ainsi depuis peu, l'un des challenges de la recherche se porte sur le développement de nouvelles méthodes de synthèse permettant la croissance de fluorures, d'oxydes métalliques à la surface des CNT par fonctionnalisation exohédrale. La modification préalable de la surface des CNT est une voie versatile pour préparer des composés présentant de réelles interactions entre le fluorure et le nano-carbone. La fonctionnalisation initiale de la surface des CNT peut être réalisée de manière covalente ou non covalente<sup>4</sup>. La fonctionnalisation covalente implique la création d'une liaison chimique entre le réseau carboné et le groupement greffé. La réactivité chimique des atomes de carbone permet de réaliser des réactions de chimie organique classiques ou des réactions utilisant les défauts structuraux du réseau: liaisons pendantes, groupements chimiques déjà présents avec par exemple des réactions de fluoration, d'oxydation, de cycloaddition, d'addition radicalaire, de réduction etc <sup>5</sup>. La fonctionnalisation non-covalente implique uniquement une liaison physique entre les CNT et le groupement fonctionnel, et repose

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

---

donc sur les forces de Van der Waals, ou les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  entre le réseau carboné et les molécules fonctionnalisées. Il est donc nécessaire de choisir des molécules dont les orbitales puissent interagir avec celles du CNT. Des candidats intéressants pour la fonctionnalisation non-covalente sont par exemple des molécules possédant de longues chaînes carbonées : des tensioactifs<sup>6</sup>, des polymères<sup>7</sup>, des molécules<sup>8</sup>, des liquides ioniques<sup>9</sup> etc...

Le groupement fonctionnel (GF) issu de la pré-fonctionnalisation du réseau carboné est ensuite utilisé comme site d'ancrage préférentiel pour les nanoparticules (NPs) par création avec ces dernières d'interactions. Cette deuxième interaction GF-NPs peut être de nature chimique (interaction électrostatique), ou physique (liaisons hydrogène). Ainsi une multitude de voies de synthèse est possible donnant lieu à des architectures très diverses.

En outre, pour des applications en tant que matériaux d'électrodes, les fluorures de métaux doivent être synthétisés sous leur forme anhydre. La présence de molécule d'eau dans la structure diminue la capacité théorique massique du matériau d'électrode (augmentation de la masse molaire pour un nombre de cation métallique constant), ce qui n'est pas souhaitable pour une application du matériau en batterie lithium-ions. Or, les méthodes conventionnelles de croissance de nanostructures à la surface de nanocarbones (précipitation, sol-gel, solvothermale etc) ne sont pas propices à la formation de fluorures de métaux anhydres. Le fluorure de nickel est par exemple obtenu sous la forme tétrahydraté dans un solvant aqueux. Des solutions de déshydratation doivent alors être trouvées. S.W. Kim al. <sup>10</sup>, en 2010, ont réussi à synthétiser des nanoparticules de fluorures de fer anhydre à la surface de MWCNT par précipitation du fluorure de fer (III) trihydraté en présence d'acide fluorhydrique, une étape de déshydratation par un traitement thermique approprié (sous argon à 125°C pendant 10h) permettant l'obtention du fluorure de fer (III) anhydre. L'élimination des molécules d'eau conduit à la formation d'une phase peu cristallisée, mais permet de maintenir le contact entre les particules et le CNT. Alternativement, J. Maier et al.<sup>9</sup>, en 2011, ont synthétisé un composé  $\text{FeF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ -SWCNT grâce à l'utilisation de liquide ionique (LIs) à base d'imidazolium. Le liquide ionique, en interaction électrostatique de type  $\pi$ - $\pi$  avec le réseau carboné, permet à la fois de créer une interaction électrostatique entre la surface carbonée et les ions  $\text{Fe}^{3+}$  par le biais des ions  $\text{BF}_4^-$ , mais aussi d'apporter les ions fluorures par décomposition de  $\text{BF}_4^-$ . La forte affinité du LIs vis-à-vis du fluorure induit l'ouverture des SWCNT sous forme de nano-rubans graphéniques. La déshydratation complète de fluorure de métaux de transition hydratés a été obtenue avec d'autres composés tel que le fluorure de cobalt hiérarchisé avec des CNT<sup>11</sup>, le fluorure de manganèse en surface de feuillets de graphène<sup>12</sup>, ou encore par exemple le fluorure de fer en surface de feuillets de graphène <sup>13</sup>.

### **III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL**

---

La fonctionnalisation des CNT par des fluorures de métaux anhydres n'est pas chose aisée, l'obtention du fluorure métallique nécessite une réflexion sur le type de synthèse engagée. Les conditions de déshydratation pour le maintien de la structure hiérarchisée, et de la morphologie du fluorure, mais aussi, et surtout, la stabilité du support carboné doivent être prises en considération dans l'ensemble des étapes du processus. Dans ce travail, la synthèse de fluorures de nickel anhydre à la surface de CNT a été accomplie par deux voies de synthèse basées sur une étape préliminaire de précipitation, pour garantir un contact intime entre le CNT et le fluorure. La première voie fortement inspirée des exemples de la littérature et de la chimie des oxydes<sup>14-16</sup> comprend la précipitation en solution de l'hydroxyde de nickel à la surface des CNT, suivi d'un traitement thermique sous air en vue de la formation de l'oxyde de nickel et enfin un traitement sous flux de fluor moléculaire pour l'obtention du fluorure de nickel anhydre. La seconde voie est basée sur une précipitation directe du fluorure de nickel (II) tétrahydraté en solution avec l'utilisation du fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) comme source d'ions fluorures. Deux types de traitements thermiques permettant la déshydratation ont été mis en œuvre : une montée en température sous vide dynamique et un traitement sous flux de fluor à basse température.

Les deux méthodes de synthèses ont été réalisées avec une pré-fonctionnalisation des CNT par des groupements oxygénés en solution acido-oxydante, qui permet la création d'interactions électrostatiques avec les ions nickel.

#### **III.A. CHOIX DES MATRICES CARBONEES ET OXYDATION**

---

Le choix des matrices carbonées s'est naturellement porté sur les CNT, et leurs propriétés intrinsèques, qui incluent une surface spécifique importante, des propriétés physiques et morphologiques uniques, une réactivité importante permettant la formation de sites d'ancrages, une haute conductivité électronique, et une géométrie originale. La possibilité de moduler le nombre de parois des CNT sert en outre à l'étude de l'effet du diamètre, et de la courbure du tube, sur le mécanisme de croissance et d'agrégation des NPs. La stabilité thermique sous fluor moléculaire des CNT est modifiée par le rayon de courbure des plans graphéniques, ainsi le maintien ou non de la matrice en fin de synthèse est dépendant du choix initial des CNT. Deux types de supports carbonés ont donc été utilisés : des CNT monoparois (SWCNT) de diamètre inférieur à 2 nm, dont la réactivité sous fluor moléculaire peut être observée dès la température ambiante, et des CNT multiparois (MWCNT) de diamètre supérieur à 100 nm, dont la stabilité sous fluor moléculaire est plus importante (réactivité à partir de 300°C environ).

### **III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFUORURES DE NICKEL**

---

Les exemples de la littérature montrent que l'attachement d'une particule inorganique à la surface des nanotubes de carbone est favorablement obtenu par une fonctionnalisation covalente préalable des parois externes des CNT par des groupements oxygénés<sup>13,17</sup>. De nombreuses méthodes d'oxydation existent, avec l'utilisation d'acide oxydant seul, ou en mélange<sup>18</sup>. Les techniques qui permettent la fonctionnalisation des parois externes des CNT par des groupements oxygénés (C=O, COOH...), utilisent les mêmes acides, ou mélange d'acides et dans les mêmes concentrations que ceux utilisés pour l'ouverture de l'extrémité des tubes. Ainsi les paramètres importants permettant de réaliser la fonctionnalisation sur les parois des tubes, sont la température de reflux, et la durée pendant laquelle les CNT sont immergés dans la solution.

Après une étude bibliographique sur les différentes méthodes d'oxydation, nous avons choisi de réaliser un prétraitement avec un mélange d'acide suivant le protocole décrit dans la section ci-après.

#### **III.A.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL**

Les nanotubes de carbone bruts de type multi- et mono-parois respectivement nommés MWCNT-p et SWCNT-p sont attaqués par un mélange d'acide-oxydant permettant la formation de sites oxygénés de surface et l'élimination à la fois des résidus catalytiques de type métallique et du carbone désorganisé présents dans l'échantillon. Les conditions expérimentales du traitement ont été déterminées afin de minimiser les coupures de tubes et les autres types de dommage des parois<sup>18</sup>.

Dans un traitement typique, 500 mg de CNT brut sont dispersés à température ambiante dans un ballon de 200 ml équipé d'un réfrigérant à eau rempli par un mélange d'acide sulfurique (95%) et d'acide nitrique (67%) selon un ratio volumique 75 :25. Afin d'homogénéiser la dispersion, le mélange est soumis à un traitement ultrasons pendant 30 min. Le mélange est chauffé pendant 5 heures à 70°C sous forte agitation magnétique. Après refroidissement à température ambiante, le mélange est dilué avec 200 ml d'eau déionisée puis filtré sous vide avec une membrane en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de porosité 0,2 µm. Les CNT sont ensuite lavés plusieurs fois avec de l'eau déionisée et de l'éthanol puis séchés dans une étuve à 50°C.

#### **III.A.2. CARACTERISATIONS STRUCTURALES**

Les spectres IR des MWCNT et des SWCNT après oxydation sont présentés en Figure 1.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

Les bandes caractéristiques de nombreux groupes fonctionnels sont observées sur les spectres des SWCNT et des MWCNT après le traitement chimique d'oxydation dans une solution acide  $H_2SO_4/HNO_3$  : la bande OH autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , les groupements C=O à  $1734\text{ cm}^{-1}$ , ou encore les liaisons C-O et C-O-C dans la région  $1000\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ . Cela indique clairement la formation d'espèces oxygénées à la surface des CNT. Concernant les MWCNT, l'intensité des bandes de vibrations et d'élongations des groupements oxygénés est plus faible que celle des SWCNT. Cela est dû à une fonctionnalisation moins importante rapportée aux nombres d'atomes de carbone présents dans l'échantillon, une grande partie de ces atomes composant les parois des tubes internes. De plus, la réactivité des CNT vis-à-vis de l'oxydation a largement été décrite dans la littérature, celle-ci est fortement influencée par le rayon de courbure des tubes, les tubes de diamètre les plus importants étant les moins réactifs<sup>19</sup>. Ainsi, le taux de fonctionnalisation par atome de carbone est plus élevé pour les SWCNT que pour les MWCNT. Un épaulement du signal des bandes situées à  $1300\text{ cm}^{-1}$  et  $750\text{ cm}^{-1}$  est observé pour l'échantillon MWCNT. Il peut être attribué aux groupements de type nitrate ( $NO_3^{2-}$ )<sup>20</sup> et sulfate ( $SO_4^{2-}$ )<sup>21</sup> présents en surface ou intercalés entre les feuillets de graphène des parois des MWCNT. Il est à noter que les spectres des échantillons de CNT avant traitement chimique ne présentent aucune bande de vibration.

La modification chimique de la surface des SWCNT et des MWCNT est également bien illustrée par spectroscopie Raman avec l'augmentation importante après le traitement acide du ratio  $I_D/I_G$  entre la bande D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) et la bande G ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) des CNT comme présenté en Figure 1b.

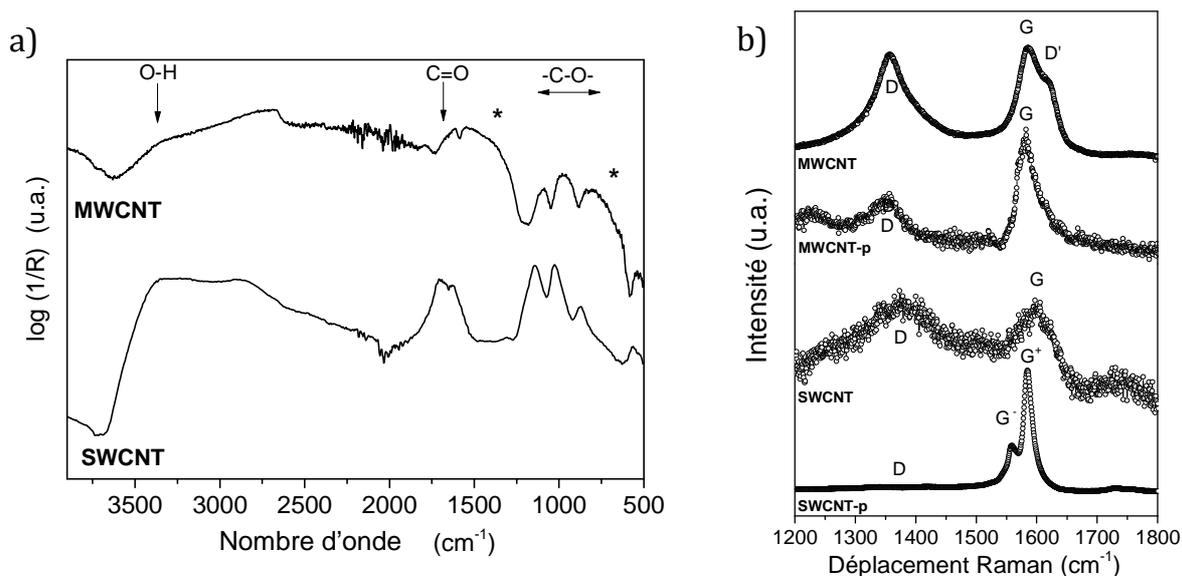


Figure 1 : Spectres Infrarouge a) et Raman b) des échantillons de CNT avant (CNT-p) et après oxydation. Les étoiles (\*) dans la figure a) indique la position des bandes des espèces  $SO_4^{2-}$  et  $NO_3^-$ .

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

L'augmentation du ratio  $I_D/I_G$  est relative à l'augmentation des défauts de type carbone  $sp^3$  dans les plans de graphène en bon accord avec la création de liaisons covalentes avec les groupements oxygénés à la surface des CNT vues par spectroscopie Infrarouge.

Le potentiel zêta ( $\zeta$ ) traduit l'ampleur des interactions électrostatiques entre les particules colloïdales et permet d'apprécier la quantité de sites acides créés à la surface des CNT. Les CNT dispersés en solution neutre ont naturellement un potentiel zêta proche de zéro (entre 10 et -10mV)<sup>22-23</sup>. Les CNT après traitement acide présentent un potentiel zêta négatif, signe d'une charge électrostatique de surface globalement négative. Les mesures de potentiel ont été réalisées pour les deux supports carbonés oxydés : SWCNT :  $\zeta = -43,8$  mV, et MWCNT :  $\zeta = -41,0$  mV. La valeur très négative du potentiel zêta des SWCNT oxydés est en bon accord avec la littérature<sup>22</sup> et peut présager d'un recouvrement important des tubes par les nanoparticules (NPs) chargées positivement.

*Ainsi l'étape de pré-fonctionnalisation permet le greffage de groupements oxygénés, chargés négativement en surface des CNT, pour dans un second temps conduire à une interaction électrostatique entre le CNT et les NPs de fluorure de nickel synthétisées i) par précipitation en solution avec un agent fluorant ( $NH_4F$ ), suivie d'une étape de déshydratation (sous vide dynamique ou sous flux de fluor moléculaire), ii) par fluoration sous flux de fluor moléculaire de NPs d'hydroxyde de nickel précipité en solution à la surface de CNT avec une étape intermédiaire d'oxydation sous air (*

Figure 2).

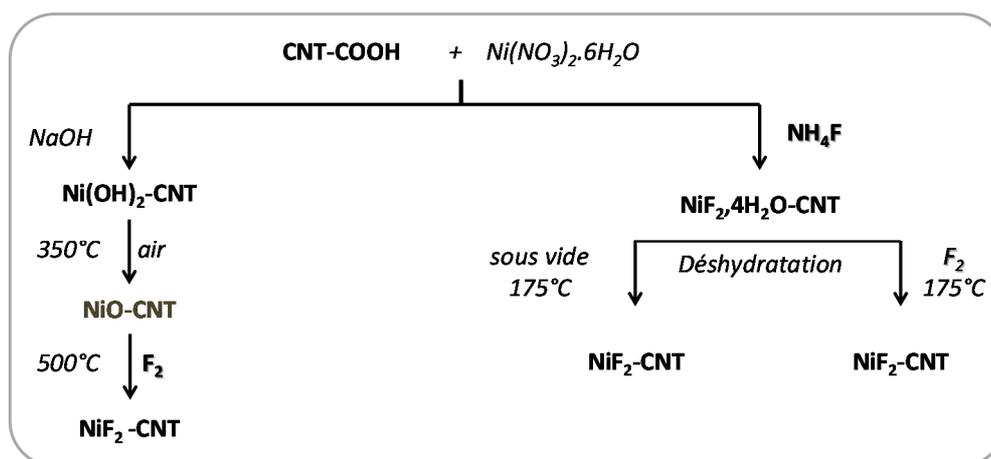


Figure 2 : schématisation des voies de synthèse par précipitation en solution à la surface de nanotubes de carbone pour l'obtention de nanoparticules de fluorures de nickel à structures hiérarchisées

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

#### III.B. VOIE PRECIPITATION EN HYDROXYLE PUIS FLUORATION SOLIDE-GAZ (F<sub>2</sub>) DES PARTICULES DE NICKEL

Dans cette voie, nous avons choisi de réaliser la précipitation de Ni(OH)<sub>2</sub> à la surface des CNT. Ce type de précipitation a été plusieurs fois rapporté dans la littérature que ce soit sur des CNT ou des feuillets de graphène, complété parfois par un traitement thermique sous air pour l'obtention de nanoparticules d'oxyde de nickel<sup>15-17, 24-26</sup>. Pour mener à bien la fluoration solide-gaz, il est préférable d'effectuer la fluoration sur la forme oxyde, plutôt que sur la forme hydroxyle afin d'éviter la possible stabilisation dans la structure finale d'oxyfluorures de nickel, via la substitution des ions F<sup>-</sup> par les ions OH<sup>-</sup>. Cette substitution a été rapportée dans la littérature pour d'autres types de composés à base de silicium<sup>27</sup> par exemple, cependant, l'existence d'oxyfluorure de nickel n'est à ce jour pas démontré. Ainsi, en premier lieu la transformation de Ni(OH)<sub>2</sub> en NiO sera réalisée, suivie de la fluoration de NiO en NiF<sub>2</sub>.

##### III.B.1. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE

❖ **Etape 1** : Les CNT oxydés (50 mg) sont mis en suspension (50 mL) avec 0,145g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,01 M) sous agitation magnétique pendant une demi-heure. Puis une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (0,01M) est ajoutée goutte à goutte. Lorsque le pH atteint la valeur de 7,5, l'addition de NaOH est stoppée. Le produit est isolé par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau distillée et à l'éthanol pour éliminer les sous-produits de la réaction. Le produit est ensuite séché sous air à 50°C. L'équation de réaction est la suivante <sup>15</sup>:



Les produits de réactions sont nommés Ni(OH)<sub>2</sub>-MW et Ni(OH)<sub>2</sub>-SW lors de l'utilisation de nanotubes oxydés multi- et monoparois respectivement comme support de greffage des nanoparticules de nickel.

❖ **Etape 2** : Les matériaux Ni(OH)<sub>2</sub>-CNT sont traités thermiquement sous air à 350°C (T<sub>air</sub>) pendant six heures. Ces conditions ont été choisies pour réaliser la transformation complète de l'hydroxyde en oxyde de nickel suivant la réaction ( 2 ).



Les produits ainsi obtenus sont nommés NiO-MW et NiO-SW obtenus à partir de Ni(OH)<sub>2</sub>-MW et Ni(OH)<sub>2</sub>-SW, respectivement.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

❖ **Etape 3** : Les NPs de NiO sont fluorées sous un flux de fluor moléculaire pur. L'échantillon est introduit dans un four de fluoration classique et porté en température avec une rampe de température de 5°C.min<sup>-1</sup> sous flux d'azote jusqu'à ce que la température désirée T<sub>F2</sub>=500°C soit atteinte. A cette température, le flux d'azote est remplacé par un flux de fluor moléculaire (40ml.min<sup>-1</sup>) pendant trois heures. La fluoration en configuration dynamique et la température élevée favorisent la réactivité du fluor sur l'oxyde de nickel (voir section IV.B). L'équation de fluoration de l'oxyde peut être écrite comme suit:



Pour comparaison, la même procédure a été appliquée sans support carboné. L'ensemble des échantillons synthétisés sont répertoriés dans le Tableau 1.

Tableau 1: Récapitulatif et noms des échantillons préparés selon les étapes successives.

	Etape 1	Etape 2		Etape 3	
<i>Support carboné</i>	<b>Ni(OH)<sub>2</sub> Précipitation</b>	<b>Conversion en NiO sous air</b>	T <sub>air</sub> (°C)	<b>Fluoration</b>	T <sub>F2</sub> (°C)
<i>SWCNT</i>	Ni(OH) <sub>2</sub> -SW	NiO-SW	350	NiF <sub>2</sub> -SW	500
<i>MWCNT</i>	Ni(OH) <sub>2</sub> -MW	NiO-MW	350	NiF <sub>2</sub> -MW	500
/	Ni(OH) <sub>2</sub>	NiO	350	NiF <sub>2</sub>	500

#### III.B.2. FORMATION DE L'HYDROXYDE A LA SURFACE DE LA MATRICE SACRIFICIELLE

##### III.B.2.1. Caractérisations structurales

Dans la littérature, la synthèse de matériaux hybrides Ni(OH)<sub>2</sub>/nanocarbone (CNT, graphène...) est largement décrite notamment pour des applications dans le domaine du stockage de l'énergie<sup>26</sup>. En fonction des méthodes de synthèse utilisées, l'hydroxyde de nickel (+II) présente un polymorphisme et deux formes nommées α et β, largement documentées<sup>28</sup>. Les diffractogrammes X des échantillons Ni(OH)<sub>2</sub>-SW, Ni(OH)<sub>2</sub>-MW et Ni(OH)<sub>2</sub> sont reportés en Figure 3. Les pics situés à 33,1 ; 38,4 ; 52,1 ; 59,1 ; 62,7 ; et 70,5° en 2θ sont attribués respectivement aux plans de diffraction (100), (101)-(002), (102), (110)-(003), (111) et (103) de la structure cristalline β-Ni(OH)<sub>2</sub> de groupe d'espace *P-3m1* (fiche ICSD # 024015). Pour l'échantillon Ni(OH)<sub>2</sub>

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

---

non supporté à la surface d'un CNT, le premier pic situé à  $19,2^\circ$ , correspondant au plan de diffraction (001) de la phase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, est divisé en deux pics positionnés à  $17,2$  et  $20,3^\circ$  en  $2\theta$ . D'après Rajamathi et al.<sup>29</sup>, ce dédoublement de pic peut être attribué à l'interstratification aléatoire de trois phases :  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>,  $\alpha'$ -Ni(OH)<sub>2</sub> correspondant à la phase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> déshydraté, et  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. En utilisant les résultats de simulation de Rajamathi et al.<sup>30</sup> la proportion de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>,  $\alpha'$ -Ni(OH)<sub>2</sub> et  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> peut être approximativement estimée comme étant proche de 20 : 20 : 60. Pour chaque produit, la composition exacte de l'interstratification est difficile à déterminer et seulement une tendance peut être donnée. En effet, Rajamathi et al. ont montré que l'augmentation du pourcentage de la phase  $\alpha$  dans un mélange de phases  $\alpha$  et  $\beta$  conduit à un élargissement et à un déplacement du pic (001) vers la droite. Au contraire, la présence de 40% de phase  $\alpha'$  dans un mélange de phases  $\alpha'$  et  $\beta$  provoque un élargissement et un décalage du pic (001) vers la gauche. L'échantillon Ni(OH)<sub>2</sub>-MW présente un pic (001) situé à environ  $21^\circ$  contre  $19,2^\circ$  dans la phase  $\beta$ , ce décalage permet donc de conclure sur la présence de façon majoritaire de la phase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> avec une proportion massique comprise entre 20% et 40% de phase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Pour l'échantillon Ni(OH)<sub>2</sub>-SW, le pic (001) est dédoublé en deux pics respectivement positionnés à  $15,3$  et  $22,3^\circ$  en  $2\theta$  signifiant l'interstratification des phases  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta$  dans des proportions de phase  $\alpha$  et  $\alpha'$  supérieures à celle obtenues pour l'échantillon Ni(OH)<sub>2</sub>.

A notre connaissance, c'est la première fois qu'une possible interstratification de Ni(OH)<sub>2</sub> à la surface d'un nanocarbone est décrite. De plus, il est intéressant de noter l'influence du type de substrat carboné sur la nature de l'interstratification de Ni(OH)<sub>2</sub>. En raison de l'élargissement naturel des pics induits par l'interstratification et l'importante contribution du fond de diffusion continue, l'estimation de la taille des particules par DRX est difficile.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

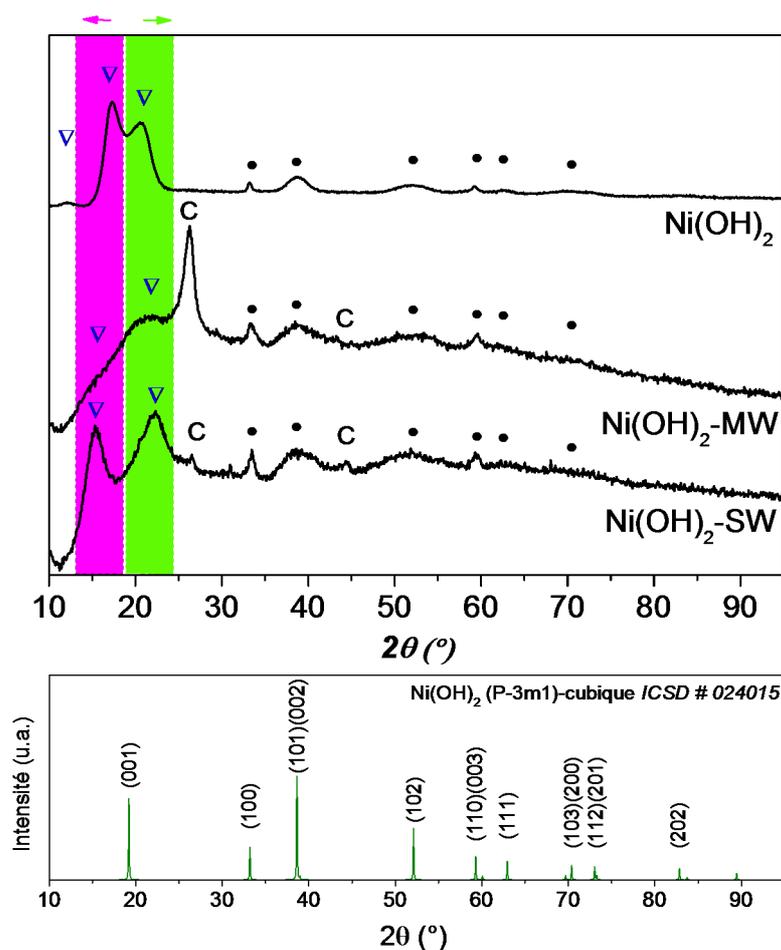


Figure 3 : **Haut** : Diffractogrammes X des produits  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{Ni(OH)}_2\text{-MW}$  et  $\text{Ni(OH)}_2\text{-SW}$ . Les pics de diffraction de la structure  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  sont indiqués par le symbole (•) et les pics du carbone sont identifiés par « C ». Les pics de diffractions induits par l'interstratification des phases  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ,  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  et  $\alpha'\text{-Ni(OH)}_2$  sont identifiés par (▽). **Bas** : Diffractogrammes X de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  (ICSD # 024015)

Les spectres infrarouges des matériaux obtenus après précipitation de  $\text{Ni(OH)}_2$  à la surface des CNT sont présentés en Figure 4. Après précipitation, la plupart des bandes en relation avec les groupements oxygénés disparaissent ou deviennent moins intenses vis-à-vis des échantillons de CNT oxydés seuls. Les groupements carboxyles, et les autres espèces oxygénées présentes en surface des CNT sont donc les sites préférentiels de nucléation lors de la précipitation de  $\text{Ni(OH)}_2$  et agissent comme des sites d'ancrage des NPs à la surface des CNT.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

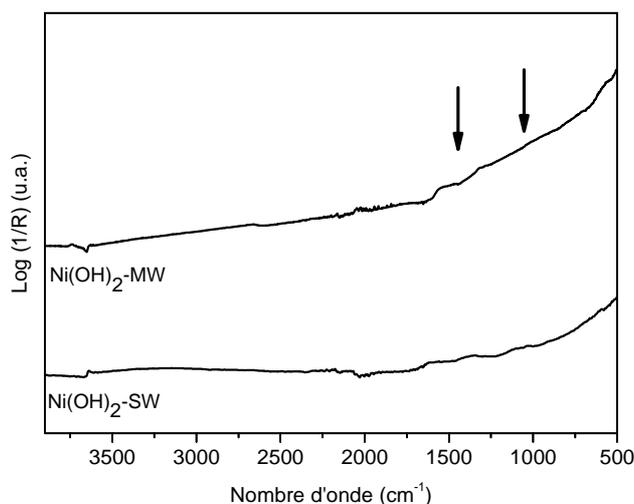


Figure 4 : Spectres infrarouges des composés  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-SW}$  et  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-MW}$ . Les flèches noires indiquent la région des groupements C=O et C-O.

#### III.B.2.2. Caractérisations morphologiques

La morphologie des matériaux hybrides a été observée par microscopie électronique à transmission. La Figure 5 représente les images typiques des échantillons  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CNT}$  et révèle la dispersion des NPs de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  à la surface des CNT. La Figure 5a montre clairement un fort taux de recouvrement des fagots de SWCNT par des NPs inorganiques. Lorsque les NPs sont isolées, il est possible d'estimer une taille de particules d'environ 20 nm en forme de plaquette. Le fort taux de couverture des parois des SWCNT est la conséquence directe du traitement acide et de la formation de nombreux sites d'ancrage.

La couverture des MWCNT semble être moins prononcée en comparaison avec celle des SWCNT. Cela est probablement dû à une plus faible réactivité vis-à-vis de l'oxydation des MWCNT comparé aux SWCNT de par une courbure moins importante des plans de graphène. La forme et la taille des particules inorganiques est en revanche similaire. Les NPs précipitent donc autour de petit paquets de SWCNT ou de MWCNT individuels, et le fort taux de recouvrement laisse apparaître les SWCNT comme de bons supports pour l'obtention de structure tubulaire par assemblage de NPs de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . A cette étape du procédé, la taille des particules ne semble pas être influencée par le diamètre des CNT, seul le recouvrement semble être modulé.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

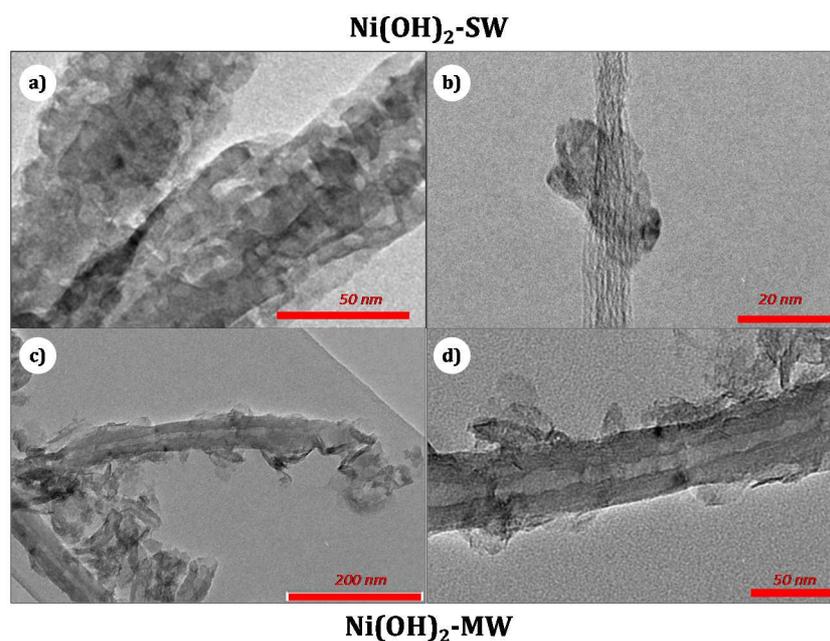


Figure 5 : Images MET de Ni(OH)<sub>2</sub>-SW (a,b) et Ni(OH)<sub>2</sub>-MW (c,d)

#### III.B.3. OBTENTION DE L'OXYDE DE NICKEL A LA SURFACE DE LA MATRICE SACRIFICIELLE

##### III.B.3.1. Mise en œuvre expérimentale

La transformation de Ni(OH)<sub>2</sub> en NiO est obtenue par un traitement thermique sous air à 350°C. A cette température, la conversion complète de Ni(OH)<sub>2</sub> en NiO est prédite par l'analyse ATG (Figure 6). La perte de masse est d'environ 24% massique, ce qui est supérieur à la valeur théorique attendue (19,4%). Le surplus de perte de masse est dû à l'interstratification de Ni(OH)<sub>2</sub>, et plus particulièrement aux molécules d'eau et aux ions nitrates. D'après le bas de la Figure 6, la température de 350°C correspond à la dégradation significative des SWCNT oxydés (75%), les MWCNT présentent une dégradation moins importante (30%). A cette température, la majorité des espèces oxygénées fonctionnalisées en surface des CNT est éliminée.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

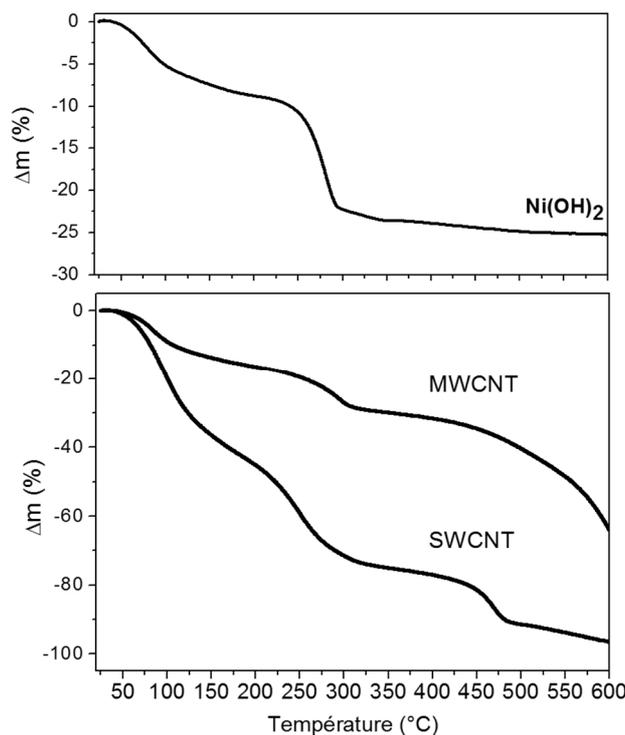


Figure 6 : **Haut** : Analyse thermogravimétrique sous air à 5°C.min<sup>-1</sup> de Ni(OH)<sub>2</sub>. **Bas** : Analyses thermogravimétriques des échantillons SWCNT et MWCNT après traitement oxydant.

#### III.B.3.2. Caractérisations structurales

La formation des particules de NiO après déshydratation en température sous air est confirmée par l'analyse DRX présentée en Figure 7. Dans l'ensemble des cas, avec et sans support carboné, l'oxyde de nickel (+II) de structure cubique et de groupe d'espace Fm-3m (ICSD # 9866) est observé. Il est important de noter la modulation de l'intensité relative des pics de diffraction avec ou sans présence de CNT. Le pic de diffraction des plans (200) de NiO à 43°09 est plus intense lorsque les particules sont formées à la surface des CNT qu'en leur absence, suggérant la forte contribution de la famille de plans <sup>31</sup> dans ces cas. L'inversion d'intensité entre les plans (111) et (200) des échantillons NiO-SW et NiO-MW peut être attribuée à la gêne stérique exercée par les supports carbonés lors de la formation de NiO. D'autre part, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de l'échantillon NiO-SW est supérieure à celle pour l'échantillon NiO sans support carboné, et la taille des domaines de cohérence est plus petite.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

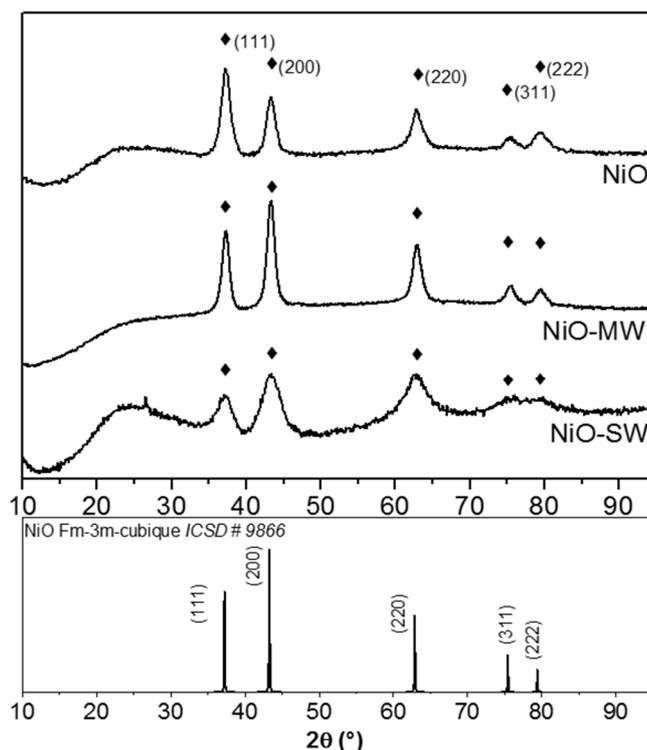


Figure 7 : Diffractogrammes X des échantillons NiO-SW, NiO-MW, NiO. Les pics de diffractions de NiO (♦) sont indiqués.

Au contraire, et de manière surprenante, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de l'échantillon NiO-MW est plus petite que celle de NiO sans support carboné, soit un domaine de cohérence des cristallites plus important. Dans l'ensemble des cas, la taille moyenne des domaines de cohérence des cristallites a été estimée par l'équation de Debye-Scherrer sur les pics de diffraction (111), (200), et (220) : NiO-SW~4 nm ; NiO-MW~9 nm et NiO~7 nm. Il est important de noter d'une part l'absence de pics caractéristiques de la présence de carbone pour les échantillons NiO-SW et NiO-MW indiquant leur sévère dégradation et d'autre part la présence d'un fond continu assez conséquent pouvant provenir de phases carbonées ou de formes d'oxydes de nickel de petites tailles.

#### III.B.3.3. Caractérisations morphologiques

L'organisation et la morphologie des NPs de NiO sont présentées en Figure 8. L'échantillon NiO-SW (Figure 8a et b) est composé de NPs sphériques de diamètre moyen environ 36 nm, la plupart du temps isolées ou agrégées sans présence de CNT. Ainsi, le traitement sous air à 350°C de Ni(OH)<sub>2</sub>-SW induit l'individualisation et une mise en forme sphérique des NPs. L'échantillon NiO-MW est composé de NPs sphériques de diamètre moyen environ égal à 22 nm, les MWCNT ne sont plus observés mais de larges rubans qui présentent des NPs ancrées en surface et en bord de plans

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

sont visibles. Ce type de morphologie 2D est régulièrement observé dans les nanorubans de graphène formés par ouverture des MWCNT<sup>32</sup>. En effet, des nanorubans avec des bords linéaires et des largeurs supérieures à 300 nm, en bon accord avec des valeurs de diamètres de tube comprises entre 60 et 100 nm, sont observés. Lorsque les NPs de Ni(OH)<sub>2</sub> ont été formés, les MWCNT étaient encore observables ; ainsi le traitement thermique à 350°C sous air cause l'ouverture des MWCNT. Généralement la formation de nano-rubans de graphène par découpage longitudinal de MWCNT<sup>33</sup> est réalisée soit par intercalation/exfoliation dans un mélange H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/KMnO<sub>4</sub><sup>34</sup>, ou par un processus catalytique avec des NPs métalliques<sup>35</sup>. Dans notre cas, le mélange d'acides oxydants H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> a généré un grand nombre de fonctions oxygénées qui peuvent agir comme des points d'ouverture des tubes sous un choc thermique. Simultanément, la désintercalation en température des espèces SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> intercalés dans l'inter-feuillet et la cavité interne des MWCNT peut avoir le même effet. De plus, S.R. Dhakate et al. ont montré que la réduction thermique des MWCNT intercalés avec des espèces sulfatées conduit à la formation de nano-rubans de graphène<sup>36</sup>. Ce protocole permet en outre d'élaborer des matériaux NiO-graphène qui peuvent être intéressants pour des applications dans le domaine du stockage de l'énergie.

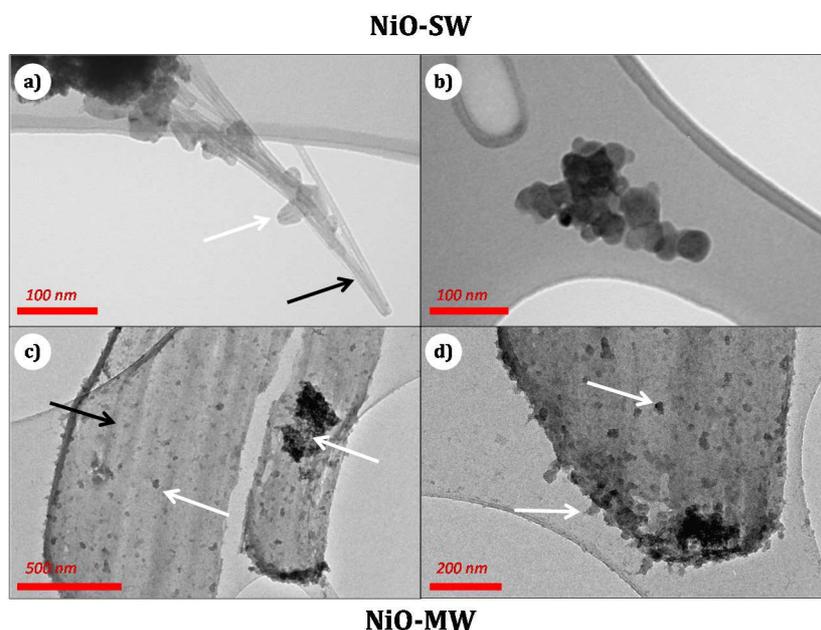


Figure 8 : Images obtenues par MET des échantillons NiO-SW (a,b), NiO-MW (c,d) ; les flèches blanches indiquent les nanoparticules de NiO et les flèches noires pointent les résidus de SWCNT (a) ou les MWCNT ouverts (c,d) respectivement.

### **III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL**

---

#### **III.B.4. FLUORATION DE L'OXYDE ET DEGRADATION DE LA MATRICE SACRIFICIELLE**

La conversion complète des NPs de NiO en NPs de NiF<sub>2</sub> est assurée sous flux de fluor moléculaire à 500°C. Le choix de cette température de fluoration élevée a été gouverné par deux raisons majeurs :

❖ Tout d'abord, de manière à obtenir une conversion complète de l'oxyde de nickel (+II) en fluorure de nickel (+II). La couche de fluorure formée en surface en début de réaction pouvant être couvrante, la réaction de fluoration peut être limitée par la diffusion des ions fluorures. L'élévation de la température favorise donc la réactivité i.e. la fluoration complète des particules. Des essais de fluoration de NPs d'oxyde de nickel ont été réalisés et sont présentés dans le chapitre suivant (section IV.B.)

❖ D'autre part, la destruction du support carboné. Le traitement thermique de déshydratation sous air a fortement altéré les supports carbonés, l'objectif est alors d'éliminer complètement le carbone par la formation de composés carbonés fluorés gazeux de type CF<sub>4</sub> ou C<sub>2</sub>F<sub>6</sub><sup>37</sup>, pour obtenir un matériau « homogène », composé uniquement de NPs de NiF<sub>2</sub>.

##### **III.B.4.1. Caractérisations structurales**

Les diffractogrammes X des échantillons NiF<sub>2</sub>, NiF<sub>2</sub>-SW, et NiF<sub>2</sub>-MW sont présentés en haut de la Figure 9, l'ensemble des pics de diffraction peut être attribué à la structure rutile du fluorure de nickel de groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mnm, en bon accord avec la fiche ICSD # 073727. La largeur à mi-hauteur des pics diffère pour chaque échantillon, et la taille moyenne des cristallites a été déterminée par la formule de Debye-Scherrer sur les pics de diffraction (110), (011), et (121). Une large distribution de taille, fonction du support carboné initial, est observée : NiF<sub>2</sub>-SW~18 nm, NiF<sub>2</sub>-MW~53 nm et NiF<sub>2</sub>~63 nm. La signature de la phase cristalline de NiO n'est pas observée bien qu'un fond de diffusion soit présent sur l'ensemble des diffractogrammes.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

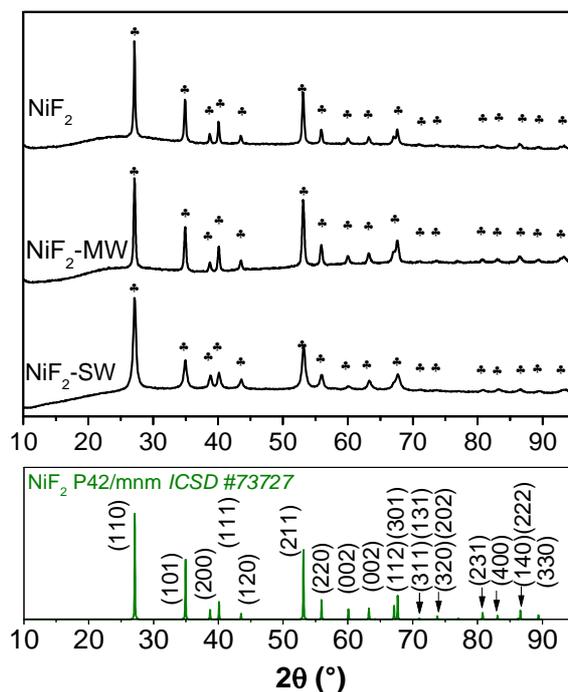


Figure 9 : **Haut** : Diffractogrammes X des échantillons NiF<sub>2</sub>-SW, NiF<sub>2</sub>-MW, NiF<sub>2</sub> respectivement. Les pics de diffractions de la structure cristalline de NiF<sub>2</sub> (\*) sont indiquées. **Bas** : L'ensemble des pics de NiF<sub>2</sub> est attribué dans le groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mnm (ICSD # 073727).

#### III.B.4.2. Caractérisations morphologiques

La morphologie des NPs de NiF<sub>2</sub> préparées avec les différents types de supports carbonés est présentée en Figure 10. Quel que soit le type de CNT utilisé initialement, les particules présentent une forme irrégulière, sans trace de carbone résiduel, et sont parfois agglomérées. La taille moyenne des particules, estimée à partir des clichés MET, est de 18 nm et 34 nm pour l'échantillon NiF<sub>2</sub>-SW et NiF<sub>2</sub>-MW respectivement, ce qui est en accord avec la tendance observée pour la taille des domaines de cohérences des cristallites déterminée à partir de la DRX.

De plus, les spectres infrarouges réalisés sur les différents échantillons de NiF<sub>2</sub> (Figure 11) montrent clairement l'absence de bandes de vibration liées aux groupements hydroxyle (-OH) signifiant l'absence de la phase hydratée du fluorure de nickel, et l'inexistence de sites de substitution de type F/OH. De même, les spectres Raman (Figure 11) confirment l'absence de résidus carbonés après l'étape de fluoration, les bandes D et G caractéristique du réseau carboné ne sont pas observés.

Les calculs de tailles de cristallites selon l'équation de Debye-Scherrer, associés aux tailles de particules mesurées à l'aide des clichés de MET, mettent en évidence l'effet du support carboné sacrificiel utilisé dans ce procédé multi-étapes sur la taille ( $\emptyset$ ) de particules de fluorure de nickel

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

obtenues. Le classement de la taille moyenne des particules de fluorures de nickel est le suivant :  $\emptyset(\text{NiF}_2\text{-SW}) < \emptyset(\text{NiF}_2\text{-MW}) < \emptyset(\text{NiF}_2 \text{ seul})$ .

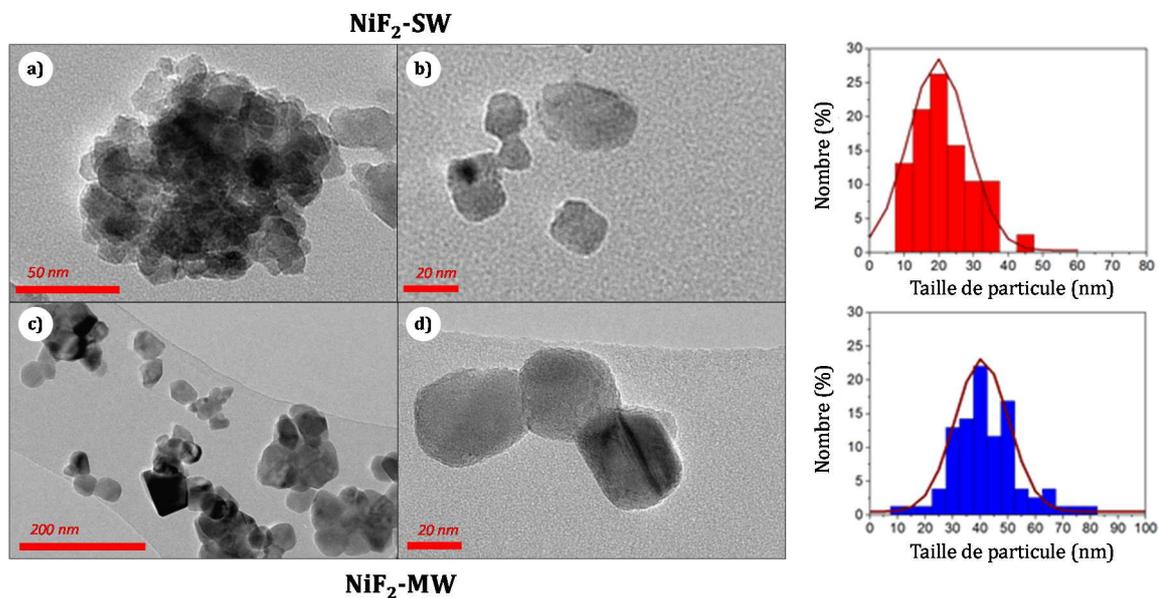


Figure 10 : **Gauche** : Images MET des échantillons  $\text{NiF}_2$ -SW (a,b), et  $\text{NiF}_2$ -MW (c,d) ; **Droite** : Histogrammes de tailles de particules observées par MET de  $\text{NiF}_2$ -SW (rouge) et  $\text{NiF}_2$ -MW (bleu)

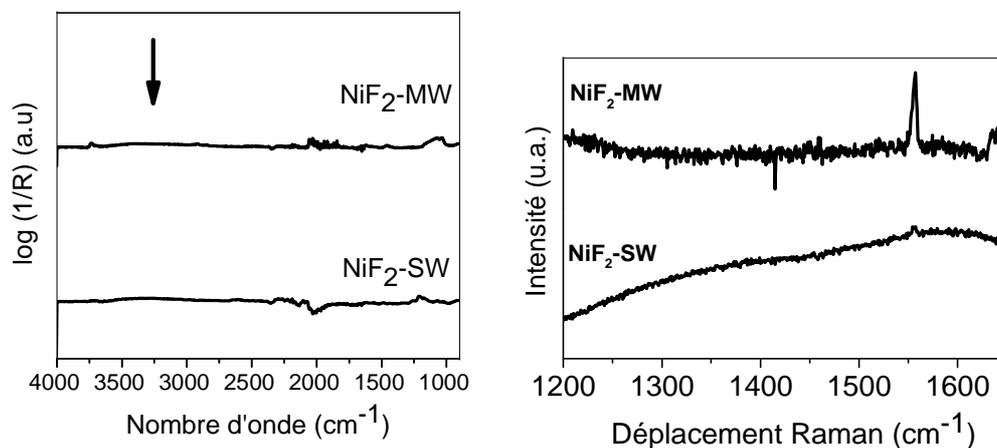


Figure 11 : **Gauche**) Spectres infrarouge des composés  $\text{NiF}_2$ -MW et  $\text{NiF}_2$ -SW ; et **Droite**) Spectres Raman des composés  $\text{NiF}_2$ -SW,  $\text{NiF}_2$ -MW.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

---

#### III.B.5. MECANISME

Les résultats des caractérisations sur les NPs obtenues mettent en évidence l'importance du choix du support carboné initial sur la taille finale des NPs. Le traitement acide initial des supports carbonés permet la fonctionnalisation de leur surface par des groupements oxygénés, qui agissent comme sites d'ancrage lors de la précipitation des  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Les SWCNT possèdent un rayon de courbure plus petit que celui des MWCNT, ils sont donc plus réactifs vis-à-vis du traitement acide. Cette réactivité accrue conduit à la formation d'un nombre de sites d'ancrage plus important et donc un recouvrement de leur surface par les NPs de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  plus important comparé au cas des MWCNT. En outre, le nombre important de sites d'ancrage à la surface des SWCNT conduit à la formation de NPs de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  de taille plus petite.

La conversion des NPs de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en  $\text{NiO}$ , à  $350^\circ\text{C}$  sous air, entraîne une modification importante des supports carbonés. D'après les résultats obtenus par MET et par analyse thermogravimétrique, le traitement provoque la décomposition des supports carbonés et notamment l'ouverture des MWCNT. Les SWCNT sont complètement dégradés, tandis que les MWCNT sont ouverts, conduisant à la formation de nano-rubans graphéniques. L'importante décomposition des réseaux carbonés sous air à  $350^\circ\text{C}$ , peut être attribuée au traitement acide. La décomposition thermique des CNT oxydés se produisant à plus basse température que celle des CNT bruts, la stabilité thermique diminuant avec l'augmentation du taux de fonctionnalisation<sup>39</sup>. Finalement, les résidus carbonés sont complètement éliminés lors de l'étape de fluoration, aucune preuve de couche de carbone en surface des NPs de fluorure de nickel n'est observée par MET, et les signaux des bandes D et G disparaissent complètement sur les spectres Raman. La taille et l'organisation des NPs sont également fortement influencées par les différentes étapes du procédé de synthèse. Lors du traitement sous air à  $350^\circ\text{C}$ , les images MET révèlent l'agrégation sévère des NPs d'oxyde de nickel, mais les diffractogrammes X indiquent que ces agrégats sont composés de domaines cristallins de petites tailles. De manière générale, l'assemblage de NPs formées sur une surface est difficile, le support limitant la diffusion des particules. Dans le cas de l'échantillon NiO-SW, une très faible proportion de NPs est observée à la surface de fagots de SWCNT. La faible température ( $350^\circ\text{C}$ ) n'induit pas de changement important sur la taille des cristallites. De même, pour les MWCNT, les NPs, qui ne sont pas en contact direct avec la surface carbonée des CNT, ont tendance à s'agréger, mais la plupart sont dispersées individuellement à la surface du support carboné, qui n'est pas éliminé lors du traitement thermique. Lors de l'étape de fluoration, à  $500^\circ\text{C}$ , les matrices carbonées sont complètement supprimées, et les NPs peuvent s'assembler et croître grâce à la température. Ainsi une augmentation globale de la taille des particules et des domaines

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

crystallins est observée. La croissance est indépendante du support initialement utilisé. Ainsi l'ordre de grandeur des particules obtenue à l'étape de précipitation est conservé. Les particules d'hydroxyde à la surface des MWCNT ayant une taille initiale plus importante que celle des SWCNT, en raison du rayon de courbure plus grand, les particules de NiF<sub>2</sub>-MW sont significativement plus grandes que celle de NiF<sub>2</sub>-SW.

#### III.C. VOIE FLUORATION EN SOLUTION PUIS DESHYDRATATION

Pour cette seconde voie de synthèse, le fluorure de nickel a été obtenu directement à la surface des CNT, par précipitation en solution de la forme hydratée (i.e. NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O), et l'utilisation de fluorure d'ammonium comme source d'ions fluorures. Le fluorure a été formé initialement, dans l'intention de supprimer l'étape de fluoration sous flux de fluor moléculaire à haute température et ainsi conserver le support carboné. La solubilité du fluorure de nickel en solution aqueuse (4,7 g.cm<sup>-3</sup><sup>40</sup>) étant largement supérieure à celle de l'hydroxyde de nickel (insoluble dans l'eau<sup>40</sup>), les volumes de solution ont été adaptés en conséquence. En outre, l'absence d'intermédiaires réactionnels de type oxyde, ou hydroxyde, permet d'envisager un abaissement des températures de réactivité pour la formation du fluorure de nickel anhydre et de songer au possible maintien du réseau carboné. Pour mener à bien la déshydratation du fluorure de nickel tétrahydraté, deux traitements à basse température ont été imaginés : par déshydratation sous vide primaire dynamique, ou bien par déshydratation sous flux de fluor moléculaire.

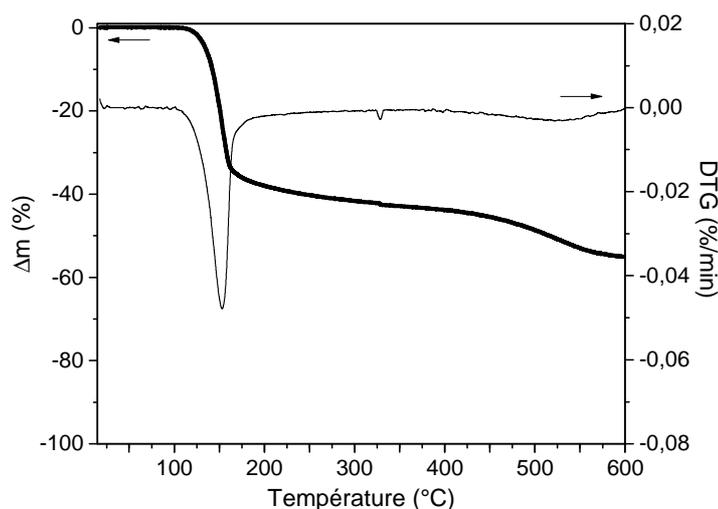


Figure 12 : Analyse thermogravimétrique sous air pour une vitesse de montée en température de 2°C/min du composé NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

#### III.C.1. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE

❖ **Etape 1 :** Les CNT oxydés sont mis en suspension (1 ml) avec 727,0 mg de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,5 M) sous agitation magnétique pendant une demi-heure. Puis 1,5 ml de solution aqueuse de fluorure d'ammonium (4,2 M) sont ajoutés. Le produit est isolé par filtration sous vide, avec une membrane en polytétrafluoroéthylène (PTFE), de porosité 0,2  $\mu\text{m}$ , et lavé plusieurs fois à l'éthanol pour éliminer les sous-produits de la réaction. Le produit est ensuite séché sous air à 50°C. L'équation de réaction est la suivante :



Les produits de réactions sont nommés  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW et  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -SW lors de l'utilisation de nanotubes oxydés multi- et monoparois respectivement comme supports de greffage des nanoparticules de fluorure de nickel.

❖ **Etape 2 :** Les matériaux  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -CNT sont déshydratés lors d'un traitement thermique. La température de déshydratation est fixée à 175°C à partir de l'analyse thermogravimétrique sous air (Figure 12) du composé  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . En effet, une perte d'eau vers 151,9°C se produit, suivie de la transformation du fluorure de nickel en oxyde de nickel à 524,7°C.

Deux atmosphères de déshydratation sont appliquées à titre comparatif :

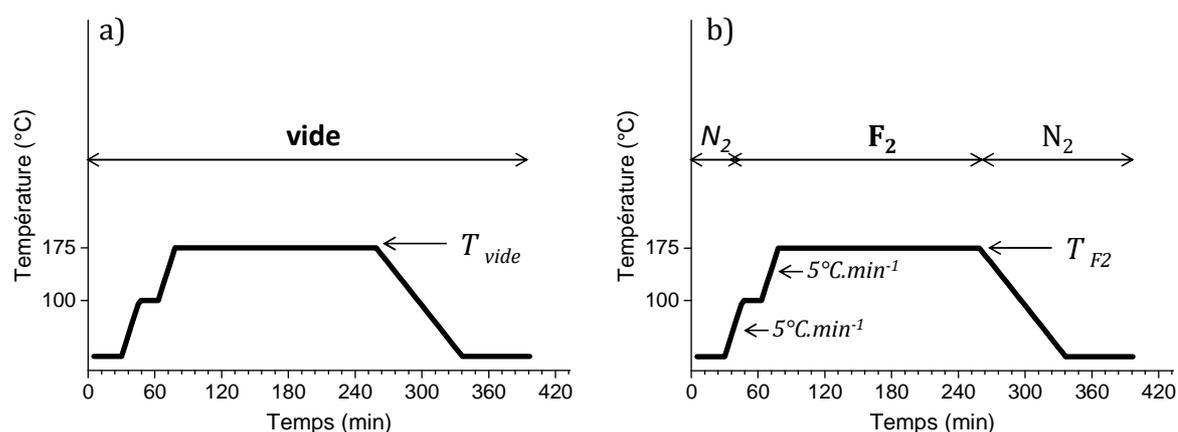


Figure 13 : Schématisation des programmes de température appliqués pour la déshydratation sous vide a), et sous fluor moléculaire b).

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

❖ sous vide primaire dynamique à 175°C ( $T_{\text{vide}}$ ) pendant trois heures. Pour éviter une vitesse d'élévation de la température trop rapide, un plateau isotherme à 100°C de 15 min est appliqué. Après traitement, les produits sont nommés **NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O-CNT-vide**.

❖ sous flux dynamique de fluor moléculaire à 175°C ( $T_{F_2}$ ) pendant trois heures : un balayage sous flux d'azote (100ml.min<sup>-1</sup>) à température ambiante est appliqué pendant 30 min pour éliminer les traces d'oxygène, et lors de la montée en température à 100°C, un plateau isotherme de 15 min est effectué avec l'introduction d'un flux de fluor moléculaire de 40 ml.min<sup>-1</sup> en remplacement du flux d'azote. Les produits qui ont subi ce type de déshydratation sont nommés **NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O-CNT-F<sub>2</sub>**.

La température de 175°C permet donc de réaliser la déshydratation complète du fluorure de nickel tétrahydraté sans fluoration et sans altération des CNT.

L'équation de déshydratation peut être écrite comme suit :



Pour comparaison, la même procédure a été appliquée sans support carboné. L'ensemble des échantillons synthétisés sont répertoriés dans le *Tableau 2*.

*Tableau 2: Récapitulatif et noms des échantillons préparés selon les étapes de précipitation et de déshydratation sous vide et sous fluor moléculaire ( $F_2$ ).*

Support carboné	Etape 1		Etape 2		
	Précipitation NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Déshydratation sous vide	T <sub>vide</sub> (°C)	Déshydratation sous F <sub>2</sub>	T <sub>F<sub>2</sub></sub> (°C)
SWCNT	NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O-SW	NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O-SW-vide	175	NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O-SW-F <sub>2</sub>	175
MWCNT	NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O-MW	NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O-MW-vide	175	NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O-MW-F <sub>2</sub>	175
/	NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	/	/	/	/

#### III.C.2. FORMATION DE NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O EN SOLUTION

Pour la compréhension du mécanisme de précipitation de la phase NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, et l'étude de l'influence de la proportion molaire des ions fluorures vis-à-vis des ions nickel ( $R = F^-/Ni^{2+}$ ) sur la morphologie des cristallites, des essais ont été réalisés par modulation de ce rapport avec des valeurs de R égale à 1,5, 2,0, 2,5, et 3,0. Les échantillons sont répertoriés dans le *Tableau 3*, et

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

nommés dans la suite du chapitre NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O-R. L'absence d'indication sur le ratio employé est toujours relative à un ratio R=2,5.

*Tableau 3 : Récapitulatif et noms des échantillons préparés par précipitation en absence de carbone, et avec variation du rapport molaire  $R=F^-/Ni^{2+}$*

<b>Etape 1</b>			
<b>Précipitation NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O</b>	$n_{Ni^{2+}}$ (mmol)	$n_{F^-}$ (mmol)	<b>R</b>
NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O-1,5	2,50	3,73	1,5
NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O-2,0	2,50	5,01	2,0
NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O-2,5	2,50	6,27	2,5
NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O-3,0	2,50	7,49	3,0

L'optimisation de la quantité de support carboné, nécessaire pour induire une hiérarchisation particulière des feuillet de fluorure de nickel tétrahydraté, a également été étudiée, par variation du ratio molaire  $S = Ni^{2+}/C$ . Les composés sont nommé NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O-MW-X:Y avec X la fraction massique du fluorure de nickel et Y la fraction massique du carbone oxydé.

#### III.C.2.1. Influence du ratio $[Ni^{2+}] : [F^-]$

Les diffractogrammes X des échantillons synthétisés sans support carboné sont présentés en Figure 14. Quel que soit le ratio  $Ni^{2+}/F^-$  utilisé, les diffractogrammes X présentent l'ensemble des pics de diffraction de la structure cristalline du fluorure de nickel tétrahydraté. Une inversion d'intensité relative entre les pics (040) et (211) est observée, pouvant être le résultat d'une orientation préférentielle des cristaux lors de l'analyse ou bien d'une croissance préférentielle selon une direction dans un milieu fortement concentré.

Dans l'ensemble des cas, la taille des domaines de cohérence des cristallites a été estimée par l'équation de Debye-Scherrer sur les pics de diffractions des plans (001), (111), et (200). On obtient alors les tailles suivantes selon ces plans respectifs : 41 , 27 , 38 nm pour NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O-1,5; 47, 76 , 55 nm pour NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O-2,0 ; 47, 60, 57 nm pour NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O-2,5 et 41 ; 54 ; 50 nm pour NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O-3,0. Les cristallites présentent une anisotropie selon le ratio  $Ni^{2+}/F^-$ .

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

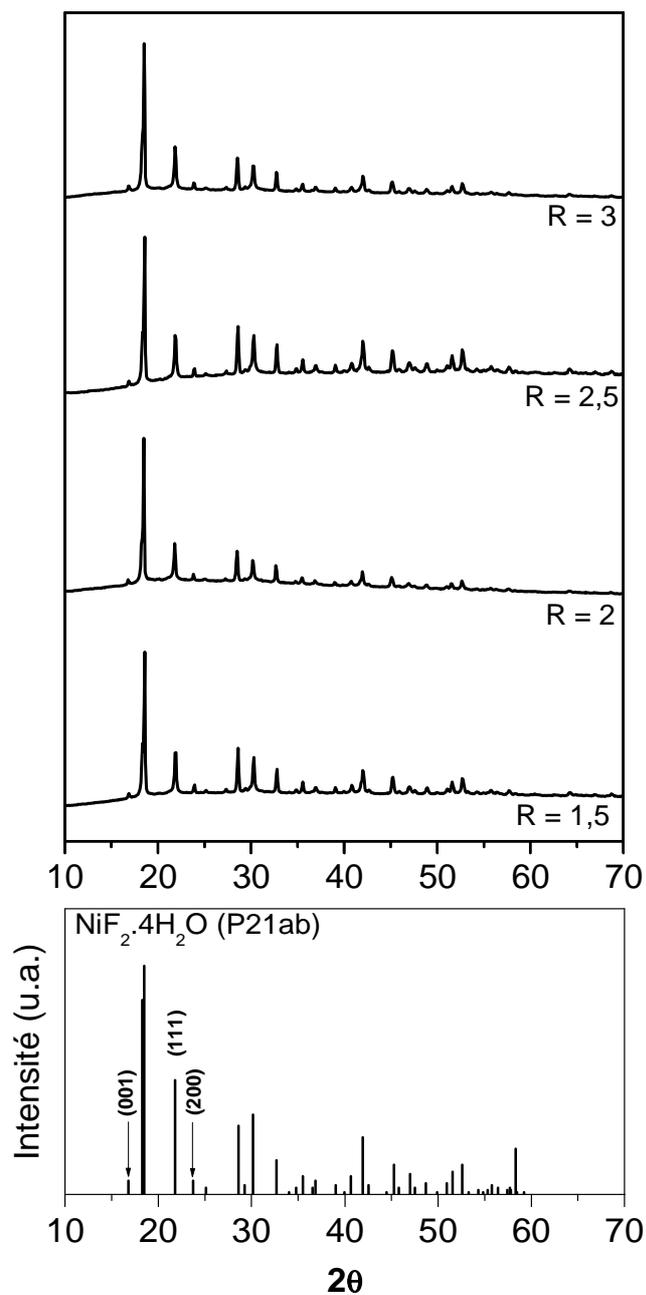


Figure 14 : **Haut** : Diffractogrammes X des échantillons  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  synthétisés pour des ratios  $\text{Ni}^{2+}/\text{F}^-$  égaux à 1,5, 2, 2,5 et 3,0. **Bas** : Pics de diffractions de la structure  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  de groupe d'espace P21ab

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

L'observation de la morphologie des différents échantillons a été réalisée par microscopie électronique à balayage (Figure 15). Quel que soit le ratio  $\text{Ni}^{2+}/\text{F}^-$  utilisé lors de la synthèse, les matériaux sont composés de feuillets agrégés de façon aléatoire.

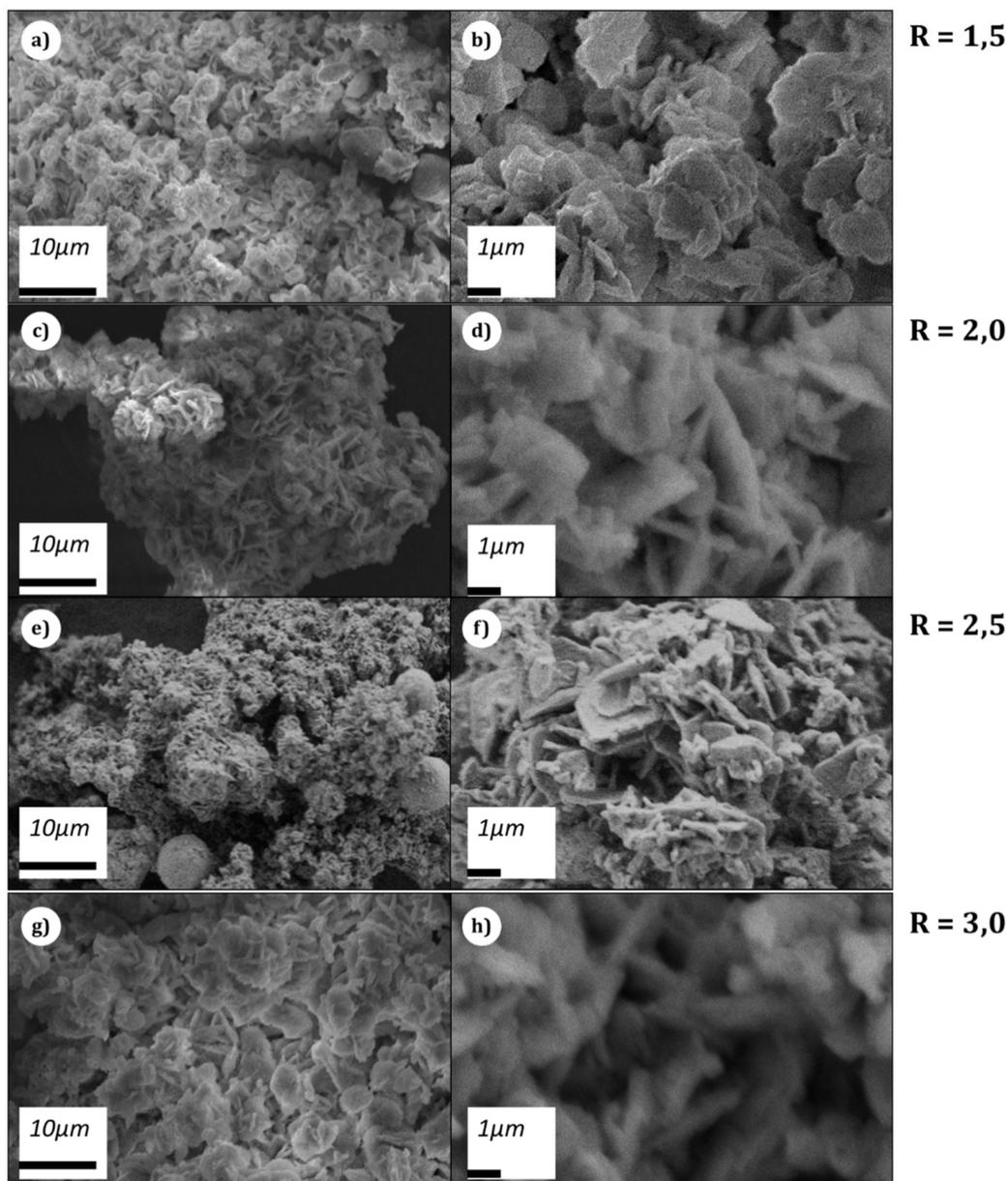


Figure 15: Clichés de microscopie électronique à balayage des composés  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  synthétisés pour des ratios  $R$  égaux à 1,5 (a, b), 2 (c, d), 2,5 (e, f), et 3 (g, h)

Ainsi le ratio  $\text{Ni}^{2+}/\text{F}^-$  n'influence pas de façon importante la morphologie des cristallites de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Pour la suite de l'étude, ce ratio a été fixé à la valeur de 2,5 de manière à être en présence d'un léger excès d'ions nickel (+II), pour favoriser l'interaction Ni-F et éviter la fluoration du carbone.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

#### III.C.2.2. Formation de NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O à la surface de matrices carbonées

##### III.C.2.2.1. Influence du ratio Ni<sup>2+</sup> : C

Les fractions massiques sont calculées en considérant que l'ensemble des ions nickel (II) présents en solution sera précipité sous forme de fluorure de nickel tetrahydraté, puis totalement déshydraté en fluorure de nickel anhydre. De plus, la masse initiale de MWCNT oxydés introduite est considérée comme constante et uniquement composée de carbone pour le calcul de masse molaire. Ainsi, ici, il s'agit de pourcentages théoriques initiaux, ne correspondant pas forcément au produit obtenu en fin de synthèse, les rendements de précipitation, de déshydratation ne pouvant être estimés correctement sans analyses chimiques.

*Tableau 4 : Récapitulatif et noms des échantillons préparés par précipitation en présence de MWCNT, avec variation du rapport molaire  $S=Ni^{2+}/C$  calculé à partir du nombre de moles d'ions nickel présent en solution ( $n_{Ni^{2+}}$ ) et du nombre de moles de carbone ( $n_C$ ). Les pourcentages massiques théoriques de fluorure de nickel (%mNiF<sub>2</sub>) et de carbone (%C) sont reportés*

Etape 1								
Support carboné	Précipitation NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	$n_{Ni^{2+}}$ (mmol)	$n_C$ (mmol)	S	%mNiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	%mC	%mNiF <sub>2</sub>	%mC
MWCNT	NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O-MW 50 :50	2,5	20,1	0,12	63,6	36,4	50,1	49,9
MWCNT	NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O-MW 75 :25	2,5	6,1	0,41	85,2	14,8	76,7	23,3
MWCNT	NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O-MW 90 :10	2,5	2,2	1,12	94,0	6,0	90,0	10,0

Des essais de dosage sur la quantité d'ions nickel présent dans les échantillons ont été réalisés par la méthode de dosage colorimétrique avec l'utilisation de l'EDTA comme indicateur coloré, mais ce sont révélés infructueux en raison de problème de solubilité du fluorure de nickel. La technique de dosage par absorption atomique a également été mise en place, la taille nanométrique des matériaux n'a pas permis d'obtenir des résultats exploitables (absence de coloration verte due aux ions Ni<sup>2+</sup>).

Les diffractogrammes X des matériaux synthétisés avec différentes proportions de MWCNT sont présentés en Figure 16. Tous les pics recensés sont ceux de la structure cristalline NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O,

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

excepté ceux situés à  $26^{\circ}$  et  $42^{\circ}$  en  $2\theta$  relatifs à la structure hexagonale du graphite (plans (002) et (100) respectivement). L'échantillon  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW-50 :50 contient une impureté qui pour l'heure n'a pas été identifiée. Les pics de diffraction liés à la structure  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  restent inchangés avant et après incorporation des CNT, signe d'absence de changement majeur dans la structure cristalline. La taille des cristallites calculée à partir de la formule de Debye-Scherrer sur les pics de diffractions des plans (001), (111), et (200) est la suivante : 10 ; 40 ; 55 ; 395 nm pour  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW-90 ; 33 ; 36 ; 158 nm pour  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW-75:25. Pour l'échantillon  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW-50:50, la présence d'une impureté ne permet pas le calcul des tailles des domaines de cohérence. Ainsi la précipitation de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  conduit à la formation de cristallites de fluorures de nickel de morphologie anisotrope. L'anisotropie des feuillets de nickel est accentuée en présence de MWCNT, et semble augmenter avec la proportion de MWCNT lors de la synthèse.

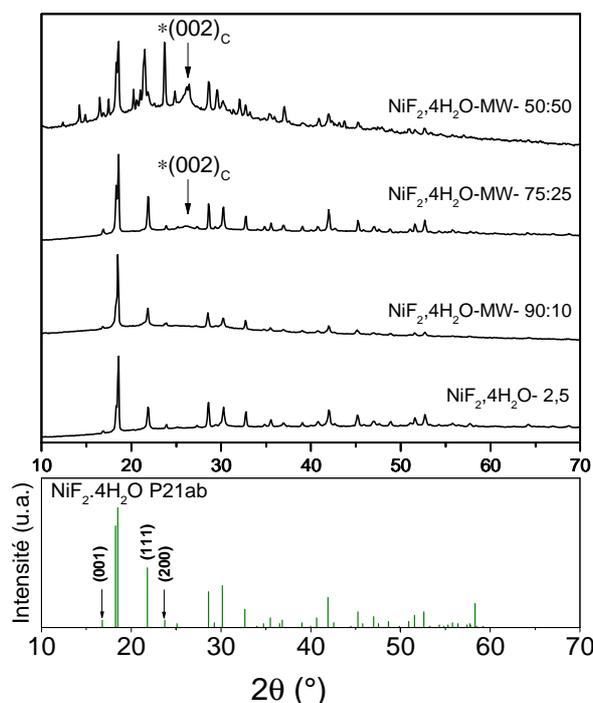


Figure 16 : **Haut** : Diffractogrammes X des échantillons  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -2,5,  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW-90 :10,  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW-75 :25 et  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW-50 :50. **Bas** : Pics de diffraction de la structure  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  de structure orthorhombique et de groupe d'espace P21ab

Les clichés de microscopie électronique à balayage des matériaux  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW-X :X préparés avec différents rapports  $\text{Ni}^{2+} : \text{C}$  sont présentés en Figure 17. La morphologie des particules de fluorures de nickel tétrahydraté est fortement modifiée avec la proportion de carbone. Le ratio 90 :10 ne semble pas avoir d'impact sur la croissance des particules de fluorure de nickel tétrahydraté sans carbone, les feuillets sont isolés ou agglomérés entre eux de façon aléatoire

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFUORURES DE NICKEL

comme dans le cas de l'échantillon  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sans CNT (Figure 14). La proportion de CNT n'est donc pas suffisante pour induire un effet significatif sur la croissance des particules. L'augmentation de la quantité de carbone à un ratio 75 :25 permet la création d'une morphologie particulière, les feuillets de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sont entremêlés avec les MWCNT pour former des sphères de l'ordre du micromètre. Pour un ratio 50 :50, les feuillets de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ne sont plus observés, le matériau est plus compact, la morphologie ne peut être discernée. La forte proportion de CNT semble créer un maillage important en solution, inhibant la mise en place d'une morphologie de type fleur.

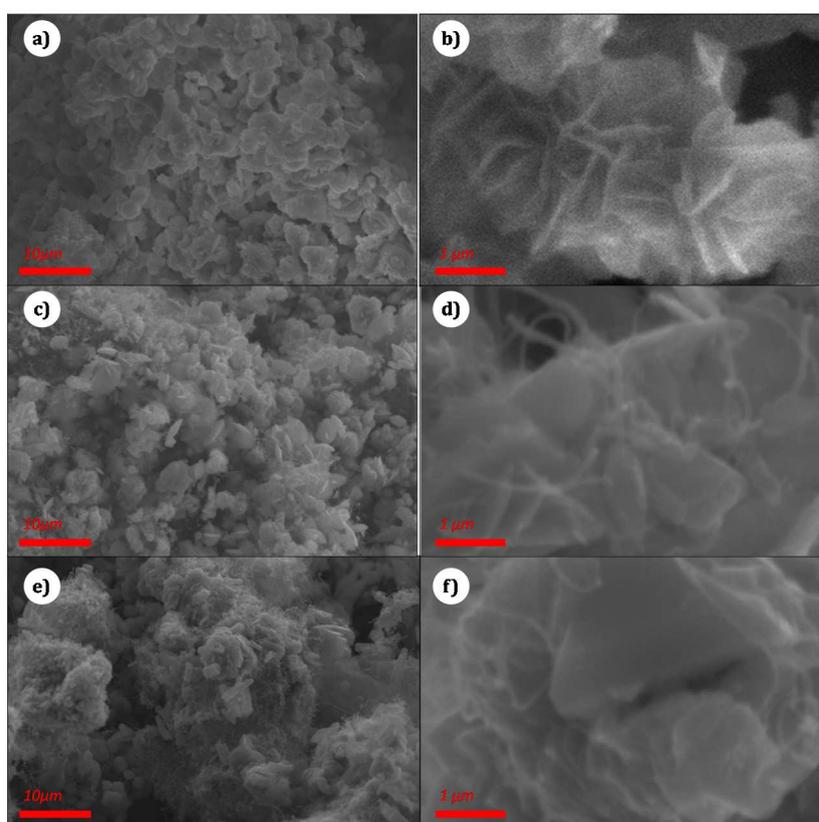


Figure 17 : Clichés de MEB des composés  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  synthétisés en présence de MWCNT (a, b) 90 :10, (c, d) 75 :25, (e,f) 50 :50

Ainsi, la variation de la proportion du support carboné lors de la précipitation ne provoque pas de changement morphologique majeur du fluorure de nickel tétrahydraté. En revanche, la densité du réseau carboné présent en solution influence la morphologie, et l'assemblage du fluorure de nickel tétrahydraté. Le ratio 75 :25 se révèle être celui générant le plus de singularités au niveau de la nanostructuration et sera choisi pour la suite de l'étude.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

#### III.C.2.2.1. Influence de la nature de la matrice carbonée

Alternativement aux MWCNT, des SWCNT ont été utilisés comme supports de greffage de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pour un ratio 75 :25. Les diffractogrammes X, présentés en Figure 18, révèlent la similitude entre les pics de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -CNT ; les pics de diffractions relatifs à la structure cristalline du fluorure sont fins et intenses traduisant une bonne cristallinité. La détermination de la taille moyenne des cristallites à l'aide de la formule de Debye-Scherrer sur les pics de diffractions des plans (001), (111), et (200) conduit aux valeurs suivantes : 33 ; 36 ; 157nm pour  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW et 45 ; 8 ; 29 nm pour  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -SW. Cela est en accord avec les résultats observés pour la précipitation à l'aide de l'hydroxyde de sodium, le fort taux de fonctionnalisation des SWCNT conduit à la formation de plus nombreuses particules, de tailles plus petites, que dans le cas des MWCNT. De surcroit, les MWCNT induisent l'obtention de cristaux dont l'anisotropie est nettement plus marquée que lors de l'utilisation de SWCNT. Les pics positionnés à  $26^\circ$  (002) et  $42^\circ$  (100) en  $2\theta$  sont relatifs à la structure hexagonale du graphite des MWCNT. L'échantillon  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -SW présente un fond de diffusion nettement plus important que celui observé pour les deux autres échantillons, en raison de la faible taille des domaines de cohérences des cristallites.

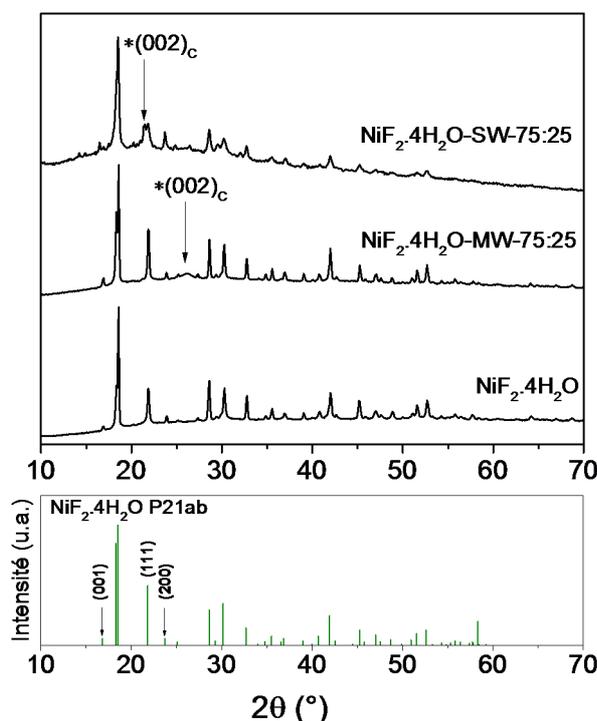


Figure 18 : Diffractogrammes X des échantillons  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW-75 :25 et  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -SW-75 :25. Les pics de diffractions liés aux supports carbonés (\*) sont indiqués.

Les caractéristiques structurales des matériaux  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -SW -75 :25 et  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW-75 :25 ont été étudiées par spectroscopie Raman et sont présentées en Figure 19. Trois pics à

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

1364  $\text{cm}^{-1}$  (bande D), 1597  $\text{cm}^{-1}$  (bande G-), et 1609  $\text{cm}^{-1}$  (bande G+) sont observés pour l'échantillon SWCNT après oxydation et pour  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -SW-75 :25. Le rapport d'intensité des bandes D sur la bande G ( $I_D/I_G$ ) pour le matériau  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -SW-75 :25 est de 0,16 soit inférieure à celui des SWCNT oxydé (0,24). La diminution de l'intensité relative de la bande D est supposée comme due à l'élimination du carbone désorganisé présent dans l'échantillon SWCNT par un mécanisme de fluoration en solution. Pour les MWCNT oxydés, deux pics seulement sont observés à 1358  $\text{cm}^{-1}$  (bande D) et 1588  $\text{cm}^{-1}$  (bande G). Après précipitation, les bandes de vibrations de l'échantillon  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW-75 :25 sont décalées vers les plus faibles nombres d'ondes 1356 et 1584  $\text{cm}^{-1}$  pour les bande D et G respectivement. Contrairement au SWCNT, le lot de MWCNT contient peu de carbone désorganisé initialement, ainsi le rapport d'intensité  $I_D/I_G$  reste stable.

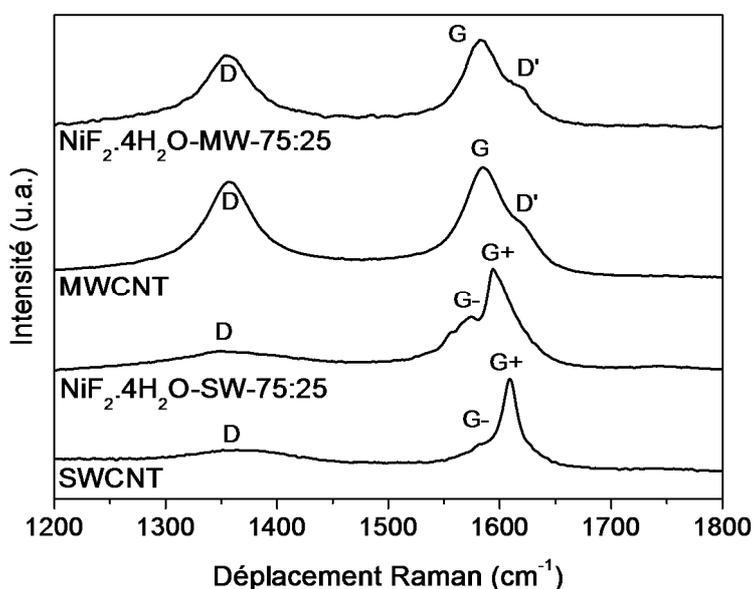


Figure 19 : Spectres Raman des échantillons SWCNT,  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -SW-75 :25, MWCNT,  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW-75 :25.

Les images obtenues par microscopies électroniques à balayage et à transmission des échantillons  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW-75 :25 et  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -SW-75 :25 sont présentées en Figure 20. Les particules de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ont une forme de fleur contenant des microsphères d'environ 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. Chaque microsphère est composée de dizaines de nano-feuillets groupés d'épaisseur 200 nm (Figure 20 a, c, d, e). Les agglomérats de microsphères présentent une distribution de tailles différentes. Le matériau  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW-75 :25 est également composé de microsphères de diamètres 1  $\mu\text{m}$ , de taille homogène, dont les parois sont mieux définies, moins agrégées et composées de nano-feuillets d'épaisseurs plus faible (environ 100 nm) que dans  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  seul. Les nanotubes de carbone sont également observés (Figure 20 d, e, n, o). Les CNT

### **III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL**

---

sont entièrement intégrés dans les microsphères de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Figure 20 m), certains tubes semblent traversants. Dans le cas des structures  $\text{NiF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -SW, la morphologie est quelque peu différente, les sphères sont plus petites, inférieures en diamètre au micron, agrégées entre elles, et les CNT ne sont pas clairement identifiables par microscopie électronique à balayage. Les feuillets de fluorures de nickel hydratés sont plus épais, agrégés entre eux de manière très compacte (Figure 20 f,h). Par microscopie électronique à transmission, les structures sont constituées par l'assemblage de nano-feuillets et de fagots de SWCNT (Figure 20 i). Les nanotubes monoparois sont moins bien répartis que pour les MWCNT dans la structure, et les SWCNT n'émergent pas forcément à la surface du composite. Par ailleurs, de petites nanoparticules isolées sont accrochées en surface des fagots de SWCNT, ce qui témoigne là encore de l'existence d'un mécanisme de nucléation/croissance de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en surface des CNT.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

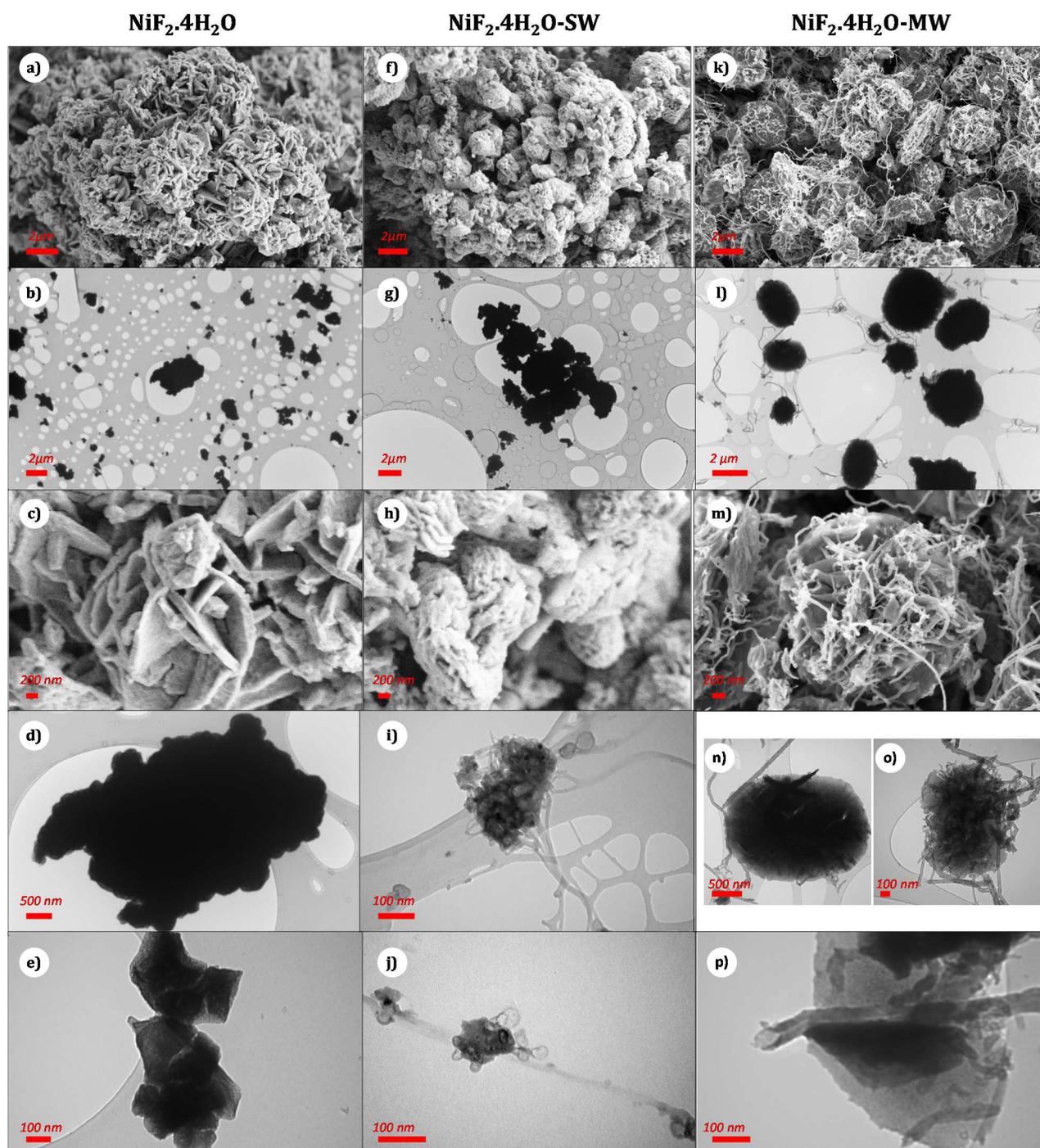


Figure 20: Images obtenues par microscopie électronique à balayage (a, c, f, h, k, m) et à transmission (b, d, e, g, i, j, l, n, o, p) des composés  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (a-e),  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-SW-75 :25}$  (f-j) et  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-MW-75 :25}$  (k-p)

### **III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL**

---

#### **III.C.3. DESHYDRATATION DE $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ A LA SURFACE DES MATRICES CARBONEES**

##### **III.C.3.1. Caractérisations structurales et morphologiques**

Les structures hybrides  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -CNT formées précédemment ont subi un post-traitement dans le but d'obtenir le fluorure de nickel déshydraté par deux voies distinctes : un traitement sous vide dynamique primaire à 175°C pendant une nuit ou bien sous flux de fluor moléculaire à 175°C pendant 1h. Les échantillons seront notés respectivement  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -CNT-vide ou  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -CNT- $\text{F}_2$ .

La Figure 21 rapporte les diffractogrammes X des matériaux hybrides à base de SWCNT (Figure 21a) et de MWCNT (Figure 21b) avant traitement de déshydratation, et après traitement de déshydratation. La déshydratation des matériaux sous  $\text{F}_2$ , ou sous vide cause l'amorphisation de la structure des composés synthétisés quel que soit le type de CNT utilisé. Le retrait de l'eau induit l'effondrement des grains, et la reconstruction des ions  $\text{F}^-$  autour des ions  $\text{Ni}^{2+}$  n'est pas parfaite. Après traitement sous  $\text{F}_2$ , les diffractogrammes des composés  $\text{NiF}_2$ -SW- $\text{F}_2$  et  $\text{NiF}_2$ -MW- $\text{F}_2$  présentent des pics larges et peu intenses positionnés à 27°2, 35°0, 40°3, 53°1, 67°4 en 2 $\theta$  pour l'échantillon  $\text{NiF}_2$ -MW- $\text{F}_2$  et 27°1, 34°9, 40°2, 53°6 et 67°5 en 2 $\theta$  pour l'échantillon  $\text{NiF}_2$ -SW- $\text{F}_2$ , ce qui correspond respectivement aux plans de diffractions (110), (101), (111), (211), et à l'ensemble de plans [(031), (301), (112)] de la structure cristalline de  $\text{NiF}_2$  de groupe d'espace  $P4_2/mnm$  (ICSD #073727). Les pics des CNT attendus à 26°2 (002) et 42°6 (100) en 2 $\theta$  pour les CNT sont difficilement identifiables. Les matériaux  $\text{NiF}_2$ -SW-vide et  $\text{NiF}_2$ -MW-vide ne présentent pas de pics de diffraction liés à la structure cristalline du fluorure de nickel hydraté ou déshydraté, un fond de diffusion important est en revanche observé, signe d'une structure peu organisée, ou avec une longueur de cohérence très faible.

Le réseau carboné est cette fois-ci observé pour l'échantillon  $\text{NiF}_2$ -MW-vide, avec la présence du pic de diffraction principal du réseau graphénique à 26°2 en 2 $\theta$ .

Les deux traitements thermiques à 175°C, engendre donc la destruction de la structure cristalline des feuillets de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  par évaporation des molécules d'eau structurelles. La déshydratation en présence de fluor moléculaire permet de favoriser la croissance cristalline de la phase nouvellement formée : le fluorure de nickel anhydre.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

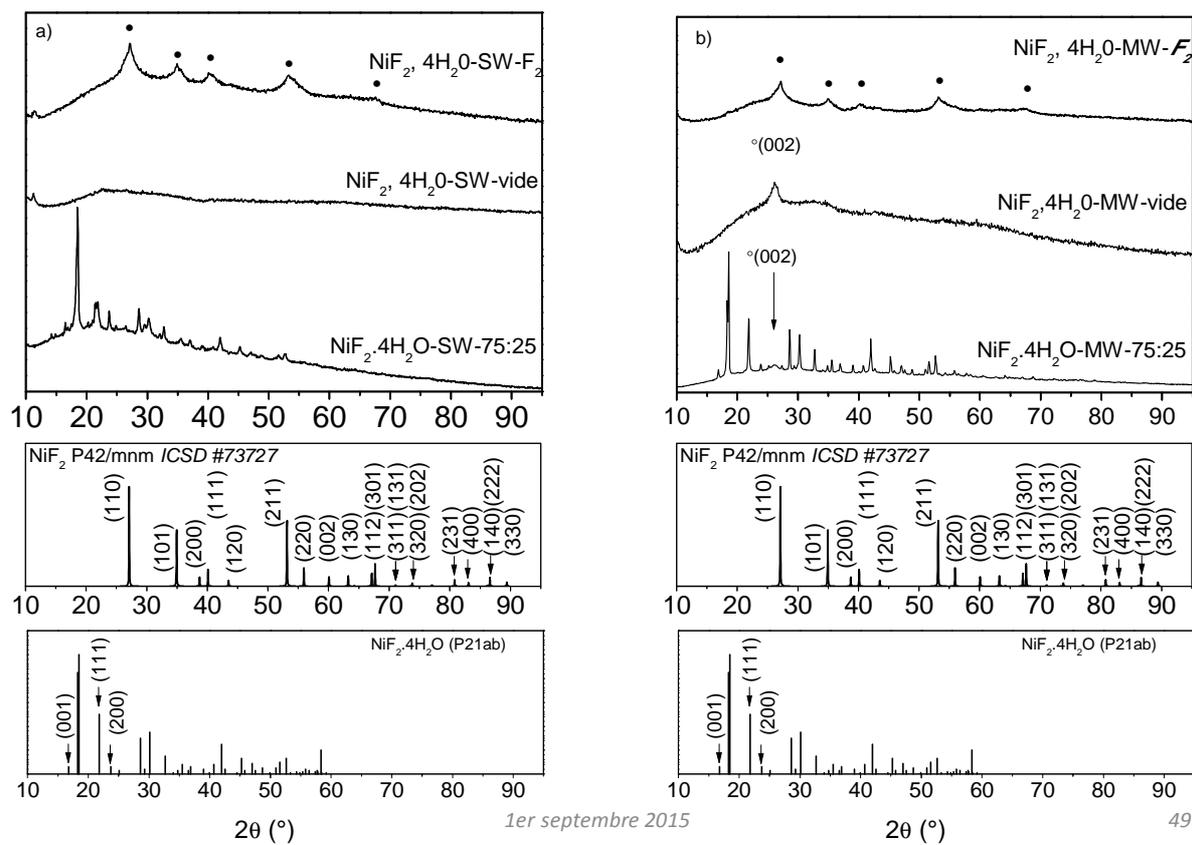


Figure 21 : Diffractogrammes X des composés avant et après déshydratation sous vide dynamique et sous flux de fluor moléculaire des matériaux hiérarchisés à base de SWCNT a) et de MWCNT b). Les pics de diffractions de réseau carboné sont indiqués par  $^{\circ}(002)$  de même que ceux de la structure  $NiF_2$  par •

Pour mieux identifier le maintien ou non de carbone, la spectroscopie Raman a été mise en œuvre (Figure 22). L'ensemble des composés avant et après déshydratation présentent les bandes de vibrations caractéristiques du réseau carboné. Pour les composés à base de MWCNT, les bandes D, G et D' positionnées à 1355, 1584 et 1620  $cm^{-1}$  sont présentes avant et après déshydratation. Pour les SWCNT, les bandes D, G-, et G+ positionnées à 1360, 1563, et 1599  $cm^{-1}$  pour l'échantillon  $NiF_2 \cdot 4H_2O$ -SW, sont également présentes pour l'échantillon  $NiF_2$ -SW-vide. Après déshydratation sous  $F_2$ , la distinction entre la bande G- et G+ en revanche n'est plus observée et les bandes D et G sont décalées à 1348 et 1593  $cm^{-1}$  respectivement. Ainsi le maintien du réseau carboné après traitement sous vide et sous fluor est validé pour les MWCNT et les SWCNT.

Par ailleurs la valeur du rapport  $I_D/I_G$  évolue de 0,83 pour  $NiF_2 \cdot 4H_2O$ -MW à 0,88 pour  $NiF_2 \cdot 4H_2O$ -MW-vide et 1,28 pour  $NiF_2 \cdot 4H_2O$ -MW- $F_2$ . L'augmentation significative du ratio pour  $NiF_2 \cdot 4H_2O$ -MW- $F_2$  indique l'incorporation de défauts, ou de liaisons covalentes dans le réseau carboné des MWCNT sous flux de fluor malgré la faible température appliquée. Pour les

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

architectures à base de SWCNT, le ratio  $I_D/I_G$  suit la même tendance passant de 0,16 à 0,34 pour  $NiF_2 \cdot 4H_2O$ -SW et  $NiF_2 \cdot 4H_2O$  -SW-*vide*, respectivement, et atteignant la valeur de 1,09 pour l'échantillon  $NiF_2 \cdot 4H_2O$  -SW- $F_2$ .

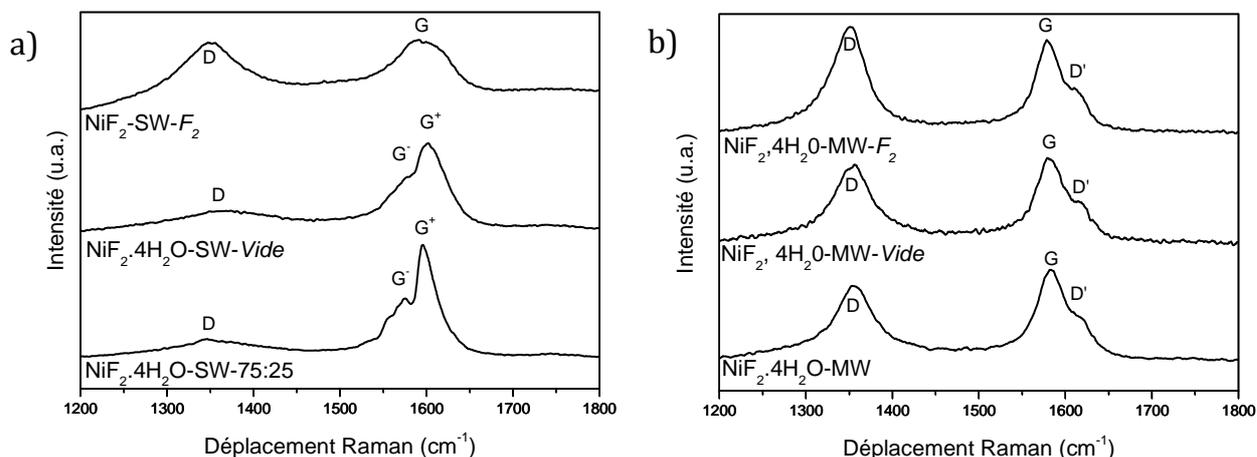


Figure 22 : Spectroscopie Raman avant et après déshydratation sous vide dynamique et sous flux de fluor moléculaire des composites à base de SWCNT a) et de MWCNT b).

L'étude des espèces chimiques présentes à la surface de MWCNT à l'issue des deux traitements de déshydratation a été effectuée sur les échantillons  $NiF_2 \cdot 4H_2O$ -MW-*Vide* et  $NiF_2 \cdot 4H_2O$ -MW- $F_2$  grâce à l'analyse XPS (spectroscopie de photoélectrons X). Les spectres sont présentés en Figure 23. Le spectre dans la région du carbone (Figure 23a) de l'échantillon  $NiF_2 \cdot 4H_2O$ -MW-*Vide* présente de nombreuses contributions (285eV, 286 eV et 289 eV) dont une majoritaire à 284eV attribuée aux carbones  $sp^2$  et  $sp^3$  non fonctionnalisés du réseau carboné des CNT. Les pics supplémentaires sont liés à une fonctionnalisation covalente des MWCNT, il peut s'agir en particulier des fonctions oxygénées initialement introduites dans les MWCNT lors de l'attaque acide (285eV et 286 eV). Le pic à 289 eV est attribué au carbone  $sp^2$  lié de manière covalente à un atome de fluor<sup>41-42</sup>. Le traitement thermique sous vide n'a donc pas complètement éliminé les fonctions oxygénées initiales et a induit la formation de quelques liaisons C-F. Les liaisons C-F sont estimées être égales à 0,5% (pourcentage atomique) dans l'échantillon  $NiF_2$ -MW-*vide*. Pour le composé  $NiF_2 \cdot 4H_2O$ -MW- $F_2$ , la zone 294-281 eV (Figure 23c) présentent aussi des contributions diverses, et d'intensité importante (286 eV et 287 eV) en plus de la contribution des carbones  $sp^2$  positionnée à 284 eV, ce qui indique une fonctionnalisation covalente plus importante des MWCNT. Le pic à 287 eV est attribué aux carbones  $sp^2$  ou  $sp^3$  non fonctionnalisés en position deux ou trois d'atome de fluor, on suppose donc la création de liaisons covalentes affaiblies C-F<sup>41</sup>, estimées à 1,8% (pourcentage atomique) dans l'échantillon  $NiF_2$ -MW- $F_2$ . Le traitement de déshydratation sous fluor moléculaire accentue donc la fonctionnalisation des MWCNT.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFUORURES DE NICKEL

Parallèlement, le spectre dans la région de la transition F1s des fluorures de métaux (Figure 23b) révèle une contribution majeure à 685 eV, c'est-à-dire du fluor quasiment uniquement lié au nickel correspondant avec la position attendue pour le fluorure de nickel (II)<sup>43</sup> pour l'échantillon NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O-MW-vide. Une petite contribution à 687 eV indique qu'un autre type de liaison, très minoritaire existe également, mais compatible avec une liaison C-F. Dans le cas du traitement sous fluor moléculaire (Figure 23d), trois contributions importantes à 686 eV, 684 eV, et 685 eV pour l'échantillon NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O-MW-F<sub>2</sub> sont présentes. Ces multiples contributions sont en accord avec plusieurs environnements et types de liaisons pour le fluor qui n'est donc pas uniquement lié au Ni (position du pic de NiF<sub>2</sub> attendue à ~685 eV).

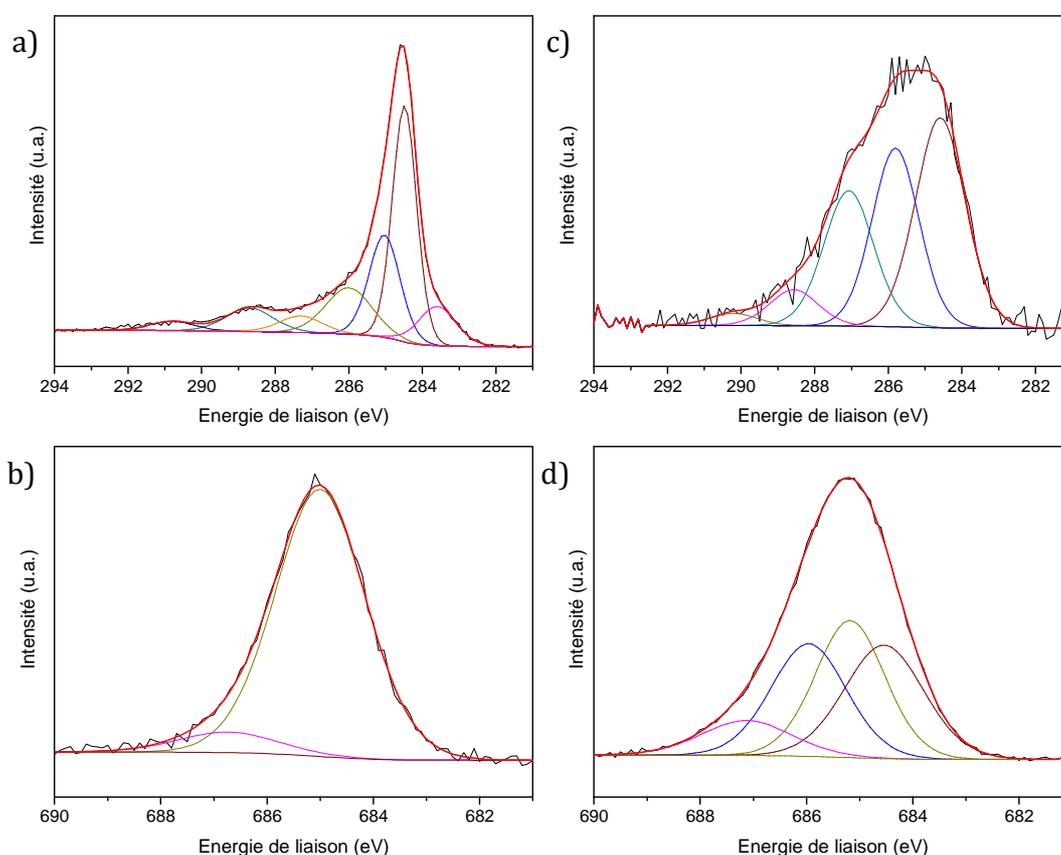


Figure 23 : Déconvolution des spectres XPS C1S (294-283 eV) et F1S (690-683 eV) des échantillons NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O-MW-Vide (a,b) et NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O-MW-F<sub>2</sub> (c, d)

Ainsi l'analyse XPS confirme la présence de liaisons Ni-F relatives au fluorure de nickel et met en évidence une fluoration légère des MWCNT lors des deux traitements de déshydratation, faible dans le cas du traitement sous vide car issue de la dé-fluoration du nickel, mais un peu plus importante lors de l'exposition à un flux de fluor moléculaire.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFUORURES DE NICKEL

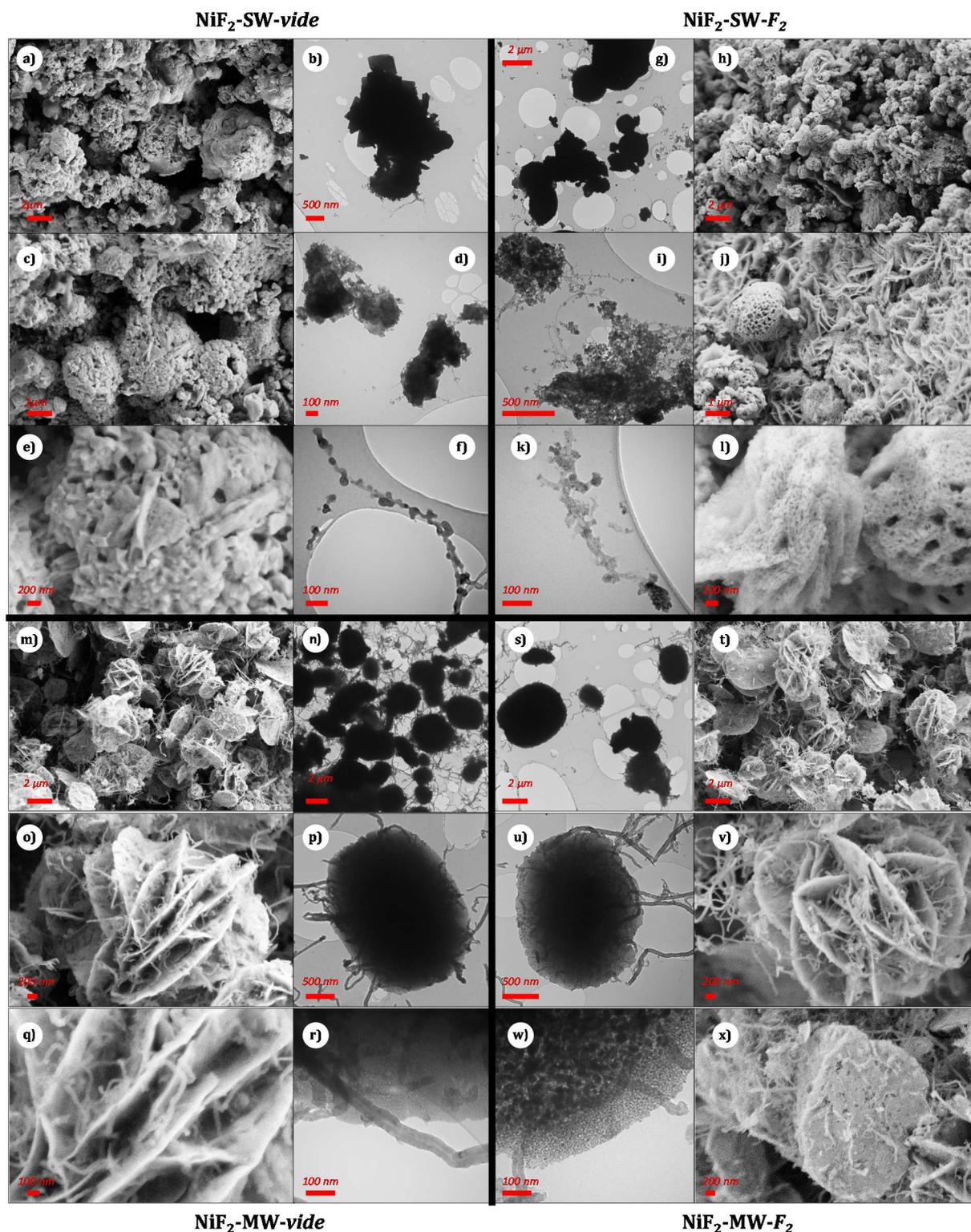


Figure 24 : Images obtenues par microscopie électronique à balayage et à transmission des échantillons  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-SW-vidé}$  (a-f),  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-SW-F}_2$  (h-l),  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-MW-vidé}$  (m-r), et  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-MW-F}_2$  (k-x)

Les images MEB et MET des hybrides déshydratés sous vide  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-MW-vidé}$ ,  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-SW-vidé}$ , et sous fluor  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-MW-F}_2$ ,  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-SW-F}_2$  sont présentées en Figure 24. Pour les

### **III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL**

---

deux types de traitements et pour les deux types de supports carbonés, la morphologie sphérique est maintenue après déshydratation. Les sphères sont formées par l'assemblage de nanoplaquettes de  $\text{NiF}_2$  (Figure 24 a, c, h, i, m, o, t, v). La morphologie unidimensionnelle des CNT est elle aussi conservée, et plus facilement observable dans le cas des paquets de SWCNT par MET (Figure 24 b, d, j). Ces derniers sont entremêlés avec les feuillets de fluorures au sein des microsphères, le contact étroit entre les feuillets de fluorure de nickel et la surface des tubes n'ont pas été altérés lors du changement de phases (Figure 24 f, k, r, w). Cependant, les sphères de l'échantillon  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  -SW-vide sont creuses.

L'observation plus en détails des clichés de microscopie révèlent des différences de morphologie à l'échelle de la centaine de nanomètres entre les deux modes de déshydratation. Tandis que la structure hiérarchisée est maintenue après traitement (sous vide et sous fluor) pour les matériaux à base de MWCNT ( $\text{NiF}_2$ -MW-vide et  $\text{NiF}_2$ -MW- $\text{F}_2$ ), l'architecture des matériaux à base de SWCNT semble plus éclatée. De nombreux SWCNT isolés avec des NPs fonctionnalisées en surface sont observés. La déshydratation, sous vide, conduit à des microsphères composées de feuillets de fluorure de nickel compactés entre eux dans le cas des SWCNT (Figure 24 e), tandis que, le traitement sous fluor induit une porosité jusqu'ici non observée (Figure 24 l). Les feuillets composant les microsphères sont perforés par une multitude de pores pouvant faire penser à une éponge. Le même phénomène a été observé dans une moindre mesure pour les architectures à base de MWCNT. La création de ces pores provient certainement de la formation et l'évacuation de gaz particuliers lors du processus de déshydratation ( $\text{HF}$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ...).

#### **III.C.3.2. Mécanisme de formation des hybrides**

Grâce aux caractérisations que nous avons réalisées sur les matériaux hybrides avec et sans CNT le mécanisme de formation des nanoparticules de nickel fluorées peut être proposé. Le mécanisme général est présenté dans la Figure 25.

En l'absence de CNT, l'ajout en solution aqueuse des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{F}^-$  provoque la formation de nanoparticules de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  qui vont s'agréger puis croître sous forme de nanoplaquettes. Les nanoplaquettes s'auto-assemblent ensuite de façon aléatoire pour former une structure organisée de forme sphérique et ressemblant à une fleur (Figure 25).

Lors de l'ajout des CNT, ils agissent lors de la précipitation comme sites de nucléation et d'ancrage pour les nanoparticules de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , par interactions électrostatiques entre les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et les groupements oxygénés chargés négativement, à l'image de ce qui est observé pour la voie NaOH présentée précédemment. Des nanoparticules décorant la surface des CNT isolés ont

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

---

ainsi pu être observées par MET (par exemple à la surface des SWCNT après traitement de déshydratation).

Dans le cas des MWCNT, les nanoparticules se forment et s'agrègent à la surface des MWCNT, puis croissent de manière 2D pour former des nanoplaquettes. Comme en l'absence de CNT, les nanoplaquettes vont ensuite s'auto-associer sous forme de microsphères. La présence de MWCNT entre les feuillets tend à limiter par une gêne stérique leur superposition, leur possible coalescence après l'assemblage. Ce facteur explique pourquoi, avec les MWCNT, les microsphères hiérarchisées en forme de fleurs sont légèrement plus petites en diamètre, moins agrégées et avec des nano-feuillets plus fins qu'en l'absence de CNT. De plus, les MWCNT sont parfaitement bien intégrés dans la structure finale, le contact fluorure de nickel hydraté et CNT étant très intime.

Lors de l'ajout en solution de SWCNT, la situation est sensiblement différente de par l'enchevêtrement des SWCNT entre eux. Les clichés MET des hybrides  $\text{NiF}_2\text{-SW-F}_2$  révèlent que les SWCNT sont très enchevêtrés (Figure 24), il va donc être très difficile de faire croître des nanoplaquettes à leur surface. Les images de microscopie révèlent cependant que l'on forme des microsphères creuses dont la surface est formée de la superposition de nanoplaquettes courtes et épaisses, les SWCNT sont bien intégrés à ces microsphères. On peut alors proposer un mécanisme de formation dans lequel l'enchevêtrement de SWCNT sert de support à la microsphère. Ainsi, comme dans le cas des MWCNT, des nanoparticules de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  vont se former au niveau des sites oxygénés à la surface des SWCNT situés en périphérie de l'enchevêtrement. Seules les nanoparticules formées vers l'extérieur de l'enchevêtrement pourront développer une croissance plaquettaire, mais qui sera rapidement limitée par la gêne stérique opérée par les plaquettes voisines. Ainsi seules les plaquettes externes vont pouvoir s'assembler en se superposant.

La déshydratation de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  affecte fortement la structure des nano-plaquettes de  $\text{NiF}_2$ , et donc des hybrides  $\text{NiF}_2\text{-CNT}$ . Le retrait des molécules d'eau a tendance à amorphiser le fluorure de nickel ou à le structurer en petits nano-domaines cristallins, à former de la porosité. En effet le retrait à basse température des molécules d'eau directement en coordination de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  de même que la variation de volume de maille entre les deux structures peut avoir tendance à casser les grains lors du traitement de déshydratation, la mise en température ( $600^\circ\text{C}$ ) sous atmosphère inerte serait nécessaire pour retrouver la structure cristalline attendue de fluorure de nickel.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

Le traitement sous  $F_2$  permet cependant de reconstituer localement à basse température une structure de type  $NiF_2$  rutile. Cependant le retrait sous forme gazeuse des molécules d'eau induit de la porosité entre les nano-domaines et on observe la formation de quelques liaisons C-F.

Tout cela peut avoir tendance à induire de la décohésion dans la structure hiérarchisée de type fleur. Les MWCNT forment un réseau largement entremêlé avec les nano-plaquettes; cette structure permet de maintenir la cohésion de l'ensemble de la structure hiérarchisée pendant la déshydratation. A l'inverse dans le cas des SWCNT, les nano-plaquettes de  $NiF_2$  ne sont placées qu'en périphérie du réseau de nanotubes qui ne peut alors pas maintenir la cohésion de l'ensemble lors de la déshydratation, seules les NPs directement accrochées en surface des SWCNT resteront maintenues.

Les MWCNT apparaissent donc comme le meilleur choix pour obtenir des nanostructures hiérarchisées  $NiF_2$ -CNT, par la voie en solution désigné ici, en raison de la compatibilité de leur température de réactivité et ce seront ces assemblages qui seront testés en batterie lithium-ion.

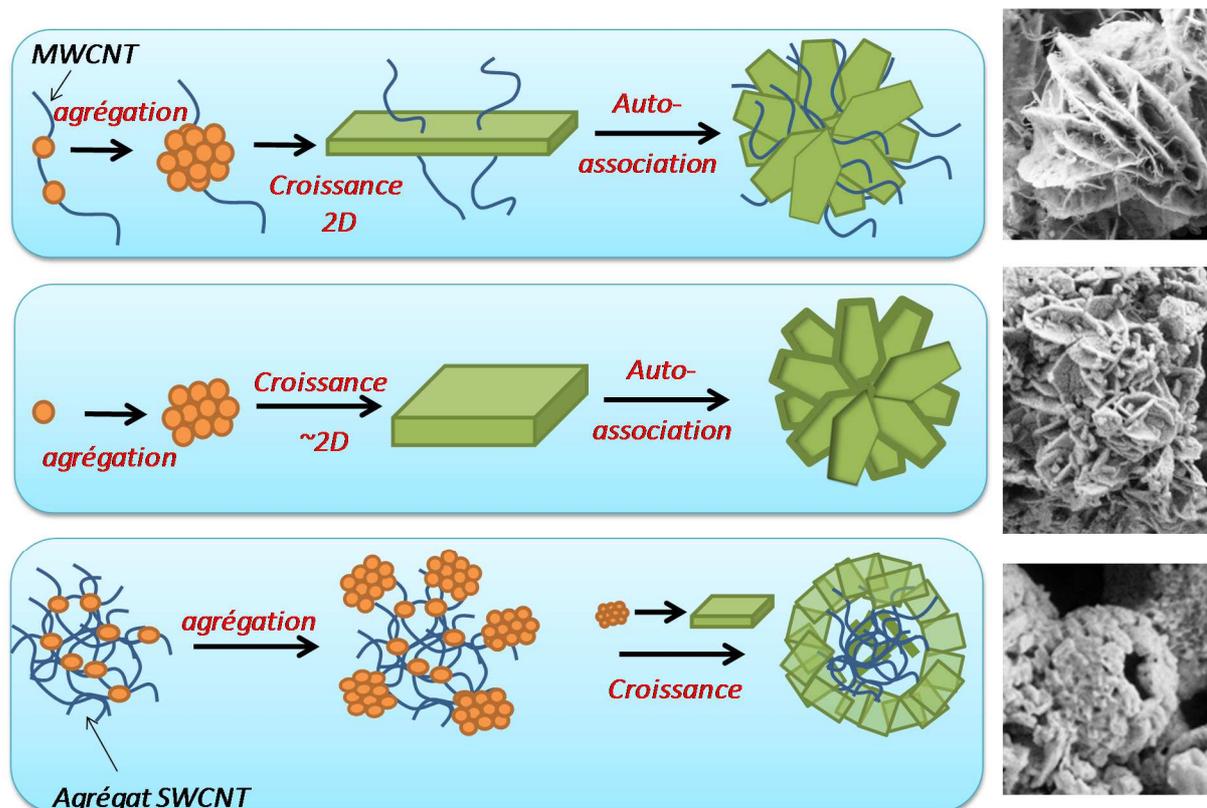


Figure 25 : Schématisation du mécanisme de croissance des feuillets de fluorures de nickel à la surface des CNT

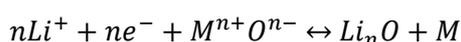
### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFUORURES DE NICKEL

---

#### III.D. TESTS ELECTROCHIMIQUES DES FLUORURES DE NICKEL A LA SURFACE DES MATRICES CARBONEES

---

Actuellement, les composés d'intercalation  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et  $\text{LiFePO}_4$  sont utilisés en tant que matériaux de cathode dans la plupart des batteries à ions lithium. Les réactions d'intercalation et de dé-intercalation homogènes et réversibles de ces matériaux d'insertion donnent d'excellentes performances en cyclage mais impliquent au maximum un électron transféré par composé, ne permettant d'avoir accès uniquement à une capacité limitée<sup>44</sup>. En effet, l'idée principale est d'utiliser un composé hôte qui va subir une réduction ou une oxydation électrochimique. Cette réaction sera compensée par l'insertion ou la désinsertion d'ions lithium dans sa structure. Dans ces conditions, l'ion  $\text{Li}^+$  ne change pas de degré d'oxydation. Son rôle est la compensation des charges au deux électrodes, diffusant cycliquement entre l'anode et la cathode (Figure 26). L'augmentation de la densité d'énergie spécifique des batteries lithium-ion est devenue l'un des sujets de recherche les plus attractif pour de nombreux scientifiques et groupes industriels. En raison d'une capacité limitée par les matériaux cathodique dans les batteries, liée au mécanisme d'insertion, de nouveaux mécanismes électrochimiques sont à explorer. Ainsi en 2000, Poizot et al.<sup>45</sup>, ont reporté le possible stockage réversible du lithium dans les oxydes de métaux de transition, par le biais d'un mécanisme de conversion. L'équation électrochimique peut être écrite comme ci-dessous :



Avec  $\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu} \dots$  En contraste avec la stabilité des structures cristallographiques des matériaux d'intercalations durant le cyclage, les matériaux subissant un mécanisme de conversion sont convertis en de petits amas métalliques, l'oxygène réagissant avec le lithium pour former  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Par la suite, le stockage du lithium réversible via un mécanisme de conversion fut également observé pour les fluorures de métaux de transitions tels que les fluorures de fer, de cobalt<sup>47</sup>. La réaction électrochimique de conversion réversible met en œuvre l'ensemble des degrés d'oxydation du métal de transition donnant une capacité spécifique 2 à 4 fois supérieure à celle des composés d'intercalation (capacité comprise entre  $400\text{-}1000\text{mAh.g}^{-1}$ ). Les fluorures possèdent un potentiel suffisamment élevé pour être utilisés en tant que matériaux d'électrodes positives, le potentiel lié à la réaction de conversion étant directement proportionnel à la force de la liaison ionique. Par exemple, pour le composé  $\text{NiF}_2$  comme matériau d'électrode positive, le potentiel théorique est de  $2,964\text{V vs. Li}^+/\text{Li}$ , et la réaction de conversion réduit l'ion nickel au

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

degré d'oxydation +II en nickel métallique au degré d'oxydation zéro ( $Ni^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ni$ ). L'équation bilan de réaction électrochimique peut être écrite de la manière suivante :  $2Li + NiF_2 \leftrightarrow 2LiF + Ni$ . Le calcul de la capacité théorique ( $C_{théo}$ ) du composé  $NiF_2$  prend en compte les deux électrons, la valeur est de  $554mAh.g^{-1}$ ; soit une valeur deux fois supérieure à la capacité théorique du matériau de cathode commercialisé  $LiCoO_2$  (avec  $C_{théo}=274mAh.g^{-1}$ ).

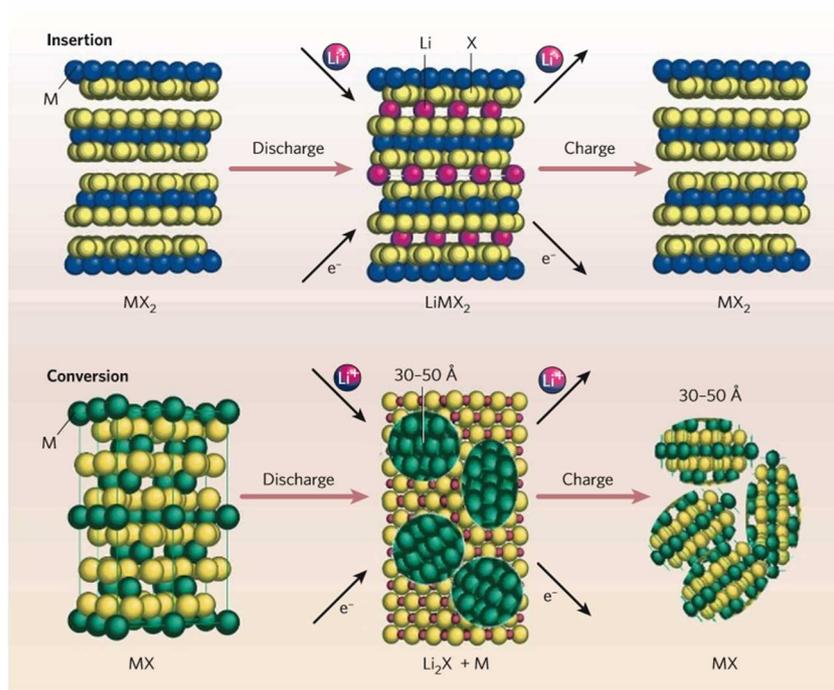


Figure 26: Représentation schématique montrant les différences durant un processus de charge et de décharge pour les réactions d'insertion (haut) et de conversion (bas) <sup>46</sup>

Mais deux paramètres limitent l'utilisation des fluorures de métaux en tant que matériaux d'électrodes : (i) la nature ionique de la liaison métal-fluor correspond à une différence d'énergie importante entre la bande de conduction et la bande de valence résultant en un comportement électronique isolant; (ii) la variation volumique de l'électrode lors de la charge et de la décharge de l'électrode induit potentiellement la perte du contact électrique du matériau d'électrode avec le collecteur de courant <sup>48-49</sup>.

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

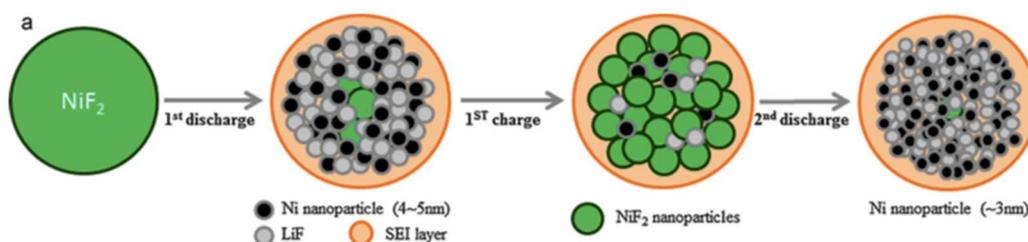


Figure 27: Evolution des particules de  $\text{NiF}_2$  avec les cyclages galvanostatiques <sup>50</sup>

Seulement 40 cycles au maximum ont pu être obtenus au plus dans les deux seules publications traitant de l'utilisation de  $\text{NiF}_2$  comme électrode de batterie à ion lithium <sup>50-51</sup>. L'efficacité coulombique est très satisfaisante avec 0,4% de perte de capacité par cycle pour des couches minces de  $\text{NiF}_2$  <sup>51</sup> mais très faible (inférieure à 80%) pour des poudres microniques <sup>50</sup>. Le mécanisme électrochimique de  $\text{NiF}_2$  en batterie au lithium a récemment été étudié par diffraction des rayons X ex situ sur les électrodes déchargées et chargées à des potentiels définis <sup>50</sup> (Figure 27). Lors de la première décharge, le composé  $\text{NiF}_2$  est converti en un mélange de nanoparticules de Ni et de LiF. Une couche de SEI (interface d'électrolyte solide) est aussi formée. D'après la Figure 28, la capacité spécifique au 1<sup>er</sup> cycle est supérieure à la capacité théorique de  $555 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , en raison de la formation de la SEI. Au deuxième cycle, la capacité est d'environ  $500 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , ce qui est une valeur très intéressante d'un point de vue applicatif.

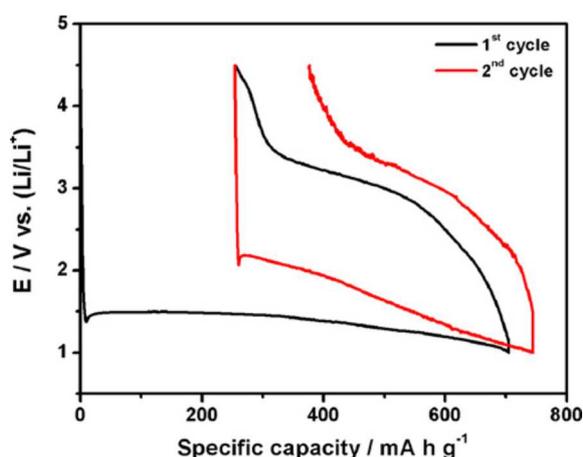


Figure 28 : Cyclage galvanostatique de  $\text{NiF}_2$  à température ambiante dans une cellule  $\text{NiF}_2// \text{LiPF}_6$  EC/DMC 1 : 1 1M//Li pour une densité de courant de C/40 <sup>50</sup>

Avant de pouvoir tester les composés  $\text{NiF}_2$ -MWCNT, il nous faut tout d'abord évaluer la proportion de matière active  $\text{NiF}_2$  dans cet assemblage. Cela a été réalisé par ATG (Figure 29).

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

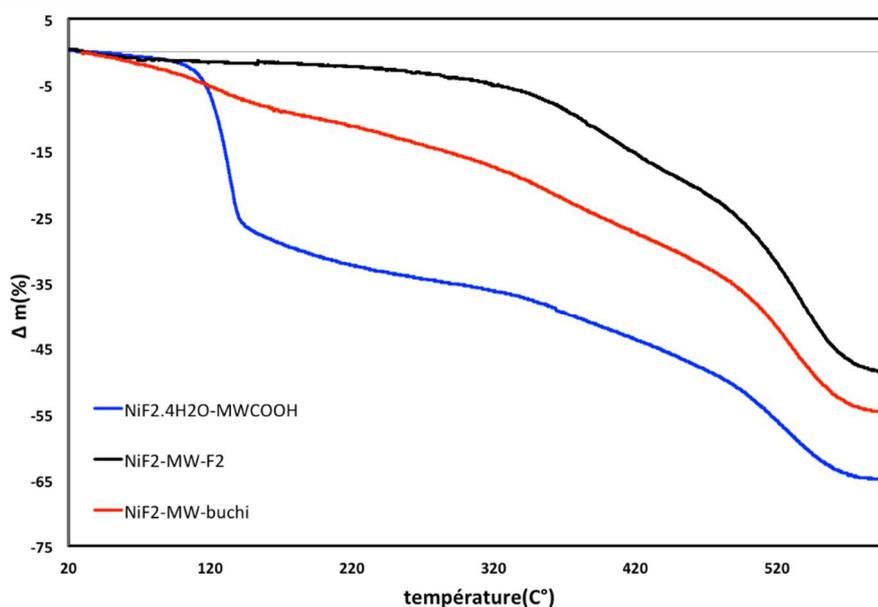


Figure 29 : Analyses thermogravimétrique sous air de 20°C à 600°C avec une rampe de chauffe de 2 °C.min<sup>-1</sup> des produit NiF<sub>2</sub>-MW-vide, NiF<sub>2</sub>-MW-F<sub>2</sub>, et NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O-MW-COOH

Tout d'abord, tous les résidus après ATG ont été analysés par DRX et sont du NiO. Puis, on commence par analyser le produit sur NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O-MW-COOH, ce composé se déshydrate aux alentours de 133 °C pour donner le composé NiF<sub>2</sub> anhydre, la défluoration n'intervient ensuite qu'à partir de 520 °C en donnant le nickel d'oxyde et le gaz fluor. On note en intermédiaire une petite perte de masse pour 360°C, on peut la relier à celle pour les MWCOOH. On peut faire l'hypothèse que cette quantité massique de carbone est très faible du fait de la très faible perte de masse enregistrée. De plus en théorie s'il n'y avait que du NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, la perte de masse devrait être de 66% et nous enregistrons 65% de perte de masse. Pour le produit NiF<sub>2</sub>-MW-F<sub>2</sub>, la perte de masse théorique devrait être de 23%, hors nous enregistrons 45% de perte de masse soit environ 20% de perte de masse liée à la signature thermique de MWCOOH. Etant donné que le MWCOOH perd à 600°C 60% de perte de masse, on peut en déduire que l'on a 33% massique de MWCOOH en mélange avec NiF<sub>2</sub>. Pour le composé NiF<sub>2</sub>-MW-vide (noté dans la figure buchi), on remarque que la signature thermique est analogue de celle de NiF<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O-MW-COOH mais la quantité d'eau est relativement faible donc le composé est un mélange de phase hydratée (amorphe par DRX) et de NiF<sub>2</sub> (phase diffractante).

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

Pour procéder aux tests électrochimiques, les composés ont été mélangés avec 10% de PVDF sans ajout de carbone supplémentaire. Un courant de réduction de C/40 et un courant d'oxydation de C/160 ont été appliqués pour les cyclages galvanostatiques.

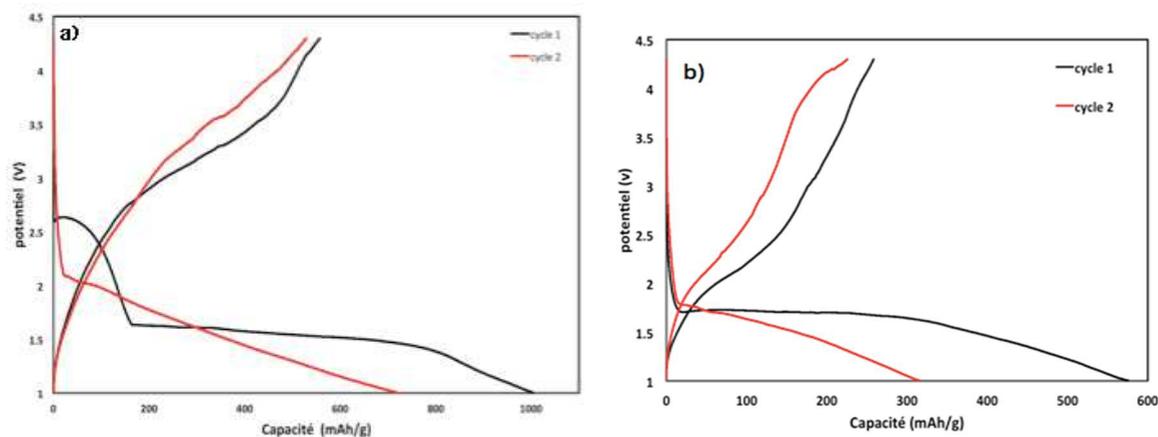


Figure 30: Courbes galvanostatiques des deux premiers cycles de charge-décharge des composés a)  $\text{NiF}_2,4\text{H}_2\text{O-MW-F}_2$ , b)  $\text{NiF}_2,4\text{H}_2\text{O-MW-vide}$

La Figure 30 compare les courbes galvanostatiques des composés déshydratés sous vide et sous fluor moléculaire. Pour le composé déshydraté sous vide, le profil électrochimique est similaire à celui d'un composé  $\text{NiF}_2$  avec un long plateau de 1<sup>ère</sup> décharge d'une valeur égale à la valeur de capacité théorique. En revanche, la 1<sup>ère</sup> oxydation ne permet pas d'identifier un plateau bien défini comme cela sera obtenu pour les composés cœur coquille ou micrométrique. Le potentiel de 1<sup>ère</sup> décharge est particulièrement élevé à 1,70V. La cyclabilité de ce composé n'est pas possible.

Tableau 5 : Données électrochimiques des composés

	$\text{NiF}_2,4\text{H}_2\text{O-MW-F}_2$	$\text{NiF}_2,4\text{H}_2\text{O-MW-vide}$
cycle	Capacité (mAh/g)	Capacité (mAh/g)
Cred1/Cox1	1004/557	576/258
Cred2/Cox2	720/529	315/226
Cred3/Cox3	687/504	142/106
Cred4/Cox4	622/525	195/0
Cred5/Cox5	671/282	-

Pour le composé déshydraté sous fluor moléculaire, le potentiel de décharge se stabilise à 1,64V donc la fluoration a généré plus de surtension que lors de la déshydratation sous vide. La capacité de première décharge est de 1004 mAh/g, supérieure à la capacité théorique (554

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

---

mAh/g) ceci est lié à la formation d'une couche de passivation à surface de l'électrode et aussi au mécanisme de réduction du carbone fluoré donnant lieu à un plateau à 2,6V. Il n'existe pas de décomposition de C-F au cours de la deuxième décharge. La capacité se stabilise pendant de nombreux cycles à une valeur proche de la valeur de capacité théorique ce qui est remarquable (Tableau 5).

On peut donc dire que les multi-parois peuvent augmenter la capacité de la batterie en favorisant la stabilité structurale des composés de type  $\text{NiF}_2$ . Cependant il est préférable de procéder à une déshydratation sous fluor car sous vide il reste toujours de la phase hydratée qui nuit aux performances électrochimiques.

#### III.E. CONCLUSION DE CHAPITRE

---

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à réaliser des nano-hybrides  $\text{NiF}_2/\text{CNT}$  dans lesquels le fluorure de nickel est formé en surface des nanotubes de carbone. Pour réaliser cette fonctionnalisation exohédrale, les CNT sont préalablement oxydés par un traitement acide qui forme des groupements oxygénés en surface du nanocarbone et qui agissent comme des sites de nucléation et d'ancrage des nanoparticules ensuite formées. Des nanotubes monoparois et multiparois ont été testés comme support des nanofluorures de nickel.

Deux voies de synthèse parallèles en solution aqueuse sont proposées. La question centrale consiste à savoir quand et comment réaliser la fluoration du composé inorganique. Cette question s'accompagne directement de savoir quand et comment doit être réalisée la déshydratation (ou déshydroxylation) du composé inorganique nécessaire pour obtenir un composé anhydre.

Dans la première voie, nous avons réalisé la précipitation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en surface des nanotubes de carbone, qui est ensuite converti en  $\text{NiO}$  pour traitement thermique sous air. Cette étape de déshydroxylation est destinée à éviter que la fluoration ultérieure du composé ne s'accompagne d'une substitution partielle des groupements  $-(\text{OH})$  par le fluor et qu'un potentiel hydroxy-fluorure de nickel ne soit obtenu. Finalement, la fluoration des nanoparticules est réalisée à posteriori sous fluor moléculaire  $\text{F}_2$ . On observe dans ce protocole que les traitements thermiques successifs endommagent fortement les nanotubes (étape de formation de  $\text{NiO}$  sous air) puis les éliminent totalement (étape de fluoration sous  $\text{F}_2$ ). Il n'apparaît donc pas possible de cette manière d'obtenir un composé  $\text{NiF}_2/\text{CNT}$ ; en revanche des nanoparticules de  $\text{NiF}_2$  anhydre sont obtenues et leur taille dépend du type de nanotubes utilisé comme support. Cette différenciation est directement liée à la réactivité de surface des nanotubes en fonction de leur diamètre; ainsi

### III. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

---

les nanoparticules obtenues avec les SWCNT, sont plus petites que celles obtenues avec les MWCNT elles-mêmes plus petites que celles obtenues sans support de carbone. Compte tenu du caractère isolant du fluorure de nickel, sans carbone résiduel autour des nanoparticules formées, ces dernières n'ont pas été testées comme matériaux d'électrodes. Dans l'avenir, ces nano-NiF<sub>2</sub> pourront cependant être reformulés à posteriori avec des nanocarbones et testés dans cette application. Il sera alors intéressant de voir si la variation des taille de particules influence ou non leurs performances. Cette influence pourra également être envisagée pour d'autres propriétés (magnétisme, optique, ...).

Dans la seconde voie, la fluoration est réalisée cette fois dès la première étape avec la formation en solution de NiF<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O à la surface des nanotubes de carbone. L'agent de fluoration utilisée est NH<sub>4</sub>F qui s'avère moins réactif que le fluor moléculaire. Les études en microscopie électronique révèlent que les nanotubes de carbone ne sont pas altérés par la fluoration en solution, et que le matériau hybride NiF<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O/CNT adoptent une structure de type « flower-like ». Pour réaliser la déshydratation du matériau, deux procédés ont été comparés : soit une déshydratation sous vide, soit un traitement sous fluor moléculaire. Le choix de la température de traitement a été fait de manière à être le plus bas possible afin : (i) d'éviter la décohésion du matériau hybride lors du retrait de l'eau et (ii) de réduire la possible fluoration (et altération) des CNT. Nous avons pu ainsi montrer qu'à une même température, le traitement sous vide conduit à l'amorphisation complète de la structure, tandis que la fluoration sous F<sub>2</sub> permet d'obtenir la phase NiF<sub>2</sub> anhydre. Par ailleurs, il apparaît que pour chacun des deux traitements, les MWCNT permettent de maintenir la structure fleur, ce que ne permettent pas les SWCNT. Cette différence s'explique par l'organisation des CNT dans la structure hybride. Finalement, le matériau hybride NiF<sub>2</sub>/MWCNT a été testé en électrochimie. Il apparaît que la présence des MWCNT dans la structure du matériau hybride permet de stabiliser la structure de NiF<sub>2</sub> lors des processus électrochimiques alors même que le mécanisme de conversion est contraignant de ce point de vue.

Finalement, ce chapitre démontre que quelle que soit la voie d'élaboration choisie, le rôle des CNT et le choix des CNT (SWCNT ou MWCNT) sont importants sur la structure du matériau final, qu'ils s'agissent des nanoparticules de NiF<sub>2</sub> isolées ou d'hybrides NiF<sub>2</sub>/CNT. Enfin, aucune des deux méthodes ne présente que des avantages. Ainsi la première voie permet d'obtenir des nanoparticules de NiF<sub>2</sub> anhydres bien cristallisées, mais sans carbone résiduel. Les CNT apparaissent donc comme des supports sacrificiels. Inversement, la seconde voie permet de conserver les CNT dans la structure finale, mais avec une légère fluoration de ceux-ci. Par ailleurs, le matériau final apparaît moins cristallisé que par la première voie.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:**

1. Plitz, I.; Badway, F.; Al-Sharab, J.; DuPasquier, A.; Cosandey, F.; Amatucci, G. G., Structure and Electrochemistry of Carbon-Metal Fluoride Nanocomposites Fabricated by Solid-State Redox Conversion Reaction. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152* (2), A307-A15.
2. Lee, J.; Zhang, Q.; Saito, F., Mechanochemical Synthesis of Ternary Fluorides with Perovskite Structures. *Chemistry Letters* **2001**, *30* (7), 700-1.
3. Badway, F.; Cosandey, F.; Pereira, N.; Amatucci, G. G., Carbon Metal Fluoride Nanocomposites: High-Capacity Reversible Metal Fluoride Conversion Materials as Rechargeable Positive Electrodes for Li Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, *150* (10), A1318-A27.
4. Voiry, D., Thèse d'Etat, Université Bordeaux 1, 2010.
5. BURGHARD, K. B. M., chemically Functionalized Carbon Nanotubes. *Small* **2005**, *1* (2), 180-92.
6. Moore, V. C., Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants. *Nano Letters* **2003**, *3* (10), 1379-82.
7. Saint-Aubin, K., Dispersion and Film-Forming Properties of Poly(acrylic acid)-Stabilized Carbon Nanotubes. *Langmuir* **25** (22), 13206-11.
8. Herranz, M. Á., Spectroscopic Characterization of Photolytically Generated Radical Ion Pairs in Single-Wall Carbon Nanotubes Bearing Surface-Immobilized Tetrathiafulvalenes. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (1), 66-73.
9. Li, C.; Gu, L.; Tong, J.; Maier, J., Carbon Nanotube Wiring of Electrodes for High-Rate Lithium Batteries Using an Imidazolium-Based Ionic Liquid Precursor as Dispersant and Binder: A Case Study on Iron Fluoride Nanoparticles. *ACS Nano* **2011**, *5* (4), 2930-8.
10. Kim, S.-W.; Seo, D.-H.; Gwon, H.; Kim, J.; Kang, K., Fabrication of FeF<sub>3</sub> Nanoflowers on CNT Branches and Their Application to High Power Lithium Rechargeable Batteries. *Advanced Materials* **2010**, *22* (46), 5260-4.
11. Wang, X.; Gu, W.; Lee, J. T.; Nitta, N.; Benson, J.; Magasinski, A.; Schauer, M. W.; Yushin, G., Carbon Nanotube-CoF<sub>2</sub> Multifunctional Cathode for Lithium Ion Batteries: Effect of Electrolyte on Cycle Stability. *Small* **2015**, *11* (38), 5164-73.
12. Rui, K.; Wen, Z.; Lu, Y.; Shen, C.; Jin, J., Anchoring Nanostructured Manganese Fluoride on Few-Layer Graphene Nanosheets as Anode for Enhanced Lithium Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (3), 1819-26.
13. Jung, H.; Song, H.; Kim, T.; Lee, J. K.; Kim, J., FeF<sub>3</sub> microspheres anchored on reduced graphene oxide as a high performance cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *647*, 750-5.
14. Xu, L.; Lu, B., 3D-Frame Structure NiO@CNTs for Ultrafast Charge Slow Discharge Lithium Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2016**, *210*, 456-461.
15. Gao, B.; Yuan, C.; Su, L.; Chen, S.; Zhang, X., High dispersion and electrochemical capacitive performance of NiO on benzenesulfonic functionalized carbon nanotubes. *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (13), 3561-7.
16. Mustansar Abbas, S.; Tajammul Hussain, S.; Ali, S.; Shahzad Munawar, K.; Ahmad, N.; Ali, N., Facile synthesis of carbon nanotubes supported NiO nanocomposite and its high performance as lithium-ion battery anode. *Materials Letters* **2013**, *107* (0), 158-61.

#### IV. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

---

17. Zhou, G.; Wang, D.-W.; Yin, L.-C.; Li, N.; Li, F.; Cheng, H.-M., Oxygen Bridges between NiO Nanosheets and Graphene for Improvement of Lithium Storage. *ACS Nano* **2012**, *6* (4), 3214-23.
18. Osorio, A. G.; Silveira, I. C. L.; Bueno, V. L.; Bergmann, C. P., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/HCl—Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. *Applied Surface Science* **2008**, *255* (5, Part 1), 2485-9.
19. Rosca, I. D.; Watari, F.; Uo, M.; Akasaka, T., Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon* **2005**, *43* (15), 3124-31.
20. Miller, F. A.; Wilkins, C. H., Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Analytical chemistry* **1952**, *24* (8), 1253-94.
21. Kunimatsu, K.; Samant, M.; Seki, H.; Philpott, M., A study of HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> co-adsorption on a platinum electrode in sulfuric acid by in-situ ft-ir reflection absorption spectroscopy. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* **1988**, *243* (1), 203-8.
22. Hu, H.; Yu, A.; Kim, E.; Zhao, B.; Itkis, M. E.; Bekyarova, E.; Haddon, R. C., Influence of the Zeta Potential on the Dispersability and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (23), 11520-4.
23. Liu, Y.; Gao, L., A study of the electrical properties of carbon nanotube-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites: Effect of the surface treatment of the carbon nanotubes. *Carbon* **2005**, *43* (1), 47-52.
24. Dam, D. T.; Wang, X.; Lee, J.-M., Graphene/NiO Nanowires: Controllable One-Pot Synthesis and Enhanced Pseudocapacitive Behavior. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (11), 8246-56.
25. Zhu, Y.; Cao, C.; Tao, S.; Chu, W.; Wu, Z.; Li, Y., Ultrathin Nickel Hydroxide and Oxide Nanosheets: Synthesis, Characterizations and Excellent Supercapacitor Performances. *Scientific Reports* **2014**, *4*, 5787.
26. Wang, H.; Casalongue, H. S.; Liang, Y.; Dai, H., Ni(OH)<sub>2</sub> Nanoplates Grown on Graphene as Advanced Electrochemical Pseudocapacitor Materials. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (21), 7472-7.
27. Lataste, E.; Legein, C.; Body, M.; Tressaud, A.; Demourgues, A., Highly fluorinated silica obtained by direct F<sub>2</sub>-gas fluorination: stability and unprecedented fluorosilicate species revealed by solid state NMR investigations. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (43), 18652-60.
28. P. Oliva, J. L., J. F. Laurent, C. Delmas, J. J. Braconnier,; M. Figlarz, F. F. a. A. D. G., *J. Power Sources*, **1982**, *8*, 229.
29. Rajamathi, M.; Vishnu Kamath, P.; Seshadri, R., Polymorphism in nickel hydroxide: role of interstratification. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10* (2), 503-6.
30. Rajamathi, M.; N. Subbanna, G.; Vishnu Kamath, P., On the existence of a nickel hydroxide phase which is neither [small alpha] nor [small beta]. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, *7* (11), 2293-6.
31. Zhong, Y.; Yang, M.; Zhou, X.; Zhou, Z., Structural design for anodes of lithium-ion batteries: emerging horizons from materials to electrodes. *Materials Horizons* **2015**, *2* (6), 553-66.

#### IV. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

---

32. Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J. R.; Dimiev, A.; Price, B. K.; Tour, J. M., Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* **2009**, *458* (7240), 872-6.
33. Su, D. S.; Perathoner, S.; Centi, G., Nanocarbons for the Development of Advanced Catalysts. *Chemical Reviews* **2013**, *113* (8), 5782-816.
34. Sinitskii, A.; Dimiev, A.; Kosynkin, D. V.; Tour, J. M., Graphene Nanoribbon Devices Produced by Oxidative Unzipping of Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2010**, *4* (9), 5405-13.
35. Terrones, M.; Botello-Méndez, A. R.; Campos-Delgado, J.; López-Urías, F.; Vega-Cantú, Y. I.; Rodríguez-Macías, F. J.; Elías, A. L.; Muñoz-Sandoval, E.; Cano-Márquez, A. G.; Charlier, J.-C.; Terrones, H., Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today* **2010**, *5* (4), 351-72.
36. Dhakate, S. R.; Chauhan, N.; Sharma, S.; Mathur, R. B., The production of multi-layer graphene nanoribbons from thermally reduced unzipped multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2011**, *49* (13), 4170-8.
37. Nakajima, T., Watanabe, N., Graphite fluorides and carbon-fluorine compounds. . *CRC Press* **1991**.
38. Mironova-Ulmane, N.; Kuzmin, A.; Steins, I.; Grabis, J.; Sildos, I.; Pärs, M. In *Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO*, Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing: 2007; p 012039.
39. Gupta, V.; Saleh, T. A., *Syntheses of carbon nanotube-metal oxides composites; adsorption and photo-degradation*. INTECH Open Access Publisher Rijeka, Croatia: 2011.
40. David R. Lide, P., *CRC Handbook of Chemistry and Physics A Ready-References Book of Chemical and Physical Data*. 85 th ed.; CRC Press: Boca Raton London New York Washington, D.C, 2004-2005.
41. S. M. Yun, J. W. K., M. J. Jung, Y. C. Nho, P. H. Kang, Y. S. Lee, An XPS study of Oxyfluorinated Multiwalled Carbon Nano Tubes. *Carbon Letters* **2007**, *8* (4), 292-8.
42. Nanse, G. P., E.; Fioux, P.; Moguet, F.; Tressaud, A., *Carbon* **1997**, *35*, 175.
43. K. Murai, Y. S., T. Moriga, A. Yoshiasa, EXAFS and XPS Study of Rutile-Type Difluorides of First-Row Transition Metals. *AIP Conf. Proc.* **2007**, *882*, 463.
44. Plitz, I.; Badway, F.; Al-Sharab, J.; DuPasquier, A.; Cosandey, F.; Amatucci, G., Structure and electrochemistry of carbon-metal fluoride nanocomposites fabricated by solid-state redox conversion reaction. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152* (2), A307-A15.
45. Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J., Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature* **2000**, *407* (6803), 496-9.
46. Armand, M.; Tarascon, J.-M., Building better batteries. *Nature* **2008**, *451* (7179), 652-7.
47. Amatucci, G. G.; Pereira, N., Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices. *Journal of Fluorine Chemistry* **2007**, *128* (4), 243-62.
48. Doe, R. E.; Persson, K. A.; Meng, Y. S.; Ceder, G., First-principles investigation of the Li- Fe- F phase diagram and equilibrium and nonequilibrium conversion reactions of iron fluorides with lithium. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (16), 5274-83.
49. Li, H.; Wang, Z.; Chen, L.; Huang, X., Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries. *Advanced Materials* **2009**, *21* (45), 4593-607.

#### IV. LA FONCTIONNALISATION EXOHEDRALE POUR L'OBTENTION DE NANOFLUORURES DE NICKEL

---

50. Lee, D. H.; Carroll, K.J.; Calvin, S.; Jin, S.; Meng, Y. S.; Conversion mechanism of nickel fluoride and NiO-doped nickel fluoride in Li ion batteries. *Electrochimica Acta* **2012**, *59*, 213– 221.

51. Zhang, H.; Zhou, Y.-N.; Sun, Q.; Fu, Z.-W.; Nanostructured nickel fluoride thin film as a new Li storage material, *Solid State Sciences* **2008**, *10*, 1166-1172



# Chapitre 4 :

Nanoparticules cœur - coquille

nickel - fluorure de nickel

<b>IV.A. STRATEGIE DE FLUORATION DE NANOPARTICULES POUR OBTENIR DES COEUR-COQUILLE</b>	<b>151</b>
<b>IV.B. FLUORATION DE NANOPARTICULES A BASE DE NICKEL</b>	<b>153</b>
<i>IV.B.1. CONDITIONS DE FLUORATION</i>	153
<i>IV.B.2. CARACTERISATION DES NANOSTRUCTURES</i>	157
<i>IV.B.2.1. Caractérisations structurales</i>	157
<i>IV.B.2.2. Caractérisations morphologiques</i>	168
<i>IV.B.3. MECANISME DE FORMATION</i>	171
<b>IV.C. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES COEUR-COQUILLE NI/NIF<sub>2</sub></b>	<b>174</b>
<i>IV.C.1. Conduction de cœur par le nickel métallique</i>	175
<i>IV.C.2. Conduction externe par des nanofibres de carbone</i>	178
<b>IV.D. CONCLUSION DE CHAPITRE</b>	<b>181</b>

## **IV. NANOPARTICULES COEUR-COQUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL**

Les nanoparticules à structure cœur-coquille, composées d'une particule encapsulée par une couche d'un matériau de compositions différentes peuvent être synthétisées par un mécanisme de croissance spécifique en surface du cœur ou bien par la transformation chimique partielle de nanostructures existantes depuis un matériau dans un autre. Cette dernière permet un contrôle indépendant des paramètres expérimentaux, favorisant la conservation de la nanostructure initiale<sup>1-4</sup>. Outre le challenge lors de la synthèse, l'association de deux composés dans un même système permet la combinaison de deux propriétés particulières. Dans le cadre de cette étude, les structures cœur-coquille nickel-fluorure de nickel présentent un intérêt particulier pour l'amélioration des propriétés électrochimiques et magnétiques. En effet, l'enrobage d'un cœur ferromagnétique en nickel métallique par une coquille antiferromagnétique en fluorure de nickel est intéressant en raison de couplage d'échange magnétique existant entre le noyau et la coquille, ce qui offre la possibilité de contrôler les propriétés magnétiques des hétérostructures. Ce couplage d'échange a déjà été démontré dans la littérature pour des structures coeur-coquille de compositions différentes<sup>5-8</sup>. De plus, le fluorure de nickel est électrochimiquement actif à un haut potentiel vis-à-vis du lithium, mais son caractère isolant ralentit son développement en tant que matériau cathodique. Le contact intime avec un matériau de cœur conducteur comme le nickel, permettrait donc de favoriser l'acheminement des électrons vers la matière électrochimiquement active, nécessaires au processus d'oxydo-réduction. Au cours de ce chapitre, seul l'aspect électrochimique sera abordé, les propriétés magnétiques étant une perspective en cours de réalisation.

### **IV.A. STRATEGIE DE FLUORATION DE NANOPARTICULES POUR OBTENIR DES COEUR-COQUILLE**

---

Le processus de transformation d'un solide massif servant de matériau cœur dans la future nanostructure cœur-coquille peut être très lent à cause de l'énergie d'activation élevée pour la diffusion des atomes et des ions réactifs<sup>9</sup>, limitant la réaction à la zone surfacique. En revanche, l'important ratio surface sur volume d'un matériau nanostructuré peut réduire efficacement la barrière cinétique de diffusion. Ce caractère unique à l'échelle nanométrique permet la transformation complète de nanostructures dans des matériaux chimiquement différents. Le contrôle des paramètres de synthèse pour une transformation partielle en surface peut permettre la production de nanoparticules cœur-coquille (Figure 1). Au contraire, la transformation intégrale peut conserver la forme initiale, mais aussi briser le matériau modèle en petits fragments ou créer des structures creuses.

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

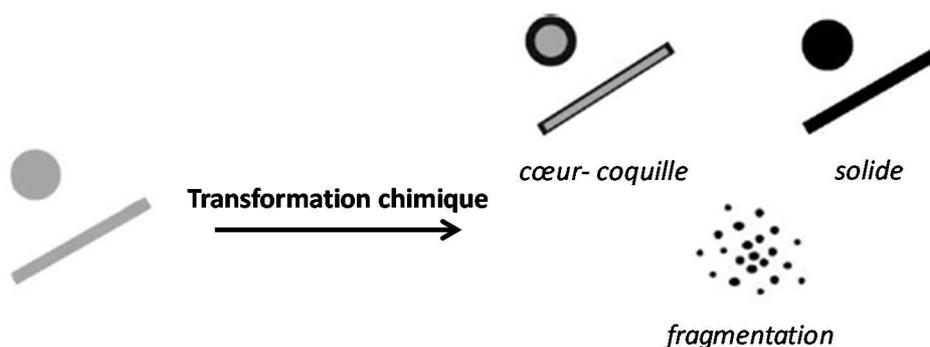


Figure 1 : Dessin schématique de la transformation chimique de nanomatériaux solides. La transformation partielle en surface produit des nanoparticules cœur-coquille, ou nanofils cœur-gaine. Le produit totalement converti peut maintenir la forme initiale du nanomatériau, ou se briser en fragments de plus petites tailles adapté de G. D. Moon et al.<sup>4</sup>

En général, une NP unitaire est exposée à un gaz (l'oxygène, le phosphore, le soufre, le sélénium) en températures donnant lieu à un couple de diffusion. Lorsque la diffusion vers l'extérieur des cations métalliques est nettement plus rapide que la diffusion vers l'intérieur de l'anion, un flux vers l'intérieur des lacunes accompagne le flux du cation métallique vers l'extérieur de la nanoparticule de manière à équilibrer la différence de diffusivité, jusqu'à la fusion des lacunes en un ou plusieurs vides (i.e des structures creuses).

Dans le cadre de la synthèse de nanostructures de fluorure de nickel (+II), l'examen des méthodes conventionnelles de synthèse des fluorures de métaux, largement décrites dans la littérature depuis les années 80<sup>10-13</sup>, permet d'identifier la nature chimique des précurseurs potentiels ainsi que le type d'agent fluorant. La réaction des gaz fluorés ( $F_2$ , HF) avec des sels de nickel au degré d'oxydation +II halogénés ( $NiX_2$  avec  $X = Cl, Br, I$ ) conduit à la formation de fluorures de nickel et s'accompagne de la libération d'espèces halogénées sous forme de gaz diatomiques monoélémentaires pouvant induire la création de porosité et/ou de fissures dans le matériau final. De même, la fluoration d'oxydes, d'hydroxydes de nickel conduit à la formation de fluorures de nickel. La fluoration peut favoriser la substitution partielle entre des groupements OH et les atomes de fluor et donner lieu à la formation d'oxyfluorures. Il est à noter qu'à ce jour, aucun oxyfluorure de nickel n'a été recensé. Enfin le fluorure de nickel (+II) peut être directement obtenu par oxydation du nickel métallique en présence de fluor moléculaire gazeux ( $F_2$ ) ou d'acide fluorhydrique gazeux (HF) à haute température<sup>14</sup>. La transformation du nickel pur, non allié ou amalgamé avec un autre élément chimique, présente l'avantage de ne pas générer de coproduits pouvant polluer le matériau final. D'autre part, le fluorure de nickel peut être synthétisé en solution aqueuse grâce à l'utilisation d'agents fluorants solubles (i.e. section I.B.1.1.1.), mais conduit essentiellement à la synthèse de la phase tétra-hydraté. L'étape de déshydratation entraîne souvent la perte de la morphologie, en raison de l'élimination des molécules d'eau sous

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

forme gazeuse et de la contraction du volume de maille ( $V/Z$  :  $123,1 \text{ \AA}^3$  et  $33,337 \text{ \AA}^3$  pour  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NiF}_2$  respectivement).

### IV.B. FLUORATION DE NANOPARTICULES A BASE DE NICKEL

#### IV.B.1. CONDITIONS DE FLUORATION

Au vu des méthodes de synthèses, des avantages et des inconvénients des différents réactifs possibles et de l'apport de conduction nécessaire pour les performances électrochimiques, le choix de la composition des nanostructures initiales s'est naturellement porté sur le nickel métallique et l'utilisation du fluor moléculaire. Le laboratoire NanoLab commercialise des lots de 5g de particules sphériques de nickel métallique, dont le diamètre est compris entre 10 et 210 nm centré à 50 nm.

La transformation des billes de nickel a été réalisée sur des quantités de 200 mg, sous flux de fluor moléculaire pendant trois heures à une température comprise entre 20 et  $450^\circ\text{C}$ . La série de composés obtenus est nommée **n-Ni@NiF<sub>2</sub>-T** avec T : la température de fluoration imposée.

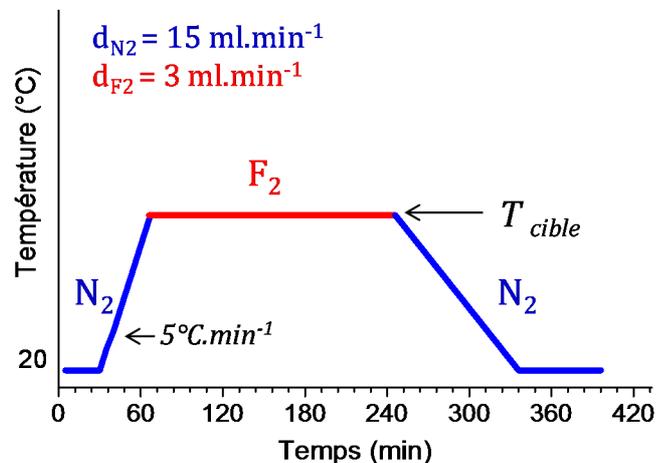


Figure 2 : Schématisation du programme de température appliqué lors de la synthèse des échantillons de la série  $n\text{-Ni@NiF}_2$ , les atmosphères sous azote ( $\text{N}_2$ ), sous fluor moléculaire ( $\text{F}_2$ ) sont indiquées ainsi que la température cible de fluoration ( $T_{\text{cible}}$ ), la rampe de montée en température et les débits appliqués pour chaque type de gaz ( $d_{\text{N}_2}$  et  $d_{\text{F}_2}$ ).

Les conditions opératoires sont composées de quatre étapes et présentées dans la Figure 2 : i) un balayage sous flux d'azote de 30 minutes pour l'élimination des traces d'humidité et d'oxygène, ii) une rampe de température pour atteindre la température cible sous flux d'azote, iii) un palier isotherme de trois heures à la température cible sous un flux de fluor, iv) un retour à température

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

ambiante sous flux d'azote. A l'issue de la synthèse, le pourcentage massique de chaque phase contenue dans l'échantillon ( $\%wNiF_2$  et  $\%wNi$ ) est estimé par prise de masse, de même que chaque pourcentage molaire ( $\%_M NiF_2$  et  $\%_M Ni$ ) (Tableau 1).

En complément de cette étude centrale sur la réactivité des nanoparticules de nickel sous fluor, l'impact de la taille de la particule de nickel sur la réactivité sous fluor, et l'influence d'une pré-oxydation du nickel avant fluoration ont été abordés. Ainsi, la fluoration dans des conditions analogues à celles décrites ci-dessus à été entreprise sur :

- ❖ du nickel métallique de taille micrométrique (325 mesh, 99,9%) fluoré sous fluor moléculaire dans les conditions présentées précédemment, cette série sera notée **B-Ni@NiF<sub>2</sub>-T**, avec T la température de fluoration
- ❖ de l'oxyde de nickel nanométrique NiO, de tailles de particules inférieures à 50 nm, cette série sera notée **n-NiO@NiF<sub>2</sub>-T**, avec T la température de fluoration
- ❖ des nanoparticules de nickel initiales oxydées sous air à 200°C et à 400°C, cette série sera notée **n-Ni@NiO-T**, avec T la température d'oxydation sous air

Le choix de réaliser ces séries complémentaires est destiné à montrer d'une part l'intérêt d'utiliser des nanoparticules de nickel comme précurseur pour obtenir des structures cœur-coquille ; et d'autre part de comparer les processus de fluoration dans un métal avec deux autres processus : i) la fluoration d'un oxyde, c'est-à-dire un composé possédant déjà un métal au degré d'oxydation le plus élevé et stable et présentant une diffusion plus lente des gaz en son sein et ii) le processus de formation de l'oxyde sous air.

Le Tableau 1 répertorie l'ensemble des conditions opératoires des séries n-Ni@NiF<sub>2</sub>, n-Ni@NiO, B-Ni@NiF<sub>2</sub>, et n-NiO@NiF<sub>2</sub>. Ce dernier met en évidence l'augmentation de la proportion de la phase formée avec la température et la diminution concomitante de la quantité de précurseur.

L'évolution des pourcentages molaires de chaque phase obtenue par prise de masse en fonction de la température est représentée dans la Figure 3. Les courbes relatives à la fluoration du nickel de taille nanométrique et micrométrique (Figure 3.a) sont images l'une de l'autre à une température près, avec une forme en S. Le coefficient directeur des parties linéaire du  $\%_M NiF_2$  est positif, et de signe opposé pour le  $\%_M Ni$ . Le mécanisme de réaction des particules de nickel sous flux de fluor n'est donc pas lié à un effet de taille, et la réactivité semble limitée par la diffusion des ions fluor dans le matériau. La nano-structuration permet donc d'augmenter la surface de contact avec le fluor favorisant seulement l'augmentation du pourcentage de transformation pour une température donnée.

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

*Tableau 1 : Paramètres expérimentaux des fluorations et oxydations de particules de nickel métallique et d'oxyde de nickel de taille micro- et nanométrique. Les températures du plateau isotherme (T), les pourcentages massique %<sub>w</sub> et molaire %<sub>M</sub> calculé à partir de la prise de masse sont indiqués.*

<i>Références</i>	<i>Réactif</i>	<i>T(°C)</i>	<i>%<sub>w</sub>NiF<sub>2</sub></i>	<i>%<sub>w</sub>Ni</i>	<i>%<sub>M</sub>NiF<sub>2</sub></i>	<i>%<sub>M</sub>Ni</i>
<b>Nano-Ni</b>	/	/	0	100,0	0	100
<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-20</b>	<i>Nano-Ni</i>	20	2,9	97,1	1,8	98,2
<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-200</b>	<i>Nano-Ni</i>	200	23,2	76,8	15,5	84,5
<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-250</b>	<i>Nano-Ni</i>	250	41,0	59,0	29,7	70,3
<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-300</b>	<i>Nano-Ni</i>	300	73,0	27,0	62,1	37,9
<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-350</b>	<i>Nano-Ni</i>	350	83,6	16,4	75,6	24,4
<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-400</b>	<i>Nano-Ni</i>	400	88,6	11,4	82,5	17,5
<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-450</b>	<i>Nano-Ni</i>	450	91,0	9,0	86,0	14,0
<i>Références</i>	<i>Réactif</i>	<i>T(°C)</i>	<i>%<sub>w</sub>NiO</i>	<i>%<sub>w</sub>Ni</i>	<i>%<sub>M</sub>NiO</i>	<i>%<sub>M</sub>Ni</i>
<b>n-Ni@NiO-200</b>	<i>Nano-Ni</i>	200	3,0	97,0	2,4	97,6
<b>n-Ni@NiO-400</b>	<i>Nano-Ni</i>	400	75,9	24,1	71,2	28,8
<i>Références</i>	<i>Réactif</i>	<i>T(°C)</i>	<i>%<sub>w</sub>NiF<sub>2</sub></i>	<i>%<sub>w</sub>Ni</i>	<i>%<sub>M</sub>NiF<sub>2</sub></i>	<i>%<sub>M</sub>Ni</i>
<b>Bulk-Ni</b>	/	/	0	100,0	0	100
<b>B-Ni@NiF<sub>2</sub>-300</b>	<i>Bulk-Ni</i>	300	6,9	93,1	1,8	89,1
<b>B-Ni@NiF<sub>2</sub>-350</b>	<i>Bulk-Ni</i>	350	13,7	86,3	15,5	79,3
<b>B-Ni@NiF<sub>2</sub>-450</b>	<i>Bulk-Ni</i>	450	46,7	53,3	29,7	40,9
<b>B-Ni@NiF<sub>2</sub>-500</b>	<i>Bulk-Ni</i>	500	65,5	34,5	62,1	24,2
<b>B-Ni@NiF<sub>2</sub>-550</b>	<i>Bulk-Ni</i>	550	90,2	9,8	75,6	6,2
<b>B-Ni@NiF<sub>2</sub>-600</b>	<i>Bulk-Ni</i>	600	93,9	6,1	82,5	3,8
<i>Références</i>	<i>Réactif</i>	<i>T(°C)</i>	<i>%<sub>w</sub>NiF<sub>2</sub></i>	<i>%<sub>w</sub>NiO</i>	<i>%<sub>M</sub> NiF<sub>2</sub></i>	<i>%<sub>M</sub> NiO</i>
<b>Nano-NiO</b>	<i>Nano-NiO</i>	/	0	100,0	0	100
<b>n-NiO@NiF<sub>2</sub>-400</b>	<i>Nano-NiO</i>	400	32,3	67,7	27,3	72,7
<b>n-NiO@NiF<sub>2</sub>-500</b>	<i>Nano-NiO</i>	500	47,7	52,3	41,7	58,3

D'autre part, la série n-NiO@NiF<sub>2</sub> présente, un décalage de réactivité de 100°C environ vers les hautes températures comparé à la série n-Ni@NiF<sub>2</sub> (Figure 3b). L'oxyde de nickel est un matériau

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

couvrant et dense (rapport de Pilling Bedworth ( $R_{PB}$ ) égal à 1,60, voir section IV.B.3), limitant ainsi la diffusion des ions fluor. Au contraire une particule de nickel métallique présente une surface directement accessible aux ions fluor. Ainsi, il est plus aisé de réaliser l'oxydation du nickel métallique sous flux de fluor moléculaire, plutôt qu'un échange anionique oxygène-fluor sans variation du degré d'oxydation. Enfin les points de la courbe de réactivité de la série n-Ni@NiO présentée dans la Figure 3c en pourcentage molaire de nickel métallique ( $\%M_{Ni}$ ) sont très proches de ceux de la série n-Ni@NiF<sub>2</sub>. Dans ce cas, l'effet de la surface lié à la taille, et le caractère passivant du matériau initial n'interviennent pas les précurseurs étant identiques, seules les vitesses de diffusion et la réactivité des ions F<sup>-</sup> et O<sup>2-</sup> vis-à-vis du nickel, de même qu'une différence de diffusion des gaz dans la couche passivante d'oxyde ou de fluorure expliquent les légères différences.

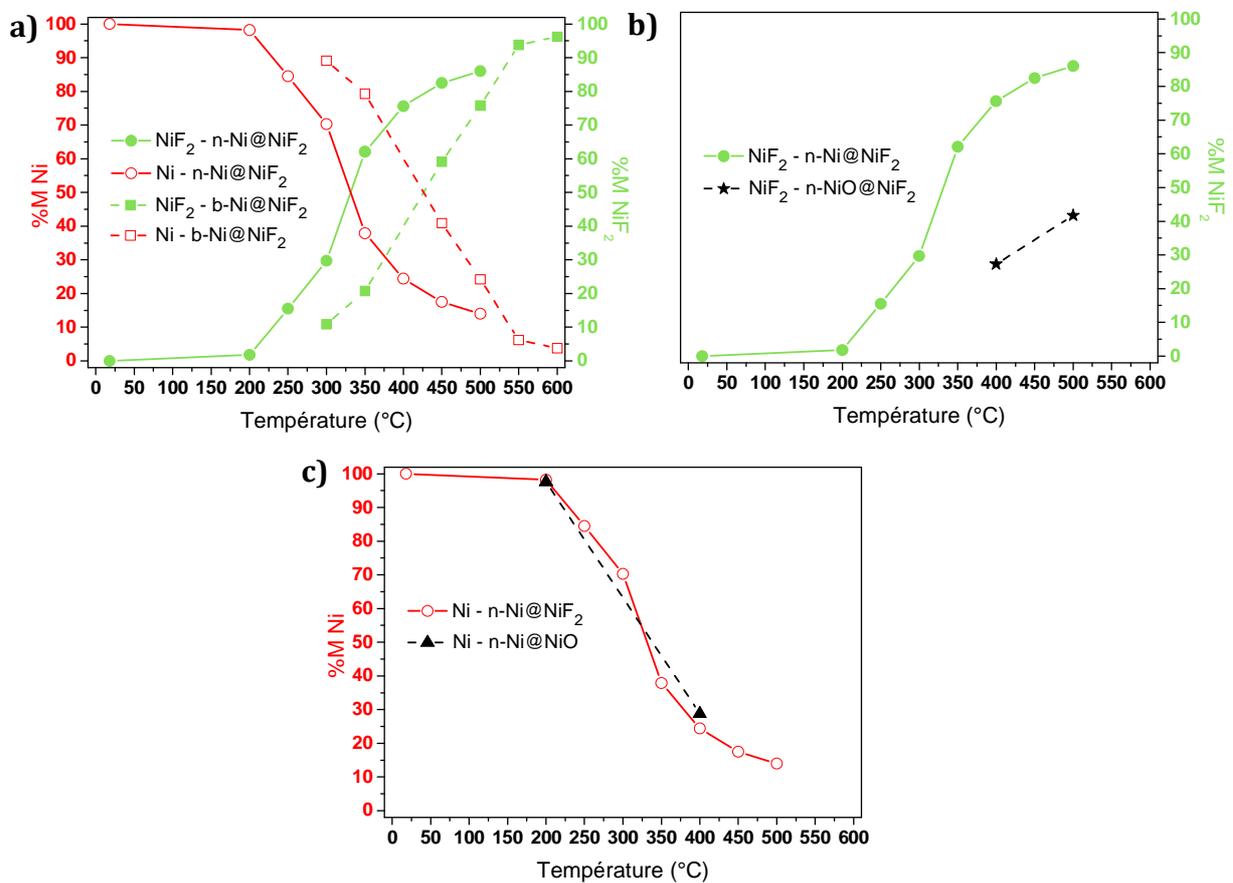


Figure 3 : Courbes de réactivité en fonction de la température, a) effet de la taille de particules lors de la fluoration de nickel micro- et nanométrique b) effet d'une pré-oxydation sur la fluoration, c) comparaison de la fluoration et de l'oxydation du nickel métallique nanométrique

Ainsi la fluoration de particules de nickel métallique donne une courbe de réactivité en forme de S, de pente progressive permettant un contrôle fin et précis de la composition avec la température (Figure 3). La surface en contact avec le fluor, fonction de la taille initiale des

## **IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL**

particules métallique module seulement les températures de réactivité, mais ne semble pas influencer le mécanisme de transformation. En outre, il est plus aisé de réaliser l'oxydation sous flux de fluor moléculaire, plutôt qu'un échange anionique oxygène-fluor, les températures de réactivités étant décalées vers les hautes températures dans le second cas. Dans la suite du chapitre, nous exposerons uniquement les résultats obtenus pour la fluoration du nickel nanométrique.

### **IV.B.2. CARACTERISATION DES NANOSTRUCTURES**

#### **IV.B.2.1. Caractérisations structurales**

Les produits issus de la transformation du nickel nanométrique ont été caractérisés par diffraction des rayons X (Figure 4). Le diffractogramme X du produit initial Nano-Ni présente les pics de diffraction caractéristiques de la structure cristalline du nickel métallique de structure cubique et de groupe d'espace Fm-3m (ICSD # 64989), positionnés à  $44^\circ$ ,  $51^\circ$ ,  $76^\circ$ , et  $93^\circ$  correspondant respectivement aux plans de diffractions (111), (200), (202) et (311).

La mise en contact avec le flux de fluor moléculaire induit l'apparition des pics de diffraction caractéristiques de la structure cubique du fluorure et de groupe d'espace P 42/m n m (ICSD #73727). La raie la plus intense (110) positionnée à  $27^\circ$  en  $2\theta$  est facilement observée à partir de  $250^\circ\text{C}$  pour la série n-Ni@NiF<sub>2</sub>, soit pour une composition molaire de 29,7% (issue du bilan massique de réaction). Dans le même temps, l'élévation de la température de fluoration induit une diminution de l'intensité relative des pics de diffraction du nickel métallique, ce qui indique une conversion directe du nickel vers le fluorure de nickel, et est en accord avec l'avancement de la réaction de fluoration. Les structures cristallines pour l'ensemble des températures de fluoration sont assez similaires, ainsi le mécanisme de transformation ne dépend pas de manière significative de la température, même si le taux de transformation dépend fortement de la température.

Les enregistrements des diffractogrammes X au synchrotron SOLEIL ont été réalisés sur la ligne Cristal au synchrotron Soleil à l'aide d'un diffractomètre de poudre 2-cercle équipé d'un détecteur à pixels hybride de type X-PAD en mode capillaire à la longueur d'onde  $\lambda=0,43622\text{\AA}$ . Les diffractogrammes X ainsi obtenus sont présentés dans la Figure 4.b. Les diffractogrammes enregistrés avec un rayonnement synchrotron sont clairement mieux définis que ceux obtenus en laboratoire, et contiennent moins de fond continu lié à la diffusion diffuse. Les pics de diffraction caractéristiques du fluorure de nickel (II) et du nickel métallique sont présents.

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

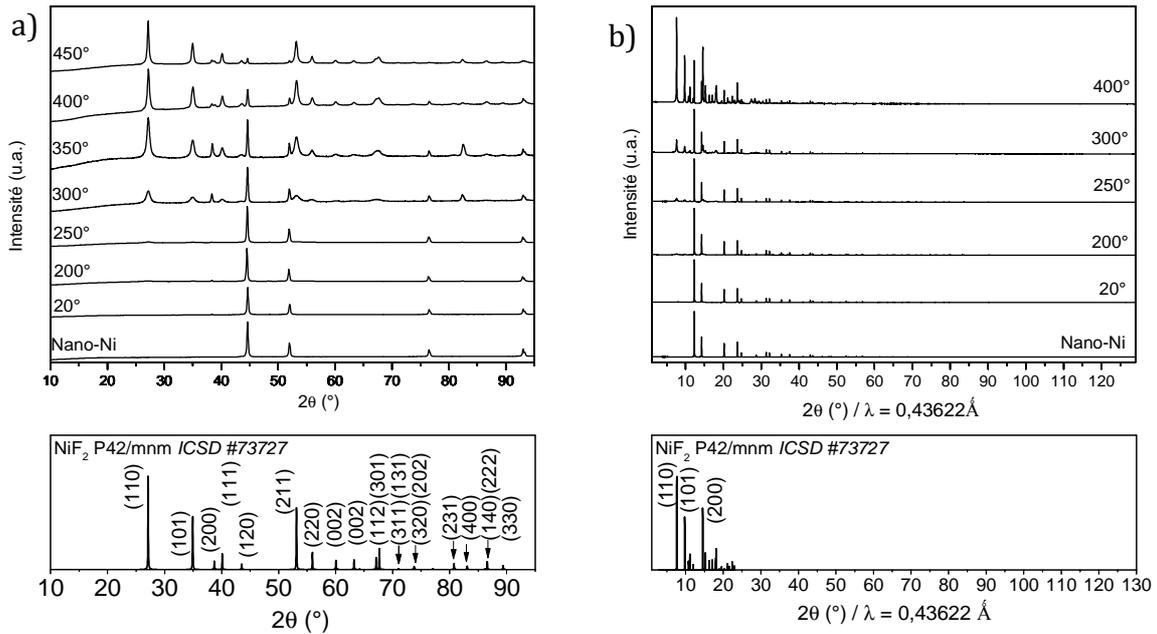


Figure 4 : diffractogrammes X des composés issus de la fluoration à différentes températures comprises entre 20° et 600°C de nickel métallique nanométrique enregistrés au laboratoire en géométrie Bragg Brentano  $\theta$ - $\theta$  à l'aide d'un diffractomètre X-Pert équipé d'une anticathode au cuivre a), à l'aide d'un rayonnement synchrotron en mode capillaire à la longueur d'onde  $\lambda = 0,43622 \text{ \AA}$ .

Pour les deux types d'enregistrements (laboratoire et synchrotron) le calcul des longueurs de cohérence moyenne a été réalisé à partir de la moyenne des longueurs de cohérences suivant les plans (111), (200) et (202) pour le nickel et (110), (101), (211) pour le fluorure de nickel. Les résultats obtenus sont répertoriés dans les Tableau 2 et 3.

La longueur de cohérence moyenne des cristallites calculée par la formule de Scherrer donne une taille moyenne de  $\sim 30$  nm calculée à partir de la moyenne des longueurs de cohérences suivant les plans (111), (200) et (202) répertoriés dans le Tableau 2. Les valeurs ainsi obtenues sont du même ordre de grandeur pour les deux types d'enregistrement, avec une valeur comprise entre 20 et 40 nm pour le nickel métallique avant et après fluoration, et de l'ordre de la dizaine de nanomètres pour les cristallites de fluorures de nickel formées après fluoration. L'étude plus en détails des résultats obtenus en conditions synchrotron montre une stabilité de la longueur de cohérence moyenne du nickel métallique jusqu'à la température de fluoration de 350°C, température pour laquelle débute ensuite une croissance cristalline sous l'effet de la température. De même la longueur de cohérence des cristallites de fluorures de nickel augmente avec la température de fluoration depuis une valeur minimale de 4 nm à 200°C, et jusqu'à 16 nm à 400°C. De plus, pour les trois directions analysées par type de phase cristalline, les valeurs de longueur de cohérence sont globalement homogènes.

#### IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

Tableau 2 : Plans (hkl) de diffraction X en conditions laboratoire des structures cœur-coquille, la position des pics correspondant, l'incertitude sur la position ( $\Delta$ ) et la longueur de cohérence associée ( $\langle L \rangle_{hkl}$ ) sont répertoriés. La longueur de cohérence moyenne de taille de cristallites ( $\langle L \rangle_{moy}$ ) est également répertoriée

Composé	Ni				NiF <sub>2</sub>					
	(hkl)	Position (°)	$\Delta$ (°)	$\langle L \rangle_{hkl}$ (nm)	$\langle L \rangle_{moy}$ (nm)	(hkl)	Position (°)	$\Delta$ (°)	$\langle L \rangle_{hkl}$ (nm)	$\langle L \rangle_{moy}$ (nm)
Nano-Ni	(111)	44,5888	0,0006	43,4	<b>39,0</b>					/
	(200)	51,9379	0,0008	32,6						
	(202)	76,4641	0,0006	42,0						
n-Ni@NiF <sub>2</sub> -20	(111)	44,6206	0,0005	40,0	<b>35,4</b>					/
	(200)	51,969	0,001	29,7						
	(202)	76,4830	0,0009	37,2						
n-Ni@NiF <sub>2</sub> -200	(111)	44,4803	0,0008	54,9	<b>50,8</b>	(110)	26,89	0,02	10,7	<b>10,7</b>
	(200)	51,8242	0,0008	55,6						
	(202)	76,3626	0,0005	43,0						
n-Ni@NiF <sub>2</sub> -250	(111)	44,5615	0,0006	48,2	<b>39,5</b>	(110)	27,44	0,03	28,5	<b>28,5</b>
	(200)	51,912	0,001	32,9		(101)				
	(202)	76,4413	0,0007	39,0		(211)				
n-Ni@NiF <sub>2</sub> -300	(111)	44,6016	0,0006	35,3	<b>32,7</b>	(110)	27,255	0,003	6,6	<b>6,3</b>
	(200)	51,933	0,002	26,0		(101)	34,9	0,1	6,6	
	(202)	76,453	0,001	38,0		(211)	53,2	0,2	5,6	
n-Ni@NiF <sub>2</sub> -350	(111)	44,590	0,002	54,1	<b>42,8</b>	(110)	27,206	0,003	10,2	<b>9,7</b>
	(200)	51,932	0,002	32,2		(101)	34,92	0,04	9,9	
	(202)	76,458	0,002	44,9		(211)	53,17	0,03	9,0	
n-Ni@NiF <sub>2</sub> -400	(111)	44,594	0,004	73,6	<b>55,3</b>	(110)	27,241	0,002	13,7	<b>13,3</b>
	(200)	51,946	0,003	64,0		(101)	35,032	0,004	13,4	
	(202)	76,477	0,004	35,9		(211)	53,19	0,01	12,8	
n-Ni@NiF <sub>2</sub> -450	(111)	44,583	0,003	55,3	<b>82,5</b>	(110)	27,1910	0,0008	16,5	<b>15,9</b>
	(200)	51,92	0,01	123,0		(101)	34,987	0,002	15,6	
						(211)	53,128	0,005	15,7	

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

*Tableau 3: Plans (hkl) de diffraction X en conditions synchrotron des structures coeur-coquille, la position des pics correspondant, l'incertitude sur la position ( $\Delta$ ) et la longueur de cohérence associée ( $\langle L \rangle_{hkl}$ ) sont répertoriés. La longueur de cohérence moyenne de taille de cristallites ( $\langle L \rangle_{moy}$ ) est également répertoriée*

Composé	Ni					NiF <sub>2</sub>				
	(hkl)	Position (°)	$\Delta$ (°)	$\langle L \rangle_{hkl}$ (nm) <sub>i</sub>	$\langle L \rangle_{moy}$ (nm)	(hkl)	Position (°)	$\Delta$ (°)	$\langle L \rangle_{hkl}$ (nm)	$\langle L \rangle_{moy}$ (nm)
Nano-Ni	(111)	12,3079	0,0000	32,1	<b>30,2</b>					
	(200)	14,2224	0,0001	28,4						
	(202)	20,1683	0,0001	30,2						
n-Ni@NiF <sub>2</sub> -20	(111)	12,30721	0,00004	32,4	<b>30,6</b>					
	(200)	14,2215	0,0001	28,8						
	(202)	20,1669	0,0001	30,6						
n-Ni@NiF <sub>2</sub> -200	(111)	12,30744	0,00004	32,4	<b>29,5</b>	(110)	7,61	0,01	3,9	<b>3,7</b>
	(200)	14,2218	0,0001	27,3		(101)	9,76	0,02	3,6	
	(202)	20,1677	0,0002	28,9						
n-Ni@NiF <sub>2</sub> -250	(111)	12,3102	0,0001	37,7	<b>35,3</b>	(110)	7,610	0,003	5,6	<b>5,3</b>
	(200)	14,2245	0,0002	35,6		(101)	9,738	0,005	5,0	
	(202)	20,1716	0,0003	32,7		(211)				
n-Ni@NiF <sub>2</sub> -300	(111)	12,3124	0,0001	43,6	<b>38,2</b>	(110)	7,608	0,001	8,7	<b>7,5</b>
	(200)	14,2276	0,0003	34,1		(101)	9,736	0,002	7,2	
	(202)	20,175	0,001	37,4		(211)	14,553	0,003	6,6	
n-Ni@NiF <sub>2</sub> -400	(111)	12,3090	0,0002	47,6	<b>45,7</b>	(110)	7,6051	0,0002	17,2	<b>15,6</b>
	(200)	51,932	0,002	32,2		(101)	34,92	0,04	9,9	
	(202)	76,458	0,002	44,9		(211)	53,17	0,03	9,0	
n-Ni@NiF <sub>2</sub> -400	(111)	44,594	0,004	73,6	<b>55,3</b>	(110)	27,241	0,002	13,7	<b>13,3</b>
	(200)	51,946	0,003	64,0		(101)	35,032	0,004	13,4	
	(202)	76,477	0,004	35,9		(211)	53,19	0,01	12,8	
n-Ni@NiF <sub>2</sub> -450	(111)	44,583	0,003	55,3	<b>82,5</b>	(110)	27,1910	0,0008	16,5	<b>15,9</b>
	(200)	51,92	0,01	123,0		(101)	34,987	0,002	15,6	
						(211)	53,128	0,005	15,7	

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

Les structures cœur-coquille n-Ni@NiF<sub>2</sub> et les nanoparticules de nickel ont été analysées en utilisant l'analyse par la fonction de distribution de paires (PDF). En effet, l'évaluation des données de diffraction en termes de facteur de structure réduite  $F(Q)$ , et la transformée de Fourier équivalente  $G(r)$ , connue sous le nom de PDF est une technique largement documentée pour prouver la structure de NPs métallique<sup>15</sup>. Les mesures ont été réalisées sur la ligne Cristal au synchrotron Soleil à l'aide d'un diffractomètre de poudre 2-cercle équipé d'un détecteur à pixels hybride de type X-PAD en mode capillaire à la longueur d'onde  $\lambda=0,43622\text{\AA}$ . La diffusion de l'air a été prise en compte à partir d'une mesure avec un capillaire vide. Le domaine angulaire d'analyse est compris entre 1° et 130° en  $2\theta$ ; la valeur maximale du vecteur de diffusion  $Q$  est donc de  $26\text{\AA}^{-1}$  ( $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$ ), nous avons appliqué une coupure à  $25\text{\AA}$  pour l'extraction de la PDF grâce au détecteur XPAD qui possède une statistique de comptage très élevée. Le programme PDFGetX2 a été utilisé pour l'extraction de la PDF.

Les PDF expérimentales et issues des modèles atomiques pour les différents échantillons Nano-Ni et n-Ni@NiF<sub>2</sub> sont présentées dans la Figure 5. On observe une atténuation progressive de l'amplitude des oscillations en fonction de  $r$ , à peu près identique pour tous les échantillons et celles-ci semblent s'annuler au-delà de  $250\text{\AA}$ . A priori, cette dernière valeur nous renseigne sur la dimension des domaines de cohérence au sein des cristallites. Nous sommes donc en présence de matériaux relativement bien cristallisés présentant un ordre sur de grandes distances  $\sim 250\text{\AA}$ . Notez cependant que la diminution de l'amplitude du signal peut aussi avoir une origine instrumentale i. e. la limite de résolution en  $Q$ ; celle-ci peut intervenir plus rapidement que celle associée à la longueur de cohérence dans le cas de matériaux bien cristallisés. Il semble que ce soit le cas ici étant donné que l'on observe une décroissance similaire pour tous les échantillons.

La qualité des données a aussi permis de mener une modélisation des PDF expérimentales à partir d'un modèle structural selon l'équation (1) :

$$G_{calc}(r) = \frac{1}{r} \sum_i \sum_j \left[ \frac{f_i f_j}{\langle f \rangle^2} \delta(r - r_{ij}) \right] - 4\pi\rho_0 \quad (1)$$

faisant intervenir les facteurs de diffusion  $f$  des atomes  $i$  et  $j$  contenus dans le modèle et les distances interatomiques  $r_{ij}$ . Les affinements de PDF ont été réalisés avec le programme PDFGui et s'apparentent à une analyse de type Rietveld effectuée dans l'espace direct.

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

Les affinements ont été réalisés dans différents domaines de distance : 1,1-50 Å, 190-210 Å pour Nano-Ni et, 1,1-10 Å, 10-20 Å, 20-30 Å, 90-110 Å, 190-210 Å pour les compositions n-Ni@NiF<sub>2</sub>-T (T : 20, 200, 250, 300, 400°C). Les facteurs d'échelle des phases, les facteurs de corrélation atomique  $\delta 1$  pour NiF<sub>2</sub> et  $s_{ratio}$  pour Ni ( $r_{cut} = 3,1$  Å) ainsi que les paramètres de mailles ont été affinés en premier, suivi ensuite des positions atomiques, puis des facteurs de déplacement atomique en dernier lieu.

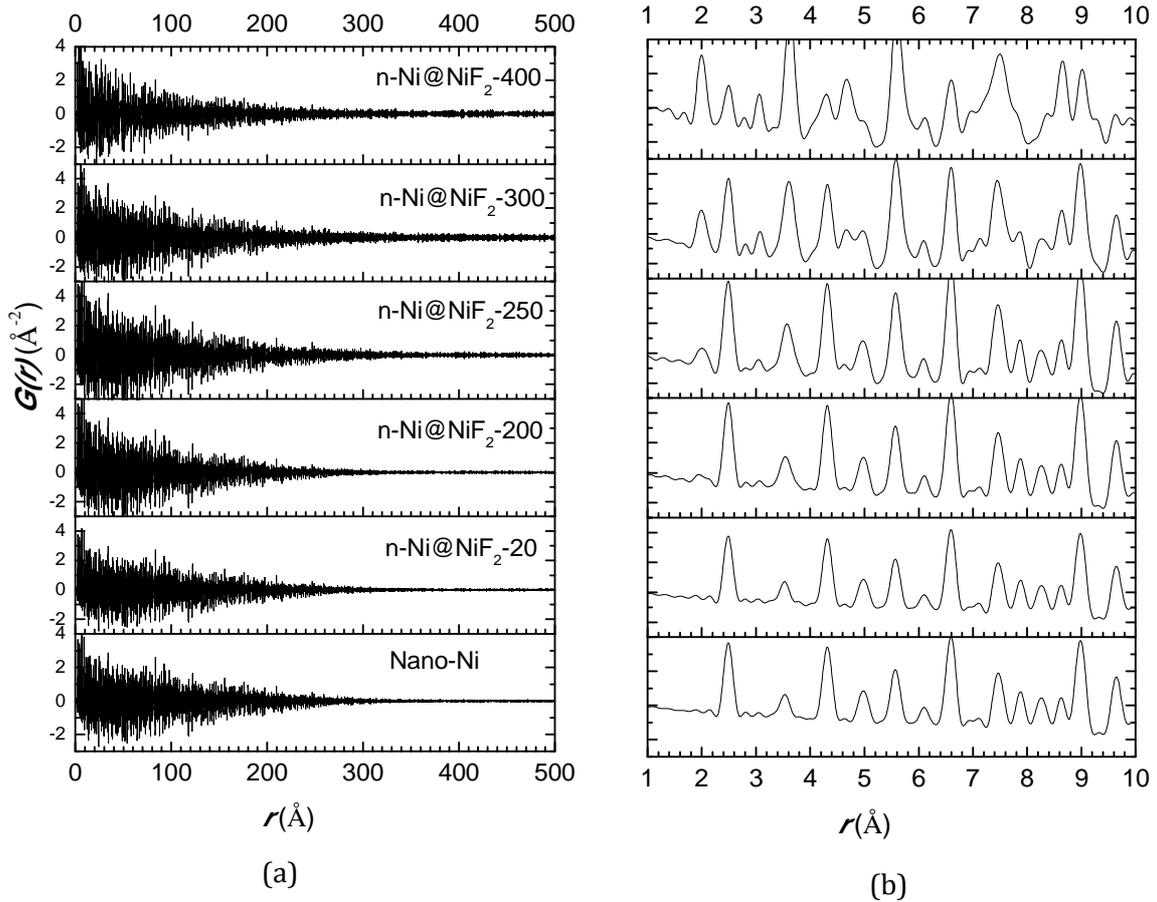


Figure 5: PDF expérimentales des composés Nano-Ni et n-Ni@NiF<sub>2</sub>-T (T : 20, 200, 250, 300, 400 °C) extraites à l'aide du programme PDFgetX2 : (a)  $1 < r < 500$  Å, (b)  $1 < r < 10$  Å

Comme le montre le résultat de l'affinement de la PDF du composé de départ Nano-Ni donné Figure 8 et le Tableau 4, les distances interatomiques observées correspondent à celles attendues pour Ni Fm-3m<sup>16</sup> et l'ordre structural est observé sur de grandes distances, au moins jusqu'à 200 Å. Dans le cas du composé n-Ni@NiF<sub>2</sub>-20, l'affinement a d'abord été mené en considérant la présence de NiF<sub>2</sub> mais l'obtention d'un facteur d'échelle négatif pour cette phase nous a amené à la retirer de l'affinement. L'affinement a donc été réalisé en considérant la présence de Ni uniquement et l'accord est parfait comme l'indique le facteur  $R_w$  (5,6%). Pour l'échantillon n-Ni@NiF<sub>2</sub>-200, l'amorce d'un pic vers 2,0 Å et l'augmentation de l'intensité relative du pic à 3,5 Å caractéristiques respectivement des liaisons Ni-F et Ni-Ni dans NiF<sub>2</sub> P42/mnm<sup>17</sup>, entre premiers

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

voisins, est en accord avec la formation de celui-ci par fluoration (Figure 5). L'affinement a donc été mené en considérant un mélange des deux phases et les valeurs des facteurs d'échelle conduisent à un pourcentage massique de  $19,8 \pm 5,5\%$  de  $\text{NiF}_2$  pour  $1,1 < r < 10 \text{ \AA}$  (Figure 10a). Les affinements réalisés dans différents domaines de  $r$  croissants semblent indiquer que le pourcentage de  $\text{NiF}_2$  diminue lorsque  $r$  augmente (Tableau 4). On notera cependant que l'erreur sur le calcul de ce pourcentage massique augmente également considérablement pour les différents domaines d'affinement successif.

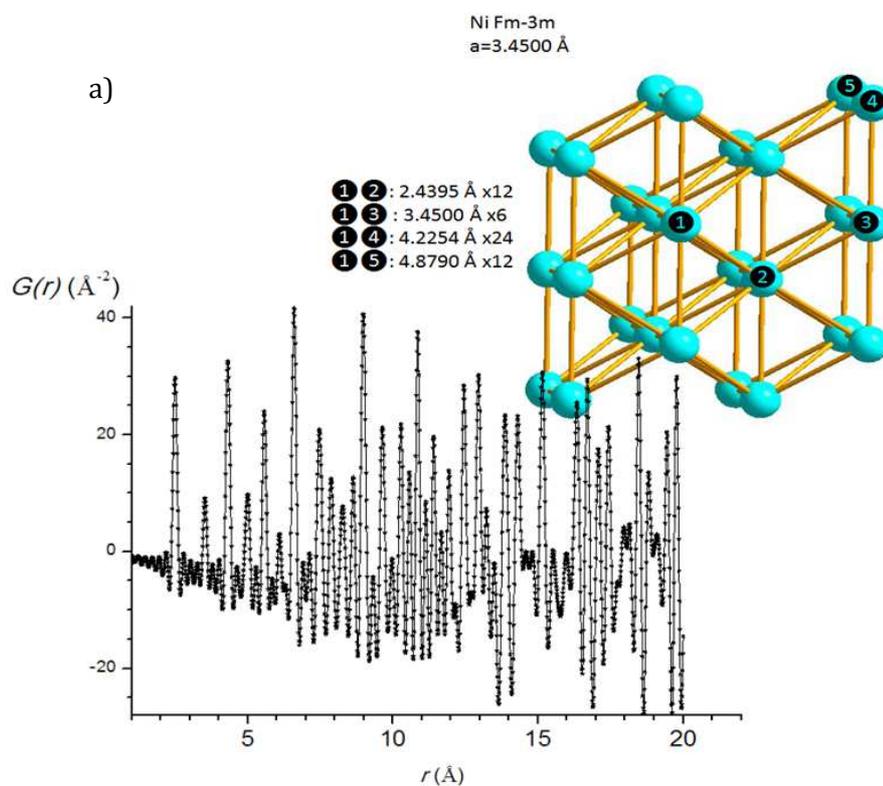


Figure 6: PDF théorique du composé Ni ( $Fm-3m$   $a=3,45 \text{ \AA}$ <sup>16</sup>) calculée à l'aide du programme PDFGui pour  $1 < r < 20 \text{ \AA}$ . Indexation des premiers pics/premières distances interatomiques en lien avec la structure.

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

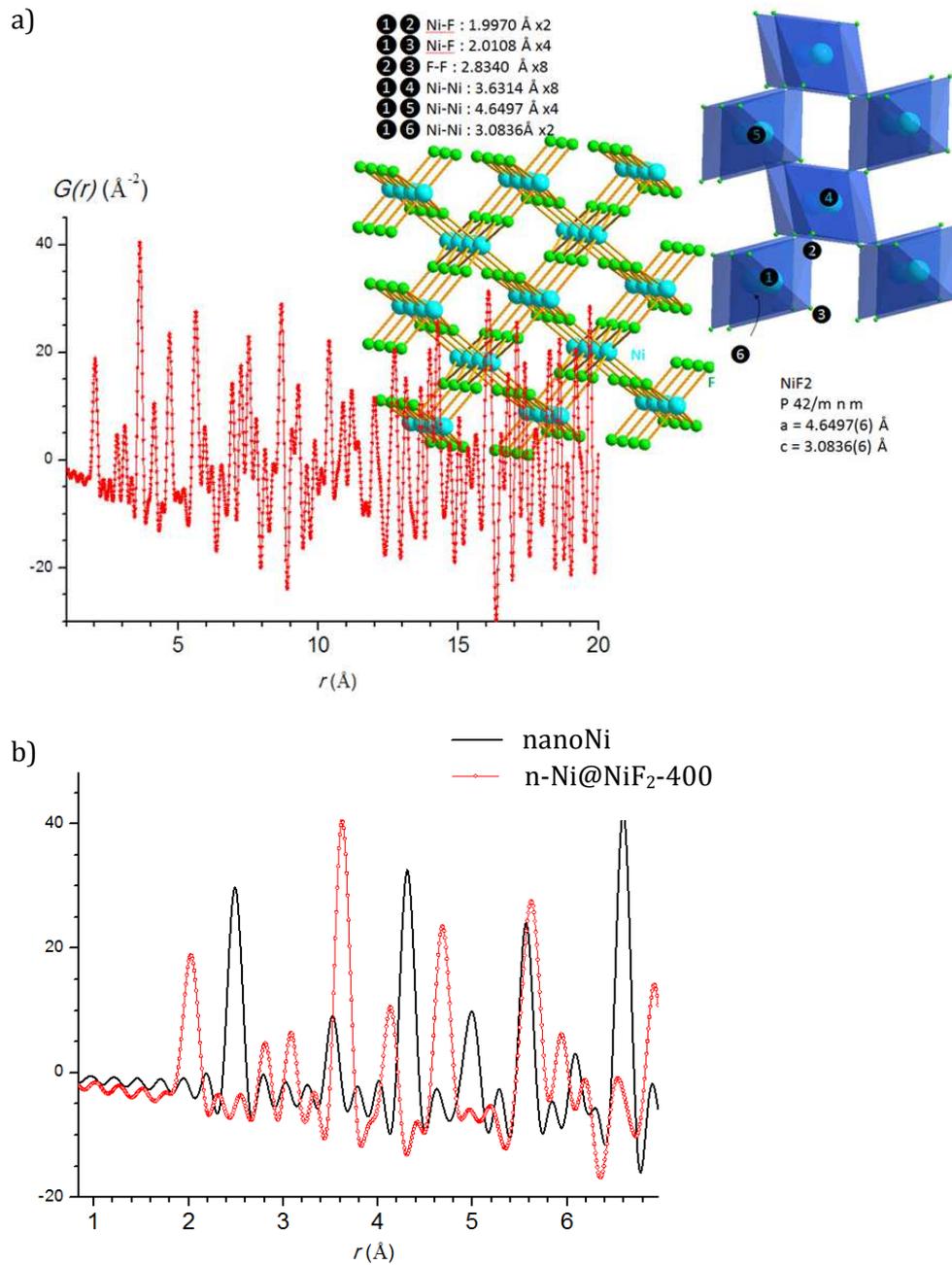


Figure 7: PDF théorique du composé (a) NiF<sub>2</sub> (P 4<sub>2</sub>/m n m, a=4,6497(6)Å c=3,0836(6)Å) calculée à l'aide du programme PDFGui pour 1 < r < 20 Å . Indexation des premiers pics/premières distances interatomiques en lien avec la structure, (b) Comparaison des PDF des composés nano-Ni et n-Ni@NiF<sub>2</sub>-400 pour 1 < r < 7Å

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

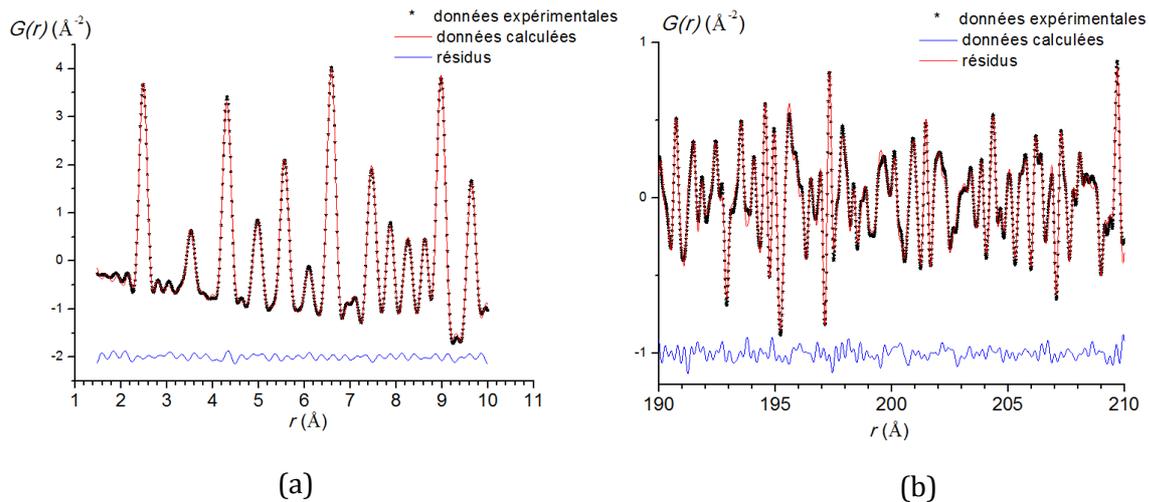


Figure 8 : Affinements de la PDF de Nano-Ni en considérant la structure  $Ni Fm-3m$ <sup>16</sup>, dans deux intervalles de distance : (a)  $1 < r < 10 \text{ \AA}$  et (b)  $190 < r < 210 \text{ \AA}$

Pour les compositions suivantes, les affinements réalisés dans le domaine de distance  $1,1 < r < 10 \text{ \AA}$  indiquent une augmentation continue du pourcentage massique de  $NiF_2$  lorsque la température de fluoration augmente :  $49,3 \pm 3,7\%$  à  $250^\circ\text{C}$ ,  $71,5 \pm 1,7\%$  à  $300^\circ\text{C}$  et  $87,7 \pm 1,1\%$  à  $400^\circ\text{C}$ . Notez que ces valeurs sont très proches des pourcentages massiques déterminés par prise de masse (cf. Figure 10 b,c,d,e et Tableau 4). Pour les échantillons n-Ni@ $NiF_2$ -250 et n-Ni@ $NiF_2$ -300, les affinements menés sur différents domaines de distance révèlent par ailleurs une diminution continue de la teneur en  $NiF_2$  pour les grandes distances. En revanche, cette variation de composition au sein du matériau n'est pas constatée dans le cas de n-Ni@ $NiF_2$ -400.

Ces résultats indiquent clairement une diffusion du fluor au sein du matériau et viennent également appuyer la morphologie cœur-coquille des phases intermédiaires obtenues à  $200$ ,  $250$  et  $300^\circ\text{C}$ .

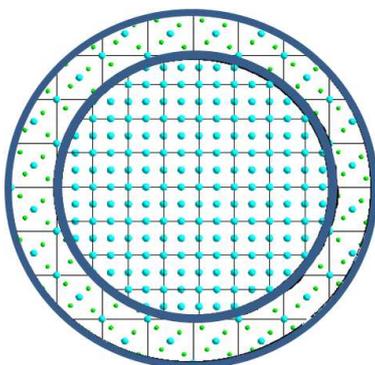
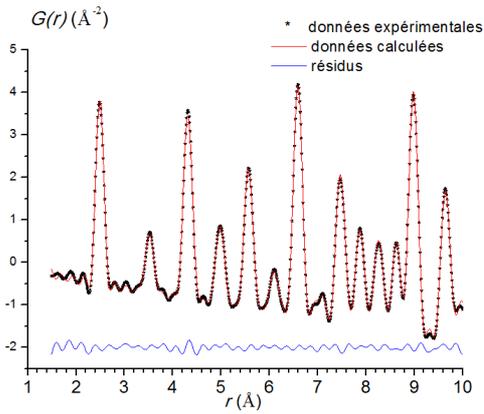


Figure 9: Représentation schématique de la structure cœur-coquille Ni- $NiF_2$

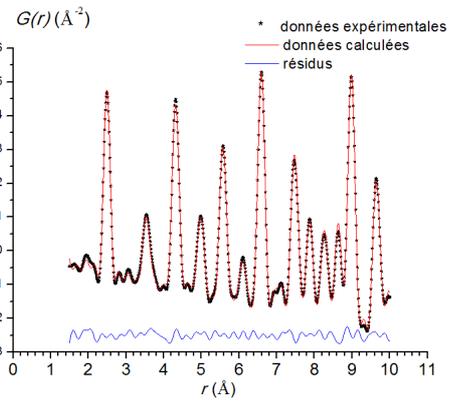
En effet, puisque l'épaisseur de la coquille  $NiF_2$  est beaucoup plus faible que le rayon du cœur Ni, l'étendue des distances relevées au sein de la coquille est aussi beaucoup plus faible que celle dans le cœur (Figure 9). A  $400^\circ\text{C}$ , la fluoration est presque totale et le matériau devient homogène en composition.

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL



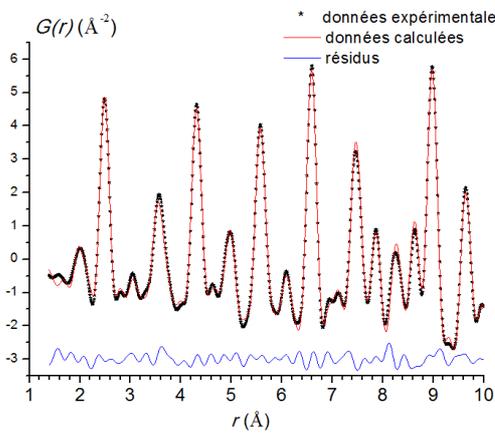
n-Ni@NiF<sub>2</sub>-20

(a)



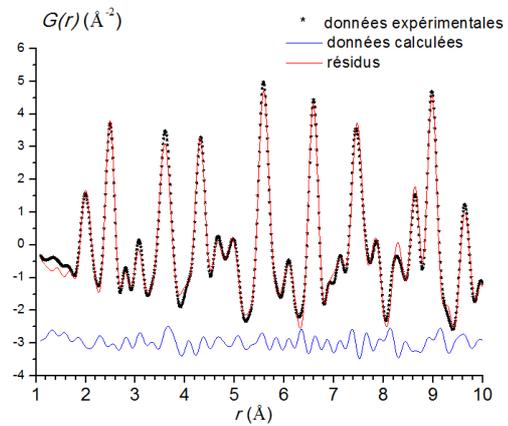
n-Ni@NiF<sub>2</sub>-200

(b)



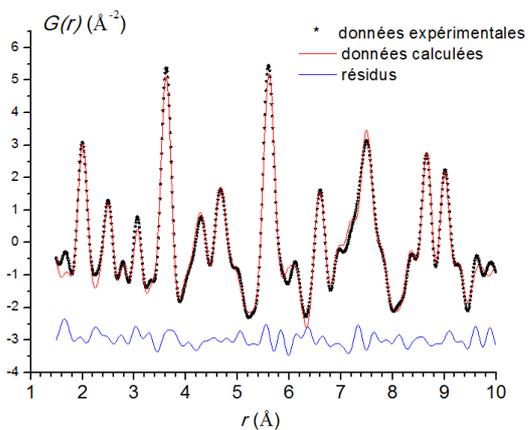
n-Ni@NiF<sub>2</sub>-250

(c)



n-Ni@NiF<sub>2</sub>-300

(d)



n-Ni@NiF<sub>2</sub>-400

(e)

Figure 10 : Affinements de la PDF des composés n-Ni@NiF<sub>2</sub>-T dans un domaine de distances  $1 < r < 10$  Å en considérant les structures Ni Fm-3m<sup>16</sup> et NiF<sub>2</sub> P4<sub>2</sub>/mnm<sup>17</sup>: (a) T = 20 °C, (b) 200, (c) 250, (d) 300, (e) 400°C.

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

Tableau 4 : Résultats de l'affinement des PDF des composés Nano-Ni et n-Ni@NiF<sub>2</sub>-T

Référence	Domaine de distances $r$ (Å)	Paramètres de maille (Å)	% en masse	R <sub>w</sub>
<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-400</b>	0-10	Ni: a = 3.5237 (0.0028) NiF <sub>2</sub> : a = 4.6503 (0.0039) b = 3.0808 (0.0041)	0.122 (0.011) 0.877 (0.011)	0.131
	10-20	3.523 (0.001) 4.6505 (0.0018) 3.0822 (0.0015)	0.107 (0.013) 0.892 (0.013)	0.128
	20-30	3.52295 (0.00075) 4.6505 (0.0013) 3.0834 (0.0013)	0.116 (0.016) 0.883 (0.016)	0.114
	20-40	3.52281 (0.00044) 4.65034 (0.00076) 3.08317 (0.00082)	0.126 (0.011) 0.873 (0.011)	0.125
<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-300</b>	0-10	3.5217 (0.0013) 4.6471 (0.0073) 3.0801 (0.0074)	0.284 (0.017) 0.715 (0.017)	0.121
	10-20	3.5219 (0.0005) 4.65191 (0.0058) 3.0814 (0.004)	0.341 (0.032) 0.658 (0.032)	0.124
	20-30	3.52155 (0.00039) 4.6498 (0.0062) 3.0838 (0.0059)	0.41 (0.05) 0.58 (0.05)	0.114
<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-250</b>	0-10	3.522 (0.001) 4.650 (0.019) 3.077 (0.021)	0.506 (0.037) 0.493 (0.037)	0.082
	10-20	3.52213 (0.00039) 4.638 (0.024) 3.080 (0.013)	0.655 (0.071) 0.344 (0.071)	0.078
	20-30	3.52240 (0.00031) 4.617 (0.024) 3.104 (0.017)	0.766 (0.062) 0.233 (0.062)	0.083
	90-110	3.52257 (9.7e-005) 4.60 (0.05) 3.105 (0.037)	0.96 (0.10) 0.03 (0.10)	0.112
	190-210	3.52299 (0.00012) 4.613 (0.078) 3.126 (0.051)	0.96 (0.28) 0.03 (0.28)	0.225
<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-200</b>	0-10	3.523 (0.001) 4.690 (0.047) 3.086 (0.054)	0.801 (0.055) 0.198 (0.055)	0.059
	10-20	3.52342 (0.00042) 4.694 (0.069) 3.086 (0.066)	0.93 (0.08) 0.06 (0.08)	0.0630
	20-30	3.52317 (0.00031) 4.64 (0.11) 3.10 (0.11)	0.972 (0.068) 0.027 (0.068)	0.102
	90-110	3.52320 (8.9e-005) 4.657 (0.013) 3.079 (0.015)	0.939 (0.099) 0.060 (0.099)	0.204
<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-20</b>	0-50	3.52331 (0.00015)		0.056
<b>Nano-Ni</b>	0-50	3.52308 (0.00016)		0.051
	90-110	3.52306 (0.00011)		0.088
	190-210	3.52300 (0.00013)		0.141

### IV.B.2.2. Caractérisations morphologiques

L'observation de la morphologie par microscopie électronique à transmission du produit de départ Nano-Ni révèle une structure sphérique (Figure 11). L'échantillon est composé de billes de tailles variables comprises entre 5 et 150 nm en accord avec les données fournies par le distributeur. Les sphères sont compactes, mono-grains et de surfaces lisses.

Après contact avec le fluor moléculaire à 20°C (n-Ni@NiF<sub>2</sub>-20), une coquille se forme à la surface de certaines nano-billes de nickel métallique. La morphologie sphérique des particules est conservée. A 200°C, l'ensemble des particules présente une enveloppe de contraste plus claire, révélant une structure cœur-coquille dont le cœur serait composé de nickel et la coquille de fluorure de nickel. L'interface entre le cœur et la coquille semble continu. Visuellement, l'épaisseur de la coquille est identique quel que soit le diamètre total de la particule. L'élévation de la température de fluoration à 250°C induit la croissance de l'épaisseur de la coque en accord avec l'avancement de la transformation chimique et la formation de fluorure de nickel. A partir de 250°C, quelques fissures de la coque sont observées, puis à 300°C cette dernière est morcelée. L'imagerie MET des produits synthétisés entre 350°C et 450°C permet de mettre en évidence le mécanisme de pulvérisation de la coquille de fluorure de nickel, avec à 350°C, l'obtention de demi-sphères et l'apparition de plus petites particules de tailles et de formes irrégulières dont la taille moyenne est de 19,90 nm environ. A 400°C et 450°C, des amas de particules d'environ 34 et 38 nm respectivement, de formes irrégulières et monocristallines sont observés. Ainsi les températures de fluoration modulent fortement la morphologie des nanostructures obtenues.

Les mesures de tailles de particules ont été réalisées à l'aide du logiciel ImageJ sur une cinquantaine de particules par échantillon; les histogrammes obtenus sont représentés sur la Figure 13. Initialement, les particules de Nano-Ni (Figure 12a) présentent un diamètre centré à 50 nm avec un diamètre minimal de 8 nm et un diamètre maximal de 134 nm avec une répartition gaussienne. Après mise en contact avec le fluor moléculaire et jusqu'à 250°C, la distribution en taille reste homogène d'allure proche d'une gaussienne, avec une légère augmentation de la taille moyenne de particule. Cette augmentation de taille est en accord avec la réactivité des atomes de nickel de surface avec le fluor moléculaire. En effet, le volume de maille divisé par le nombre de motifs dans la maille du fluorure de nickel est égale à 33 Å<sup>3</sup> (V= 66,674 Å<sup>3</sup> et Z=2) contre 10 Å<sup>3</sup> (V=10,266 Å<sup>3</sup> et Z=4) pour le nickel métallique, qui se traduit par une variation volumique liée à la croissance de l'épaisseur de la coquille de fluorure de nickel.

#### IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

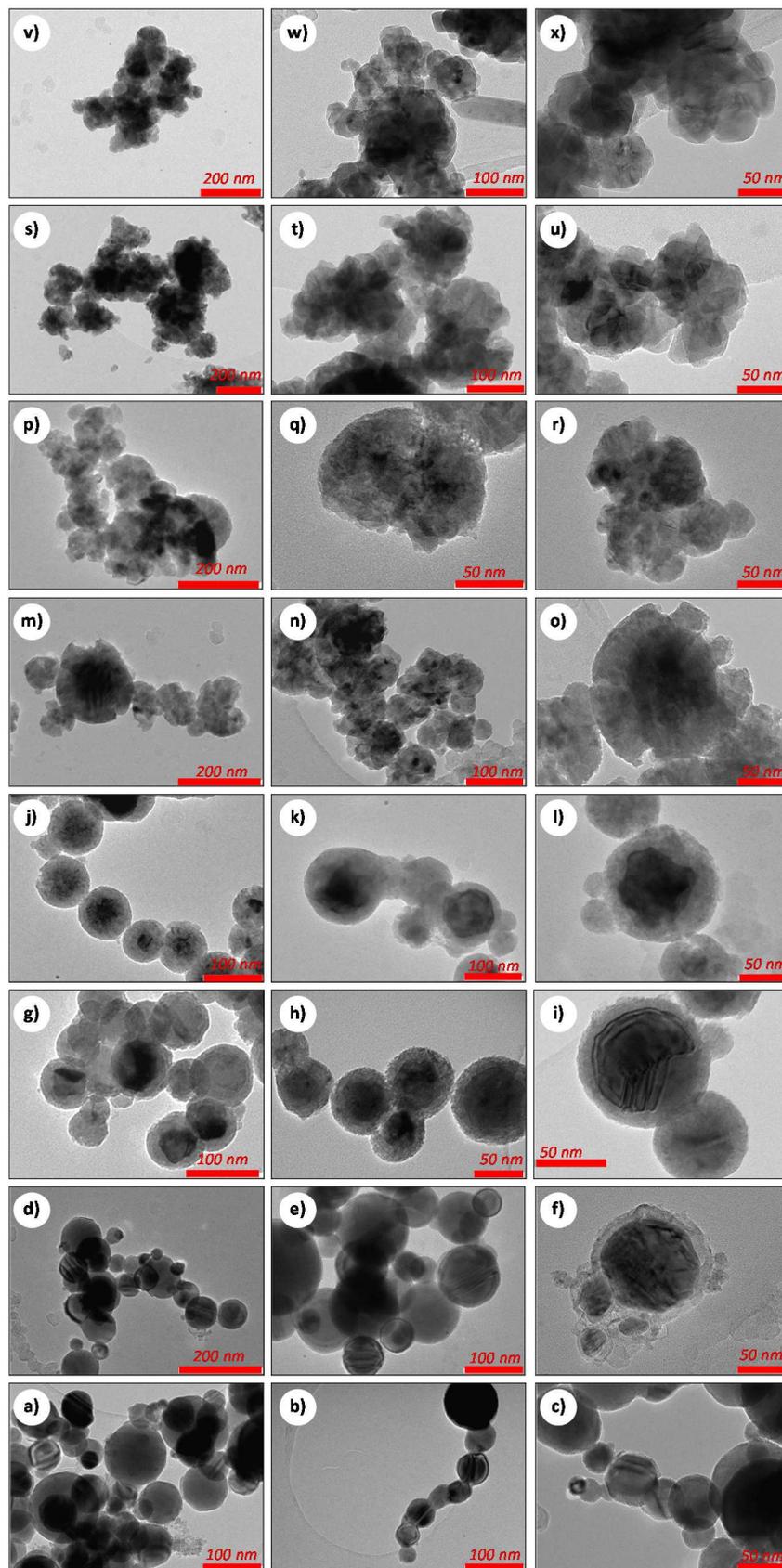


Figure 11 : Clichés de MET des produits Nano-Ni (a-c), et n-Ni@NiF<sub>2</sub> fluoré à 20 (d-f), 200 (g-i), 250 (j-l), 300 (m-o), 350 (p-r), 400 (s-u), 450 °C(v-x).

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

Il est important de noter un abaissement de la taille de particule minimale, lié au phénomène de rupture de la coque observé à partir de 250°C (Figure 12). Pour les températures de fluoration comprises entre 300 et 450°C, la distribution en taille de particule s'étale. Deux mécanismes sont associés à cet élargissement de distribution : i) l'élévation de la température de fluoration permet une croissance cristalline des particules de fluorures de nickel (II) provoquant un décalage des valeurs vers les hautes valeurs de diamètres de particules, ii) l'augmentation du taux de transformation du nickel en fluorure de nickel entraîne la désagrégation partielle voire complète de la coquille de fluorure de nickel (II) donnant naissance à des particules de plus petites tailles. L'étalement de la distribution en taille de particules correspond avec la zone de température situé sur la pente de la courbe en S.

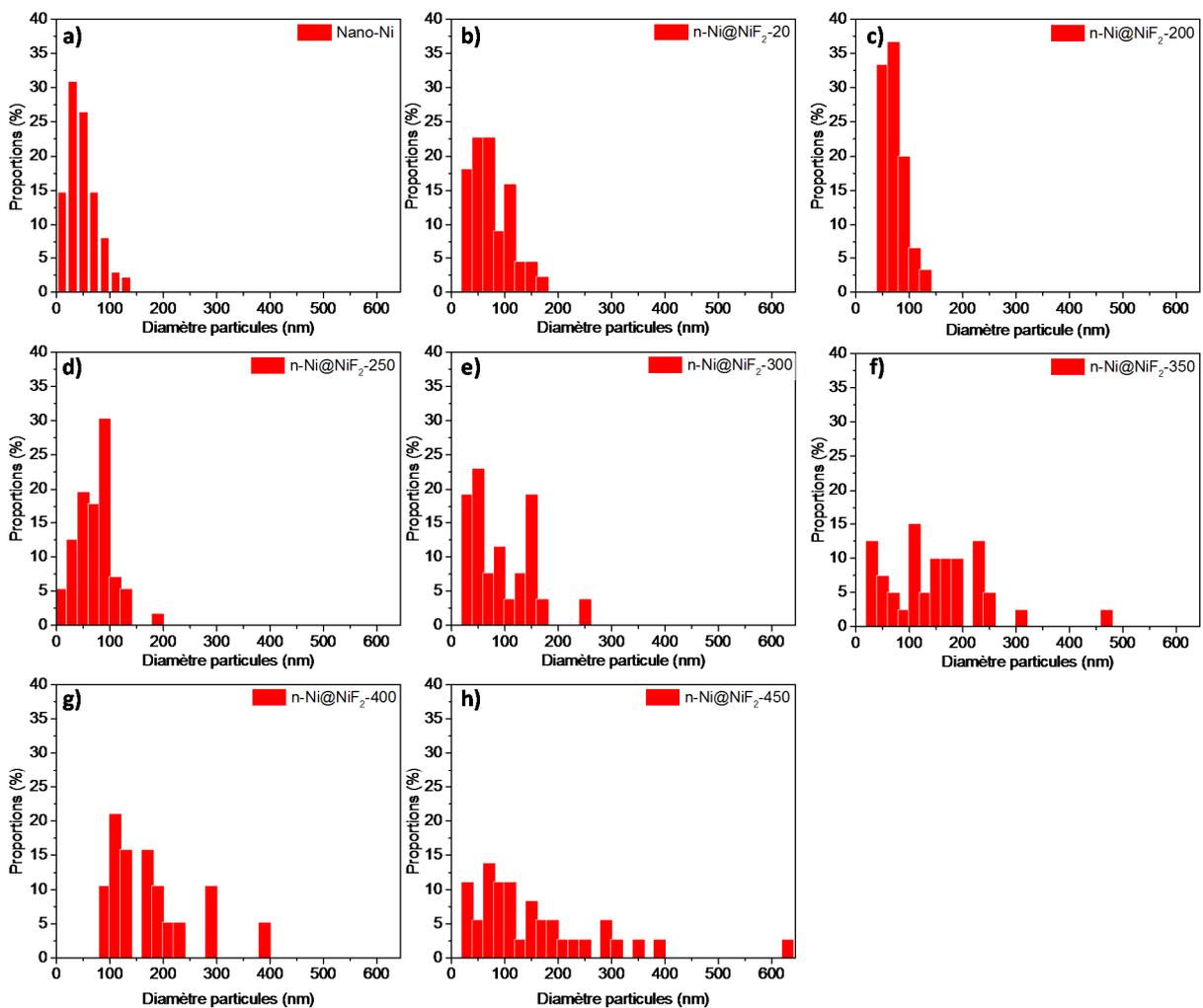


Figure 12 : Distribution granulométrique des particules Nano-Ni a) et des cœur-coquilles n-Ni@NiF<sub>2</sub> synthétisées à b) 20, c) 200, d) 250, e) 300, f) 350, g) 400 h) 450°C sous flux de fluor moléculaire

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

L'évolution de l'épaisseur de la coquille de fluorure de nickel (II) en fonction de la température de fluoration est représentée dans la Figure 13a. L'épaisseur de la coquille croît clairement avec la température de fluoration. A partir de 350°C, la distinction entre la coquille et le cœur ne peut être faite, en raison de la formation de nombreuses cristallites par décohésion de la coquille. La valeur moyenne de la taille de ces dernières a été mesurée : ~20, ~35, et ~38 nm pour n-Ni@NiF<sub>2</sub>-350, n-Ni@NiF<sub>2</sub>-400, n-Ni@NiF<sub>2</sub>-450 respectivement. Pour les températures de fluoration de 200 et 250°C, l'épaisseur de la coquille n'est pas dépendante de la taille des particules (Figure 13b), le processus de diffusion de l'espèce fluorante étant ainsi le processus limitant de la réactivité. A 300°C en revanche, l'épaisseur de la coquille croît avec la taille de la particule. Cela n'est pas en accord avec l'augmentation de la réactivité avec la surface des particules. Ainsi, à 300°C, la rupture de la coquille permet une fluoration accrue du cœur de nickel et conduit à l'augmentation de l'épaisseur de la coquille avec la quantité de nickel disponible laquelle est liée au diamètre totale de la particule.

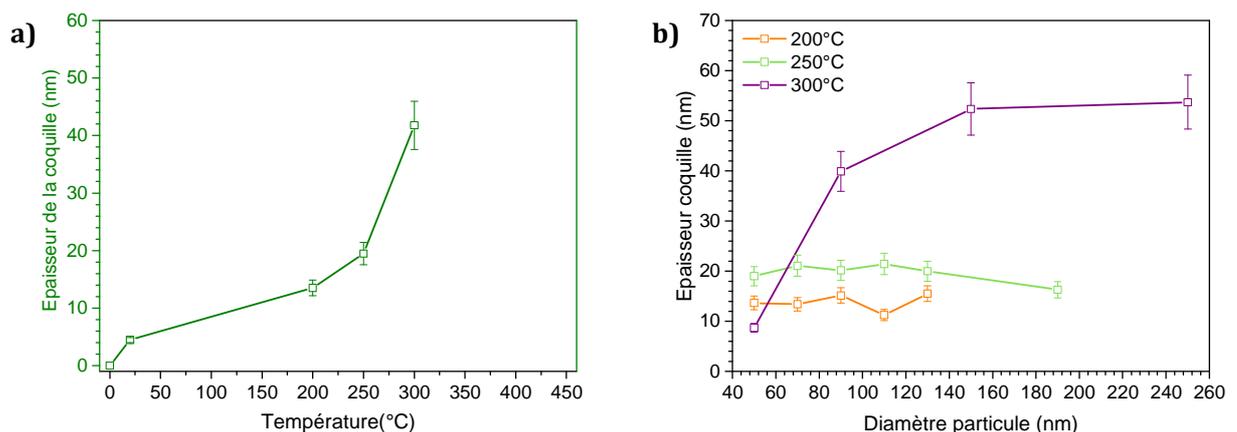


Figure 13 : a) Evolution de l'épaisseur moyenne de la coquille de fluorure de nickel(II) en fonction de la température de fluoration des matériaux ; b) Evolution de l'épaisseur moyenne de la coquille de fluorure de nickel(II) en fonction du diamètre global de particules pour les températures de fluoration de 200, 250 et 300°C

### IV.B.3. MECANISME DE FORMATION

Grâce aux caractérisations réalisées sur les matériaux de la série n-Ni@NiF<sub>2</sub> nous pouvons proposer un mécanisme de formation des structures cœur-coquille en fonction de la température de fluoration. Le mécanisme général proposé est présenté dans la Figure 14, et peut être décomposé en trois étapes en fonction de la température de fluoration ; i) la fluoration des nanoparticules de nickel par diffusion des ions fluorures, et formation d'une coquille de fluorure de nickel ; ii) l'augmentation du taux de transformation induit des fissures qui permettent l'accès

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

du fluor moléculaire au cœur du nickel et donc sa fluoration ; iii) les fissures provoquent la décohésion de la coquille et la formation de NPs de fluorure de nickel agrégé aléatoirement.

En effet, le traitement des nanoparticules de nickel métallique sous un flux de fluor moléculaire, conduit à la fluoration des atomes de surface. Cette fluoration est réalisée dès les basses températures, puisque dès 20°C, les clichés de microscopie révèlent la formation d'une fine couche de fluorure de nickel à la surface des nanoparticules. Plus la température de fluoration augmente, plus l'épaisseur de la couche de fluorure est importante. Il résulte donc de la fluoration la formation d'une structure de type « cœur-coquille » avec une couche de fluorure continue et adhérente au cœur de nickel. Il apparaît par l'analyse en microscopie électronique à transmission que l'épaisseur de cette couche dépend peu du diamètre initial de la nanoparticule métallique. Or, c'est la diffusion de l'espèce fluorante vers l'intérieur de la sphère, qui conduit à la transformation progressive du nickel métallique en fluorure de nickel et donc qui contrôle le rapport entre la quantité de nickel et celle de fluorure de nickel. Ainsi, pour un même temps de fluoration, l'augmentation de la température permet d'augmenter le coefficient de diffusion du fluor dans le matériau. La couche de fluorure de nickel formée en surface du nickel métallique est de nature couvrante. En effet, le rapport de Pilling Bedworth ( $R_{PB}$ ), qui permet d'évaluer le caractère couvrant d'une couche de surface plane, est supérieur à 1, dans notre cas, il est égal à 3,1). Le calcul a été réalisé avec la formule ( 2 ), adaptée des oxydes, avec  $M_{\text{fluorure}}$  : la masse molaire du fluorure de nickel ( $M= 96,69 \text{ g/mol}$ ) et  $M_{\text{métal}}$  : celle du nickel ( $M= 58,69 \text{ g/mol}$ ),  $\rho_{\text{fluorure}}$  : la masse volumique du fluorure de nickel ( $\rho= 4,72 \text{ g/cm}^3$ ) et  $\rho_{\text{métal}}$  celle du nickel ( $\rho= 8,9 \text{ g/cm}^3$ ),  $n$  est le nombre d'atomes de nickel dans la formule du fluorure, ici  $n=1$ .

$$R_{PB} = \frac{V_{\text{fluorure}}}{V_{\text{métal}}} = \frac{M_{\text{fluorure}}\rho_{\text{métal}}}{n M_{\text{métal}}\rho_{\text{fluorure}}} \quad ( 2 )$$

Notons, que dans le cas de l'oxyde de nickel NiO, le rapport  $R_{PB}$  de la couche est lui aussi supérieur à 1 et vaut 1,60, ce qui justifie la nécessité de fluorer à haute température pour obtenir la transformation complète des nanoparticules de NiO en NiF<sub>2</sub> formées au chapitre III . Ainsi, alors que le nickel métallique est très réactif vis-à-vis du fluor, la coquille de fluorure de nickel formée limite la diffusion du fluor au sein du matériau, et ainsi l'accès aux atomes de nickel non convertis, ce qui conduit à la formation d'une structure de type cœur-coquille. De manière concomitante à la diffusion du fluor, une possible diffusion du nickel dans la couche de fluorure est à discuter. En effet, le phénomène de double diffusion (cationique : Ni<sup>2+</sup> et anionique : F<sup>-</sup>), proche de l'effet Kirkendall, s'accompagne de la diffusion de lacunes qui peuvent coalescer, donnant lieu à la formation de vides dans la structure. Ce type de phénomène a pu être observé notamment dans le cas de structures cœur-coquille Ni@NiO<sup>18</sup>, lors de l'oxydation sous air de nanoparticules de nickel

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

à 300°C pour des temps allant de 90 à 210 minutes. Dans notre cas, l'aspect du cœur de nickel reste inchangé après exposition au flux de fluor moléculaire, le cœur de nickel apparaît compact et homogène, et aucun vide n'est observé. Ainsi, à partir de ces éléments, le mécanisme de croissance de la couche de fluorure de nickel semble être dû seulement un mécanisme de diffusion du fluor. Il est à noter que l'effet Kirkendall (diffusions anionique et cationique, mais aussi de lacunes avec la formation de cavité au sein des nanoparticules) n'a été que très peu rapporté pour des fluorures, ainsi seuls les exemples concernant des nanoparticules de  $\text{NaYF}_4$  et  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$  ont été rapportés<sup>19-20</sup>. L'augmentation de la proportion de  $\text{NiF}_2$  s'accompagne d'un grossissement des nanoparticules en bon accord avec l'augmentation du volume unitaire de maille de  $\text{NiF}_2$  par rapport à celui de Ni.

Au-delà de 250°C, la morphologie des nanoparticules change, induisant un changement de mécanisme de formation des nanostructures. En effet, les images de microscopie électronique révèlent que la couche de fluorure de nickel n'est plus continue, mais est craquelée avec de larges creux allant jusqu'à la surface du nickel métallique en cœur de particules. La formation de fissures peut résulter de plusieurs facteurs. Premièrement de la couche elle-même ; quand le rapport  $R_{\text{PB}}$  est grand, la couche (plane) subit des contraintes en compression importantes conduisant à la formation de craquelures. Par ailleurs ici, la couche n'est pas plane mais en flexion. Deuxièmement, la coquille de fluorure et le cœur de nickel ne possèdent pas le même coefficient de dilatation thermique. Cette différence induit, lorsque la température devient significative, une contrainte supplémentaire sur la couche de fluorure.

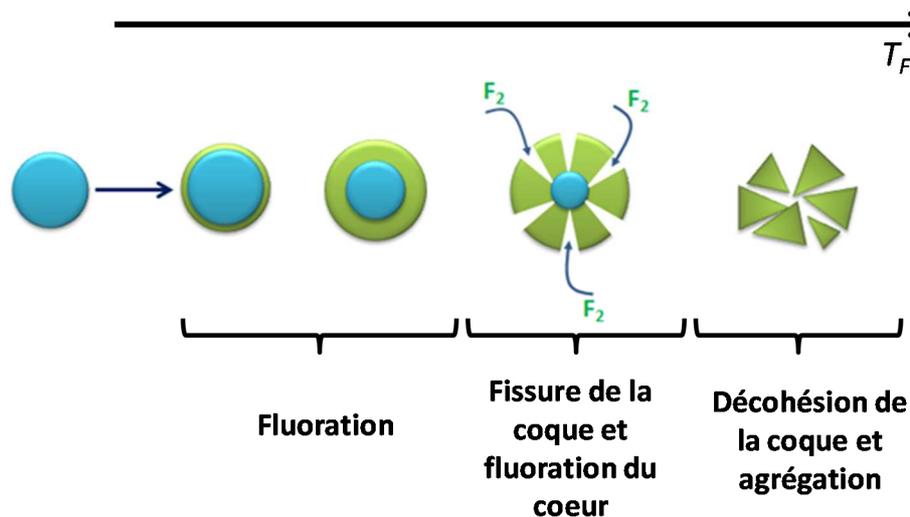


Figure 14 : Schématisation du mécanisme de fluoration de nano-billes de nickel pour la formation de structures cœur-coquille

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COQUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

La formation de ces craquelures entraîne alors à une décohésion de la coquille de fluorures, avec la formation de nanoparticules isolées de  $\text{NiF}_2$ , et elle révèle à nouveau du nickel métallique au fluor moléculaire qui peut alors l'oxyder aisément. Ainsi, les ruptures de la coque offrent de nouveaux chemins de diffusion au fluor, le cœur de nickel est alors directement accessible entraînant une transformation accrue des nano-billes de nickel entre 250 et 350°C (Figure 3 a) Cela correspond en effet à la pente  $\Delta\%_{\text{NiF}_2} / \Delta T$  de la courbe de réactivité en forme de S. Au-delà de 350°C, seul une très faible quantité de nickel n'est pas fluorée, et des NPs de fluorures de nickel sont obtenues et agrégées entre elles de façon aléatoire.

### IV.C. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES COEUR-COQUILLE NI/NIF<sub>2</sub>

Comme il a déjà été précisé dans la partie étude électrochimique des composés nanotubes de carbone multiparois fonctionnalisés par des nanoparticules de fluorure de fer au chapitre III (section III.D), un apport de conduction intime avec le fluorure de nickel doit permettre l'obtention de meilleures performances du fluorure de nickel. Dans ce chapitre, l'idée est de faire l'apport de conduction interne via la partie métallique de cœur du composé coeur-coquille.

Les composés coeur-coquille présentés dans les parties précédentes ont été mélangés soit avec 10% massique de PVDF, soit tout d'abord mélangés à 25% en masse de nanofibres de carbone (NFs) pour un apport de conduction externe, puis l'ensemble a été mélangé à 10% massique de PVDF. 0,2 mL de carbonate de propylène sont ajoutés afin d'obtenir une suspension déposable sur un collecteur de courant en acier inoxydable. **Il s'agit bien de mélanger le matériau coeur-coquille sans tenir compte de la quantité de matière active (fraction massique de  $\text{NiF}_2$  par rapport à celle de Ni) et de pouvoir comparer chaque matériau coeur-coquille l'un par rapport à l'autre.**

Les batteries à anode de lithium et cathode du matériau coeur-coquille ont été cyclées en tests galvanostatiques en milieu électrolytique  $\text{LiPF}_6$  1M EC/PC/ 3DMC selon un protocole de tests à régime de courant lent favorisant la cinétique de diffusion du lithium : il consiste alors à appliquer un courant de réduction de C/40 et un courant d'oxydation de C/160 pendant 10 cycles.

La fenêtre de potentiels du processus redox a été définie en fonction des potentiels d'oxydoréduction de l'électrolyte et du matériau. Elle doit être suffisamment large pour couvrir l'ensemble des phénomènes électrochimiques attendus sans endommager l'électrolyte. Ainsi, pour nos composés, elle a été fixée entre 1,0 et 4,3V. Au moins trois tests électrochimiques identiques ont été menés pour chaque matériau de façon à avoir des courbes répétables et d'en extraire une représentative de l'ensemble des données récoltées.

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

Il s'agit donc d'appliquer dans ce paragraphe un test de décharge à régime de courant lent pour favoriser la diffusion du lithium dans l'intégralité du matériau au fur et à mesure des cycles de charge décharge.

### IV.C.1. CONDUCTION DE CŒUR PAR LE NICKEL METALLIQUE

La Figure 15 montre les premiers et deuxièmes cycles pour les différentes nanostructures coeur-coquille. Le premier cycle est systématiquement différent de celui du deuxième cycle en ce qui concerne le profil de courbe électrochimique. Un large plateau de capacité  $C_{red}$  (Cycle 1) dépassant quasi systématiquement la valeur de capacité théorique intrinsèque de la partie active ( $C_{théo\ corr}$ ) dans l'électrode a lieu (Tableau 5). Cette capacité théorique intrinsèque a été calculée en tenant compte du pourcentage massique réel du  $NiF_2$  dans l'électrode. Dès la deuxième réduction, la valeur de capacité en réduction ( $C_{red}$  cycle 2) est inférieure à la valeur  $C_{théo\ corr}$ , on peut donc suspecter la mise en place d'un mécanisme de décomposition électrolytique (formation d'une SEI) lors du premier cycle comme cela avait été déjà été proposé par Mitra et al. Plus la nanoparticule croît lors de la fluoration, plus la capacité de réduction au 1<sup>er</sup> cycle augmente jusqu'à la pulvérisation de la nanoparticule à 350°C et la diminution conjointe de cette capacité.

On doit alors s'affranchir des résultats obtenus sur le 1<sup>er</sup> cycle pour mieux comprendre le fonctionnement du matériau. A partir du deuxième cycle, le rapport  $C_{oxn}/C_{redn}$ , systématiquement inférieur à 1, montre une limitation du système en oxydation malgré l'application d'un régime de courant plus faible en oxydation qu'en réduction. La reformation du composé  $NiF_2$  semble donc un point critique du système. Cette reformation semble plus effective au bout de quelques cycles ou bien pour une faible teneur en  $NiF_2$ , en d'autres termes pour une faible couche de  $NiF_2$  ou une nanostructuration poussée, le processus redox générant un broyage des particules<sup>21</sup>. Le deuxième cycle montre que le composé fluoré à 300°C présente la meilleure capacité et donc que le maintien de la nanostructure combiné avec le plus fort taux de transformation de nickel en fluorure de nickel semble un optimum pour les performances électrochimiques. On doit souligner que cette capacité est cependant faible dans tous les cas et que les rendements faradiques sont donc très faibles et que de plus ces capacités s'effondrent très vite avec le cyclage. Le potentiel de décharge moyen (pris entre 1V et la cassure en oxydation sur le courbe galvanostatique) et la surtension associée  $\eta$  augmentent avec le cyclage pour un même composé et évolue assez aléatoirement pour un même cycle d'un composé à l'autre. L'apport de la conduction de cœur ne semble pas un paramètre discriminant permettant une amélioration du potentiel de la batterie.

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

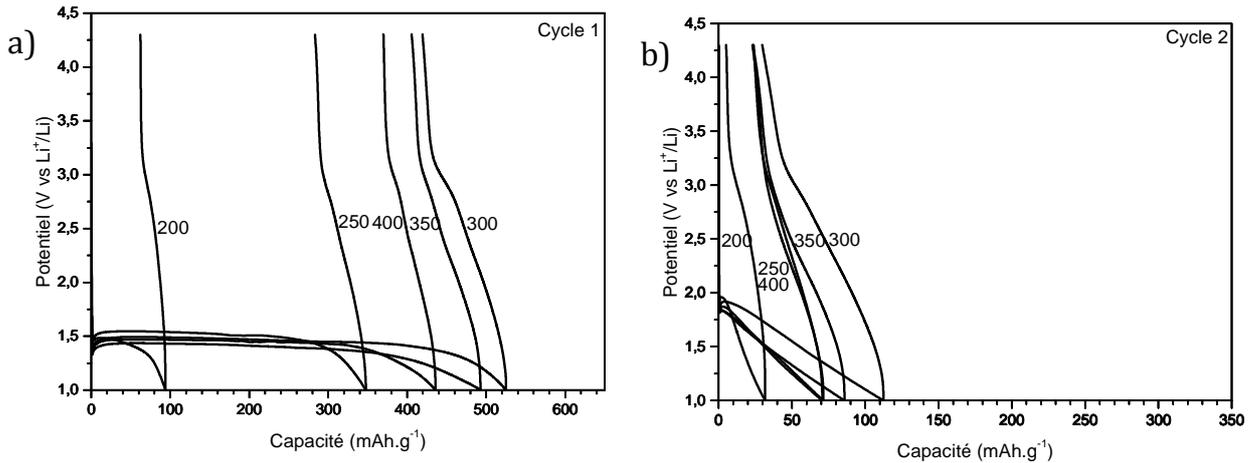


Figure 15 : Premier et deuxième cycle des nanoparticules de nickel fluorées de 200 à 450°C utilisées comme cathode de batterie au lithium

Nous avons donc entrepris d'ajouter des nanofibres de carbone (25% en masse) à nos composés par un simple broyage manuel pour pouvoir apporter une conduction électronique externe à notre matériau d'électrode. Les nanofibres de carbone ont été choisies car elles présentent une structure tubulaire creuse, dont l'unidimensionnalité favorise la formation d'un réseau de percolation. De plus la cavité interne liée à la robustesse mécanique des fibres permet l'accommodation de la variation du volume de l'électrode lors des différents cycles <sup>22</sup>.

Tableau 5 : Performances électrochimiques des composés coeur-coquille n-Ni@NiF<sub>2</sub>-T avec T égale à 200, 250, 300, 350, et 400°C.

n-Ni@NiF <sub>2</sub> -200			C <sub>théo corr</sub> <b>86,0 mAh/g</b>		
Cycle	C <sub>red</sub> (mAh/g)	C <sub>ox</sub> (mAh/g)	E <sub>r</sub> (V)	η (V)	C <sub>oxn</sub> /C <sub>redn</sub>
1	<b>94,0</b>	31,6	2,02	0,59	0,34
2	31,8	26,6	2,09	0,59	0,84
3	27,0	23,6	2,08	0,64	0,87
4	24,0	21,9	2,08	0,67	0,91
5	22,4	20,5	2,07	0,68	0,92
6	19,9	18,3	2,07	0,69	0,92
7	17,5	16,5	2,08	0,71	0,94
8	15,8	15,1	2,08	0,72	0,96
9	14,4	13,9	2,08	0,74	0,97
10	13,1	12,6	2,07	0,75	0,96

#### IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-250</b>			<b>C<sub>théo corr</sub> : 164,8 mAh/g</b>		
Cycle	Cred (mAh/g)	Cox (mAh/g)	E <sub>T</sub> (V)	η (V)	C <sub>oxn</sub> /C <sub>redn</sub>
1	<b>347,7</b>	64,3	1,94	0,43	0,18
2	71,6	48,4	1,90	0,44	0,68
3	50,4	37,8	1,86	0,54	0,75
4	34,9	27,7	1,92	0,68	0,79
5	22,8	19,8	2,07	0,90	0,87
6	16,7	14,5	2,22	1,09	0,87
7	12,9	11,3	2,25	1,13	0,88
8	8,7	7,9	2,35	1,24	0,91
9	5,9	5,6	2,39	1,29	0,95
10	4,5	4,3	2,38	1,29	0,96

<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-300</b>			<b>C<sub>théo corr</sub> : 344,6 mAh/g</b>		
Cycle	Cred (mAh/g)	Cox (mAh/g)	E <sub>T</sub> (V)	η (V)	C <sub>oxn</sub> /C <sub>redn</sub>
1	<b>525,1</b>	105,7	1,98	0,53	0,20
2	112,4	82,6	2,01	0,52	0,73
3	85,8	69,2	1,99	0,58	0,81
4	68,7	59,1	1,97	0,60	0,86
5	56,4	51,2	1,96	0,64	0,91
6	48,7	45,4	1,97	0,67	0,93
7	43,5	40,8	1,96	0,69	0,94
8	36,7	35,7	1,98	0,73	0,97
9	33,5	32,3	1,98	0,76	0,96
10	27,7	27,8	2,02	0,82	1,00

<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-350</b>			<b>C<sub>théo corr</sub> : 419,5 mAh/g</b>		
Cycle	Cred (mAh/g)	Cox (mAh/g)	E <sub>T</sub> (V)	η (V)	C <sub>oxn</sub> /C <sub>redn</sub>
1	<b>492,7</b>	87,1	1,86	0,46	0,18
2	85,8	62,4	1,87	0,47	0,73
3	59,6	48,7	1,85	0,53	0,82
4	43,0	39,0	1,85	0,60	0,91
5	29,8	29,4	1,93	0,73	0,99
6	23,3	23,1	1,96	0,79	0,99
7	17,7	16,8	1,96	0,86	0,95
8	10,4	10,0	2,10	0,98	0,96
9	5,7	5,7	2,20	1,10	1,00
10	3,1	3,5	2,28	1,20	1,13

<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-400</b>			<b>C<sub>théo corr</sub> : 457,9 mAh/g</b>		
Cycle	Cred (mAh/g)	Cox (mAh/g)	E <sub>T</sub> (V)	η (V)	C <sub>oxn</sub> /C <sub>redn</sub>
1	<b>435,8</b>	66,0	1,91	0,46	0,15
2	70,6	46,8	1,95	0,51	0,66
3	52,2	39,9	1,93	0,55	0,76
4	43,7	35,9	1,93	0,56	0,82
5	39,3	33,2	1,93	0,58	0,84
6	35,8	31,1	1,94	0,59	0,87
7	33,6	29,7	1,93	0,60	0,88
8	32,1	28,7	1,94	0,61	0,89
9	30,1	27,4	1,94	0,62	0,91
10	29,3	26,8	1,94	0,63	0,91

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

### IV.C.2. CONDUCTION EXTERNE PAR DES NANOFIBRES DE CARBONE

Les courbes galvanostatiques sont présentées en Figure 16. Les profils de première réduction sont semblables à ceux obtenus sans apport de carbone, en revanche un plateau d'oxydation plus marqué à environ 3V apparait avec l'apport de carbone. Les capacités d'oxydation sont améliorées. Et donc les performances électrochimiques des matériaux (Tableau ). A la fois cyclabilité, surtension, capacité et tension sont meilleures. La limitation des performances reste cependant liée à l'étape d'oxydation et l'on peut remarquer que contrairement aux précédents résultats, le composé fluoré à 300°C ne se démarque pas et que plus la fluoration est poussée, meilleures sont les performances électrochimiques. L'apport de conduction externe est donc primordial pour améliorer les performances électrochimiques des fluorures de nickel.

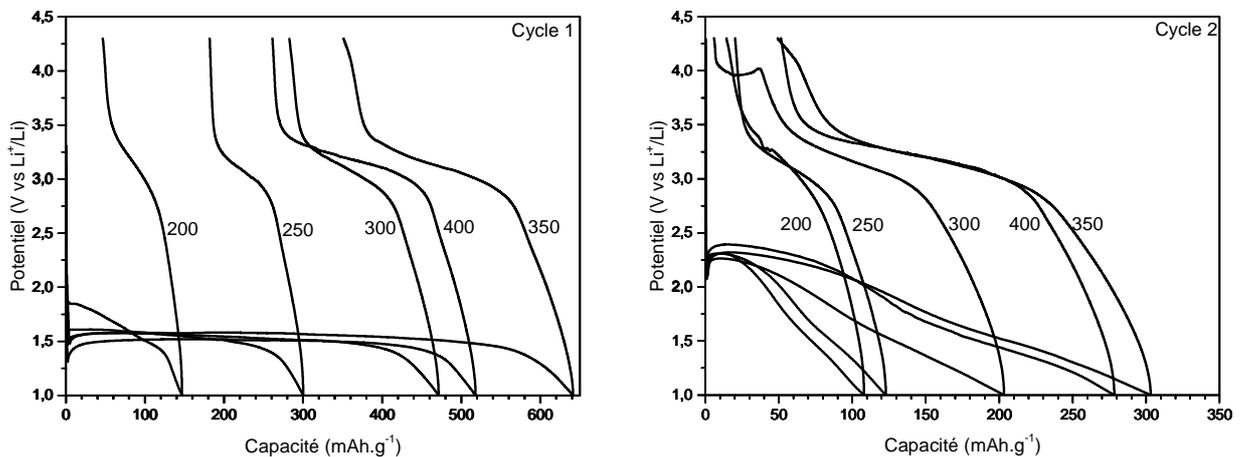


Figure 16 : Premier et deuxième cycle des nanoparticules de nickel fluorées de 200 à 450°C mélangées à 25% massique de nanofibres de carbone, le tout utilisé comme cathode de batterie au lithium

## IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

Tableau 6 : Performances électrochimiques des différents composés coeur-coquille n-Ni@NiF<sub>2</sub>-T, avec T égale à 200, 250, 300, 350 et 400°C entourés de nanofibres de carbone

n-Ni@NiF <sub>2</sub> -200 / NF				C <sub>théo corr</sub> : 86,0 mAh/g	
Cycle	Cred (mAh/g)	Cox (mAh/g)	E <sub>T</sub> (V)	η (V)	C <sub>oxn</sub> /C <sub>redn</sub>
1	146,6	100,3	2,33	0,71	0,68
2	108,0	93,7	2,41	0,64	0,87
3	98,1	86,2	2,39	0,66	0,88
4	88,7	79,6	2,37	0,67	0,90
5	80,9	74,2	2,36	0,67	0,92
6	75,7	70,2	2,34	0,68	0,93
7	72,6	66,9	2,32	0,67	0,92
8	68,7	64,0	2,31	0,68	0,93
9	67,2	61,8	2,30	0,69	0,92
10	66,8	59,1	2,26	0,69	0,88

n-Ni@NiF <sub>2</sub> -250 / NF				C <sub>théo corr</sub> : 164,8 mAh/g	
Cycle	Cred (mAh/g)	Cox (mAh/g)	E <sub>T</sub> (V)	η (V)	C <sub>oxn</sub> /C <sub>redn</sub>
1	300,7	118,2	2,27	0,72	0,39
2	122,8	102,6	2,41	0,58	0,84
3	107,9	94,5	2,41	0,60	0,88
4	95,4	86,8	2,39	0,61	0,91
5	87,7	80,5	2,38	0,62	0,92
6	82,9	76,8	2,37	0,63	0,93
7	78,5	73,0	2,34	0,63	0,93
8	76,1	70,5	2,33	0,63	0,93
9	74,0	69,0	2,32	0,63	0,93
10	69,7	65,4	2,31	0,63	0,94

n-Ni@NiF <sub>2</sub> -300 / NF				C <sub>théo corr</sub> : 344,6 mAh/g	
Cycle	Cred (mAh/g)	Cox (mAh/g)	E <sub>T</sub> (V)	η (V)	C <sub>oxn</sub> /C <sub>redn</sub>
1	471,2	188,7	2,27	0,74	0,40
2	203,2	197,4	2,41	0,73	0,97
3	190,0	163,5	2,38	0,73	0,86
4	169,1	160,4	2,36	0,79	0,95
5	186,0	136,0	2,33	0,78	0,73
6	142,6	115,2	2,29	0,78	0,81
7	125,5	109,0	2,25	0,78	0,87
8	123,1	116,1	2,27	0,86	0,94
9	117,2	108,3	2,25	0,86	0,92
10	124,3	125,4	2,30	0,96	1,01

#### IV. NANOPARTICULES COEUR-COUILLE NICKEL-FLUORURE DE NICKEL

<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-350 / NF</b>			C <sub>théo corr</sub> : 457,9 mAh/g		
Cycle	Cred (mAh/g)	Cox (mAh/g)	E <sub>T</sub> (V)	η (V)	C <sub>oxn</sub> /C <sub>redn</sub>
1	641,1	290,5	2,31	0,75	0,473
2	303,1	254,0	2,43	0,68	0,847
3	256,6	246,0	2,44	0,71	0,930
4	238,6	229,0	2,42	0,74	0,964
5	230,0	218,6	2,40	0,76	0,942
6	216,5	218,0	2,40	0,77	0,996
7	215,6	220,9	2,38	0,79	0,967
8	208,5	216,7	2,38	0,83	0,921
9	192,1	208,8	2,39	0,86	0,953
10	183,2	143,3	2,22	0,72	-

<b>n-Ni@NiF<sub>2</sub>-400 / NF</b>			C <sub>théo corr</sub> : 477,3 mAh/g		
Cycle	Cred (mAh/g)	Cox (mAh/g)	E <sub>T</sub>	η	C <sub>oxn</sub> /C <sub>redn</sub>
1	517,5	256,8	2,32	0,81	0,50
2	278,2	226,8	2,46	0,70	0,82
3	239,2	209,4	2,44	0,75	0,88
4	215,5	195,9	2,43	0,78	0,91
5	196,3	183,2	2,47	0,78	0,93
6	185,4	175,0	2,48	0,81	0,94
7	169,8	165,0	2,47	0,89	0,97
8	167,3	164,6	2,42	0,88	0,98
9	166,2	161,7	2,45	0,85	0,97
10	152,1	151,0	2,49	0,85	0,99

### **IV.D. CONCLUSION DE CHAPITRE**

---

La maîtrise des conditions de fluoration, sous flux de fluor moléculaire pendant trois heures pour des températures comprises entre 20°C et 450°C a permis de synthétiser des matériaux à base de nickel et de fluorure de nickel, de composition, de morphologie contrôlées et variées. Les bilans massiques révèlent une courbe de réactivité en forme de S, de pente progressive qui permet un contrôle précis de la composition avec la température. Il est ainsi possible d'obtenir des matériaux à proportions de phases NiF<sub>2</sub> et Ni modulables. Le pourcentage molaire en fluorure de nickel est compris entre 1,8 et 86%, résultats corroborés par les pourcentages obtenus par affinements des diffractogrammes X, affinements des fonctions de distribution de paires. La diffraction des rayons X indique la transformation directe du nickel en fluorure de nickel, sans intermédiaire cristallin. En outre, on peut clairement identifier sur les clichés de microscopie électronique la formation de structures cœur-coquille Ni-NiF<sub>2</sub> jusqu'à 300°C, dont l'interface cœur-coquille semble continue. Les mesures réalisées sur les clichés de microscopie indiquent que l'épaisseur de la coquille de fluorure de nickel croît avec la température de fluoration, mais elle est indépendante de la taille des particules jusqu'à 250°C. La réactivité est donc limitée par le processus de diffusion de l'espèce fluorante au sein de la couche de fluorure de nickel de nature couvrante. Au-delà de 250°C, la température de fluoration module fortement la morphologie des matériaux, des fissures dans la couche de fluorures de nickel apparaissent, suivies de la désagrégation de celle-ci en nanoparticules de fluorures de nickel. L'affinement des PDF mené sur différents domaines de distances révèle une diminution continue de la teneur en NiF<sub>2</sub> pour les grandes distances, indiquant clairement une diffusion du fluor au sein du matériau et appuyant la morphologie cœur-coquille. L'étude électrochimique révèle la mise en place d'un mécanisme de conversion du nickel du degré d'oxydation +II au degré d'oxydation zéro lors de la première réduction. Le système est limité en oxydation, et le processus redox s'accompagne d'un broyage électrochimique des particules. L'apport de conduction de cœur par le nickel métallique ne semble pas améliorer le potentiel de la batterie. L'ajout de NFs aux composés en revanche, permet la formation d'un réseau de conduction extérieure, contenant les particules issues du broyage électrochimique, et améliorant les performances électrochimiques. L'apport de conduction externe est donc primordial pour améliorer les performances électrochimiques des fluorures de nickel.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV :

1. Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J., Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical reviews* **2004**, *104* (9), 3893-946.
2. Murray, C. B.; Kagan, C.; Bawendi, M., Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annual Review of Materials Science* **2000**, *30* (1), 545-610.
3. Rogach, A. L., *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. 2008.
4. Moon, G. D.; Ko, S.; Min, Y.; Zeng, J.; Xia, Y.; Jeong, U., Chemical transformations of nanostructured materials. *Nano Today* **2011**, *6* (2), 186-203.
5. Tracy, J. B.; Weiss, D. N.; Dinenga, D. P.; Bawendi, M. G., Exchange biasing and magnetic properties of partially and fully oxidized colloidal cobalt nanoparticles. *Physical Review B* **2005**, *72* (6), 064404.
6. Skumryev, V.; Stoyanov, S.; Zhang, Y.; Hadjipanayis, G.; Givord, D.; Nogues, J., Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. *Nature* **2003**, *423* (6942), 850-3.
7. Iglesias, O.; Labarta, A.; Batlle, X., Exchange bias phenomenology and models of core/shell nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2008**, *8* (6), 2761-80.
8. Inderhees, S.; Borchers, J.; Green, K.; Kim, M.; Sun, K.; Strycker, G.; Aronson, M., Manipulating the magnetic structure of Co core/CoO shell nanoparticles: implications for controlling the exchange bias. *Physical review letters* **2008**, *101* (11), 117202.
9. Feng, S.; Xu, R., New materials in hydrothermal synthesis. *Accounts of chemical research* **2001**, *34* (3), 239-47.
10. Lutar, K.; Borrmann, H.; Leblanc, M., Recent Developments in the Synthesis of Inorganic Fluorides. In *Advanced inorganic fluorides: synthesis, characterization and applications*, Elsevier: 2000; pp 5-49.
11. Dambournet, D.; Demourgues, A.; Tressaud, A., Microwave-Assisted Route Towards Fluorinated Nanomaterials. *Functionalized Inorganic Fluorides* **2010**, 39-68.
12. Kemnitz, E.; Scholz, G.; Rüdiger, S., Sol-Gel Synthesis of Nano-Scaled Metal Fluorides—Mechanism and Properties. *Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Solids* **2010**, 1-35.
13. Leblanc, M.; Maisonneuve, V.; Tressaud, A., Crystal chemistry and selected physical properties of inorganic fluorides and oxide-fluorides. *Chemical reviews* **2014**, *115* (2), 1191-254.
14. Sicius, H., *Chalkogene: Elemente der sechsten Hauptgruppe: Eine Reise durch das Periodensystem*. Springer-Verlag: 2015.
15. Page, K.; Proffen, T.; Terrones, H.; Terrones, M.; Lee, L.; Yang, Y.; Stemmer, S.; Seshadri, R.; Cheetham, A. K., Direct observation of the structure of gold nanoparticles by total scattering powder neutron diffraction. *Chemical physics letters* **2004**, *393* (4), 385-8.
16. Häglund, J.; Guillermet, A. F.; Grimvall, G.; Körling, M., Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides. *Physical Review B* **1993**, *48* (16), 11685.
17. Costa, M.; Paixão, J.; De Almeida, M.; Andrade, L., Charge densities of two rutile structures: NiF<sub>2</sub> and CoF<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **1993**, *49* (4), 591-9.
18. Railsback, J. G.; Johnston-Peck, A. C.; Wang, J.; Tracy, J. B., Size-dependent nanoscale Kirkendall effect during the oxidation of nickel nanoparticles. *ACS nano* **2010**, *4* (4), 1913-20.
19. Zhang, F.; Shi, Y.; Sun, X.; Zhao, D.; Stucky, G. D., Formation of hollow upconversion rare-earth fluoride nanospheres: nanoscale kirkendall effect during ion exchange. *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (21), 5237-43.
20. Huang, F.; Yan, A.-H.; Liao, Z.-H.; Zhao, H.; Fu, Z.-Y.; Zhang, F.; Yin, S.-B.; Wu, Y.-C.; Wang, Y.-H.; Qiang, Y.-H., Self-assembled synthesis of hollow Nb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>F nanomaterials based on Kirkendall effect and its photocatalytic properties. *Materials Technology* **2015**, *30* (3), 144-50.
21. Monconduit, L., Recent Advancements in the Conversion-Type Pnictide-Based Electrodes for Li-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (20), 10531-44.
22. Wang, X.; Gu, W.; Lee, J. T.; Nitta, N.; Benson, J.; Magasinski, A.; Schauer, M. W.; Yushin, G., Carbon Nanotube–CoF<sub>2</sub> Multifunctional Cathode for Lithium Ion Batteries: Effect of Electrolyte on Cycle Stability. *Small* **2015**, *11* (38), 5164-73.

# Conclusion et Perspectives



## V. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

Par le passé, la synthèse des fluorures de métaux a fortement été étudiée dans le groupe « fluoration et matériaux fluorés » de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF). Ces études ont permis de poser les bases de la chimie des fluorures métalliques avec, entre autre, l'étude de leur réactivité, de l'influence des sources de fluoration, du type de précurseurs, ... sur les structures cristallines finales et les morphologies micro- et macroscopiques. Fort de cette expertise, le challenge de cette thèse était de s'appuyer sur les connaissances de la chimie du fluor du laboratoire en vue de développer, pour la première fois, la hiérarchisation de fluorures de métaux métalliques à base de fer ou de nickel à l'échelle nanométrique avec des matrices de type carbone ou métal. Un objectif secondaire visé était l'amélioration des propriétés de conduction des fluorures métalliques, ce qui a conditionné le choix des matériaux structurants (nanocarbones/nanoparticules métalliques), comme l'obtention de propriétés nouvelles propres à cette association de composés pour des applications dans les domaines du stockage de l'énergie et du magnétisme.

Ainsi un travail préalable de design des structures hiérarchisées a été réalisé et diverses structures ont été imaginées associant la nanostructuration de fluorures de nickel ou de fer, et son organisation vis-à-vis du matériau structurant: l'organisation zéro dimension (0D), pour former une structure cœur-coquille avec un cœur métallique et un fluorure (isolant) en coquille ; ou bien encore l'organisation suivant une direction référentielle (1D) avec l'incorporation de nanoparticules de fluorures de métaux en cœur de tube (fonctionnalisation endohédrale), ou en surface de tube (fonctionnalisation exohédrale). Ces types d'organisation n'excluent d'ailleurs pas la possibilité qu'elles s'associent ultérieurement en structures plus complexes. Dans cette optique, une étude de l'état de l'art portant sur les méthodes de nano-structuration a été réalisée. Les objectifs de hiérarchisation et de création d'un contact intime et homogène entre les deux composés ont imposé deux stratégies de synthèse pour l'obtention de fluorures de métaux anhydres à structures hiérarchisées :

- i) les voies de fluoration en solution, avec un mécanisme de germination et croissance du fluorure métallique à la surface du matériau hiérarchisant, suivie d'une étape de déshydratation ;
- ii) les voies de fluoration solide-gaz, par le fluor moléculaire pur, avec un mécanisme de transformation d'une nanostructure préexistante.

En outre, les voies de synthèse doivent prendre en considération la forte réactivité du fluor vis-à-vis des matériaux, pour éviter la destruction totale ou partielle des matériaux hiérarchisants. En s'appuyant sur le savoir-faire du groupe « fluoration et matériaux fluorés » et de l'étude

## V. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

bibliographique, trois méthodes de synthèse ont été proposées, et mises en œuvre avec succès, permettant l'obtention pour la première fois, dans le groupe, d'organisations hiérarchisées de fluorures de métaux de transition avec des dimensionnalités et des morphologies différentes.

Dans le chapitre II, des nanotubes de carbone double parois remplis par des nanofluorures de fer (III) ont été la cible prospectée et ont été obtenus. Les propriétés physico-chimiques du fluorure de fer (III) ne permettaient pas un remplissage direct des nanotubes de carbone par les techniques de remplissage habituel (remplissage en phase gazeuse, phase aqueuse, phase sels fondus). Le pré-remplissage des CNT par capillarité de l'iodure de fer à l'état de sels fondus a été réalisé au laboratoire CIRIMAT, en collaboration avec Emmanuel Flahaut. Puis à l'ICCF, les conditions optimales de fluoration sous flux de fluor moléculaire de l'iodure de fer et de non-fluoration du carbone ont été préalablement définies pour ensuite être appliquées aux nanotubes remplis par de l'iodure de fer.

Les défis majeurs de cette étude résidaient dans la démonstration de la formation du fluorure de fer d'une part, et de la validation de sa position endohédrale d'autre part. La spectroscopie Raman et la microscopie électronique à transmission ont démontré la préservation des nanotubes de carbone après le traitement sous fluor moléculaire, ce qui constituait une condition sine qua none de la voie de synthèse, mais également la conservation du remplissage des nanotubes par un composé de géométrie filaire. Le bilan massique après réaction valide un échange quasi total de l'iode par le fluor. En collaboration avec Christine Taviot-Guého de l'ICCF, l'étude de la structure cristalline du matériau à grande distance et à l'ordre local a été réalisée par l'enregistrement de diffractogrammes X avec un rayonnement synchrotron (SOLEIL) et a permis d'accéder à la fonction de distribution de paires (PDF) de cet assemblage. Cette analyse originale a ainsi permis d'appuyer la proposition d'échange de l'iode par le fluor.

Ce travail laisse cependant des questions non résolues et ouvre des perspectives intéressantes :

(i) Ainsi, la structure fine du matériau pourrait être étudiée de manière plus détaillée grâce à la modélisation de la structure cristalline du matériau en cœur de nanotubes à partir des images de microscopie électronique à transmission haute résolution. De la même manière, l'affinement structural des diffractogrammes X synchrotron, et celui de la fonction de distributions de paires, permettraient d'étudier plus en détails la structure cristalline du matériau inséré dans le nanotube, mais aussi les modifications subies par les cycles graphéniques des nanotubes de carbone lors des différentes étapes du procédé de synthèse. En outre, l'utilisation de la spectroscopie Raman, avec des rayonnements de longueurs d'onde incidentes différentes permettrait de répondre à la question d'un possible transfert de charge entre le matériau de remplissage et les nanotubes de carbones.

## V. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

(ii) D'autre part, la méthode développée et mise au point au cours de cette thèse doit pouvoir être étendue à d'autres fluorures de métaux. Ainsi, l'étude, menée dans un premier sur le composé  $\text{FeF}_3$ , a été transposée au fluorure de nickel, composé central de ce manuscrit. Les analyses en cours devraient permettre de valider l'universalité de cette méthode.

(iii) La méthode de synthèse expérimentée pour le remplissage endohédral pourrait être comparée à un remplissage direct en solution d'un mélange contenant le cation métallique, et les ions fluorures (issus d'un agent fluorant en solution de type  $\text{NH}_4\text{F}$  par exemple). Une étape de déshydratation du composé en cœur des nanotubes serait alors impérative. Conduirait-elle à l'obtention de fluorures de métaux anhydres dans la cavité interne des nanotubes et avec quelle structure pour le matériau final ?

(iv) D'un point de vue des propriétés et des applications, des tests électrochimiques sont à envisager à condition en amont d'avoir augmenté les quantités synthétisées. Les résultats apporteraient des éléments de réponse sur les problèmes liés à la conduction, le fluorure étant ici en contact très étroit avec le matériau conducteur. Parallèlement, la comparaison des propriétés magnétiques d'un fluorure de fer ainsi nanostructuré avec celles du matériau massif serait instructive.

Au cours du troisième chapitre, le fluorure de nickel a été hiérarchisé à la surface de nanotubes monoparois ou multiparois. La modulation du diamètre des nanotubes permet de comprendre leur influence sur les mécanismes de croissance et d'agrégation des nanoparticules à leurs surfaces. La pré-fonctionnalisation des CNT par un traitement acide permet le greffage des groupements oxygénés, qui servent de point d'accroche des nanoparticules de fluorures de nickel.

Deux voies parallèles de synthèse en solution aqueuse ont été imaginées et explorées. La problématique centrale consiste à savoir quand et comment réaliser la fluoration du composé inorganique. Cette problématique est directement liée à la problématique de la déshydratation du composé inorganique nécessaire pour obtenir un fluorure anhydre.

(i) Dans la première voie, la précipitation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a été réalisée en surface des nanotubes de carbone, puis suivie par la transformation de l'hydroxyde en oxyde de nickel ; finalement, la fluoration des nanoparticules est réalisée à posteriori sous fluor moléculaire. Ces traitements thermiques successifs endommagent puis éliminent totalement le carbone initialement introduit, il apparait donc impossible d'obtenir de cette manière un composé  $\text{NiF}_2$ -CNT. Cependant, les études de diffraction et de microscopie ont démontré que les nanoparticules de  $\text{NiF}_2$  anhydres ainsi obtenues présentent des tailles différentes selon le type de nanotubes utilisé comme support. Cela est directement lié à la réactivité de surface des nanotubes en fonction de leur diamètre ; les

## V. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

nanoparticules obtenues avec les SWCNT étant plus petites que celles obtenues avec les MWCNT. Ces nanoparticules n'ont pas été testées comme matériaux d'électrodes. Cependant, l'évaluation de leurs performances électrochimique est à envisager dans l'avenir une fois l'obtention de quantités de produits plus importantes. Il sera alors intéressant de voir si la variation des tailles de particules influence ou non les performances électrochimiques. Cette variation de taille pourrait également moduler d'autres propriétés telles que les propriétés magnétiques, ou optiques par exemple.

(ii) Dans la seconde voie, la fluoration a lieu dès la première étape avec la formation en solution de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  à la surface des nanotubes de carbone. Dans ce cas, l'agent de fluoration utilisé est  $\text{NH}_4\text{F}$ , qui n'endommage pas les nanotubes de carbone. Les études par microscopie électronique à transmission révèlent que les nanotubes de carbone et le fluorure de nickel adoptent une structure hiérarchisée  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -CNT ressemblant à une fleur. La déshydratation du matériau est réalisée par deux procédés: soit une déshydratation sous vide, soit un traitement sous fluor moléculaire, dans des conditions de température choisies pour éviter la décohésion du matériau hiérarchisé et réduire la possible fluoration des CNT. Par cette voie de synthèse, le fluorure de nickel anhydre apparaît moins bien cristallisé qu'avec la précédente ; en revanche cette voie de synthèse permet le maintien de la structure de type fleur avec les MWCNT, mais pas avec les SWCNT.

Finalement, ce chapitre démontre que quelle que soit la voie d'élaboration choisie, la présence des CNT, et leur nature (SWCNT ou MWCNT) sont des paramètres clés qui gouvernent la morphologie du matériau final. Selon la manière dont la fluoration est réalisée, les CNT peuvent agir donc comme des supports sacrificiels ou bien comme des agents de maintien de la structure hiérarchisée. Le matériau  $\text{NiF}_2$ -MWCNT qui s'avère être celui présentant la meilleure cohésion a été testé en électrochimie. Les MWCNT stabilisent la morphologie des feuillets de fluorure de nickel lors des processus électrochimiques (5 cycles), et cela malgré le mécanisme de conversion du nickel jusqu'au degré d'oxydation 0.

Cette étude pourra être complétée selon plusieurs axes :

(i) En jouant sur les paramètres clés qui modulent la morphologie des structures hybrides, comme les paramètres de synthèse de l'étape de précipitation (pH, température, durée de croissance en solution), ou encore le type de précurseurs cationiques (différents exemples de la littérature montrent le contrôle de la morphologie de nanoparticules d'hydroxyde de nickel par le choix des sels du cation métallique), mais aussi en utilisant d'autres agents fluorants ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , qui est plus acide que  $\text{NH}_4\text{F}$ , ou encore  $\text{LiF}$ , ...).

(ii) L'ensemble des variétés morphologiques des nanocarbone disponibles (oignons, feuillets de graphène, carbones mésoporeux, ...) pourra être utilisée comme agent hiérarchisant. La hiérarchisation d'oxydes de métaux avec du graphène a démontré des potentialités importantes pour les applications électrochimiques, et l'amélioration de propriétés de conduction des matériaux. Un

## V. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

carbone mésoporeux, pourra apporter de la conductivité électronique, mais permettra aussi et surtout de contenir l'expansion volumique observée lors du processus de conversion électrochimique et ainsi potentiellement améliorer les performances en cyclabilité du fluorure de nickel, si la précipitation au sein du réseau poreux est réalisée.

Dans le dernier chapitre expérimental (chapitre IV), le fluorure de nickel a été hiérarchisé grâce à la transformation chimique de nano-billes de nickel métallique par réaction gaz-solide avec le fluor moléculaire. La maîtrise de la température de fluoration, a permis de synthétiser des matériaux à base de nickel et de fluorure de nickel, de compositions de morphologie contrôlées et variées. La diffraction des rayons X indique la transformation directe du nickel en fluorure de nickel, sans intermédiaire cristallin. En outre, on peut clairement identifier sur les clichés de microscopie électronique à transmission la formation de structures cœur-coquille Ni-NiF<sub>2</sub> jusqu'à 300°C. Au-delà la température de fluoration module fortement la morphologie des matériaux, des fissures dans la couche de fluorures de nickel apparaissent, suivies de la désagrégation de celle-ci amenant à la formation de nanoparticules de fluorures de nickel. L'analyse de la réactivité des nanoparticules de nickel sous F<sub>2</sub> indique que le processus de formation de la couche de fluorure de nickel est limité par la diffusion de l'espèce fluorante (probablement l'anion F<sup>-</sup>) dans la structure. Comme pour les matériaux FeF<sub>3</sub>@CNT, les structures cœur-coquille Ni-NiF<sub>2</sub> ont été étudiées par analyse PDF après diffraction sous rayonnement synchrotron (ligne Cristal, synchrotron SOLEIL). La conduction par le nickel métallique en cœur des matériaux ne semble pas améliorer le potentiel de la batterie ; en revanche, l'ajout de nanofibres de carbone aux composés permet la formation d'un réseau de conduction extérieure qui conduit à l'amélioration des performances électrochimiques.

Cette étude devra être poursuivie sur plusieurs points :

(i) Du point de vue de la méthode de synthèse, la modulation des techniques de fluoration est à envisager avec par exemple l'utilisation d'autres agents fluorants comme le fluorure d'hydrogène (HF<sub>g</sub>) ou le fluor atomique obtenu par décomposition thermique de XeF<sub>2</sub> ou TbF<sub>4</sub>. Selon la réactivité des nanoparticules de nickel avec l'agent de fluoration, le maintien de la morphologie cœur coquille jusqu'à des ratios Ni-NiF<sub>2</sub> plus élevés pourrait être obtenu.

(ii) Les résultats électrochimiques montrent l'intérêt d'une conduction par un réseau externe, ainsi la synthèse d'une coquille de carbone autour des structures cœur-coquille, par décomposition thermique de saccharose ou d'amidon pourrait améliorer les performances électrochimiques des matériaux de la série Ni@NiF<sub>2</sub>. La formation d'une coquille de carbone permettrait de répondre aux problèmes de variation volumique rencontrée dans les mécanismes de conversion. La coquille pourrait a) accommoder les changements de volume et ainsi éviter la perte de contact électronique

## V. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

dans l'électrode ; b) réduire la capacité irréversible induite par les craquelures de la SEI lors de la charge et la décharge de la batterie par un effet de coquille de protection. Des premiers composés obtenus par décomposition thermique d'amidon en surface des nanoparticules de  $\text{NiF}_2$  devront être testés en électrochimie pour valider les hypothèses énoncées ci-dessus.

(iii) Les structures cœur-coquille nickel-fluorure de nickel présentent un intérêt particulier pour les propriétés magnétiques. En effet, l'enrobage d'un cœur ferromagnétique de nickel métallique par une coquille antiferromagnétique de fluorure de nickel est intéressant en raison du possible couplage d'échange pouvant exister entre le cœur et la coquille. On peut alors penser contrôler les propriétés magnétiques de ces hétérostructures. Ce couplage d'échange a déjà été démontré dans la littérature pour des structures cœur-coquille de compositions différentes comme  $\text{Ni@NiO}$ . L'étude par magnéto-métrie SQUID des composés  $\text{Ni@NiF}_2$  est en cours de réalisation à l'institut IPCMS de Strasbourg, en collaboration avec Guillaume Rogez, elle permettra également de corroborer nos proportions en nickel et en fluorure de nickel.

(iv) Enfin, il serait intéressant de réaliser une cartographie du matériau par spectroscopie EELS couplée à de la tomographie afin de visualiser la structure cœur-coquille en trois dimensions et observer l'interface cœur-coquille.

Dans ce travail, les performances électrochimiques des composés hiérarchisés ont été étudiées quand les quantités et les conditions nécessaires de stabilité de la structure se trouvaient réunies. Les matériaux de fluorures de nickel fonctionnalisés en surface de MWCNT ( $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -MW- $\text{F}_2$ ) ou obtenus par fluoration à  $400^\circ\text{C}$  de nanoparticules de nickel puis mélangés à des nanofibres de carbone (n- $\text{Ni@NiF}_2$ -400/NF) ont ainsi pu être testés ; leurs performances électrochimiques se trouvent améliorées par rapport à celle d'un fluorure de nickel non nanostructuré ( $\text{NiF}_2$  Bulk) ou hydraté ( $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Ces résultats, présentés dans la figure ci-dessous, valident ainsi clairement l'intérêt des structures hiérarchisées de fluorures de nickel pour l'amélioration des performances électrochimiques, encourageant la poursuite des essais de hiérarchisation.

Par ailleurs, des mesures par spectroscopie XAS, sur la ligne ROCK au synchrotron SOLEIL en collaboration avec Stéphanie Belin, sur des produits cyclés et arrêtés à différents potentiels de charge et de décharge, sur l'ensemble des échantillons présentés sur la figure 1, ont été réalisées en Juin 2016. L'exploitation de ces données devrait permettre de mieux appréhender l'origine des différentes surtensions enregistrées et le taux de reformation de nickel en fluorure de nickel entre autre.

## V. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

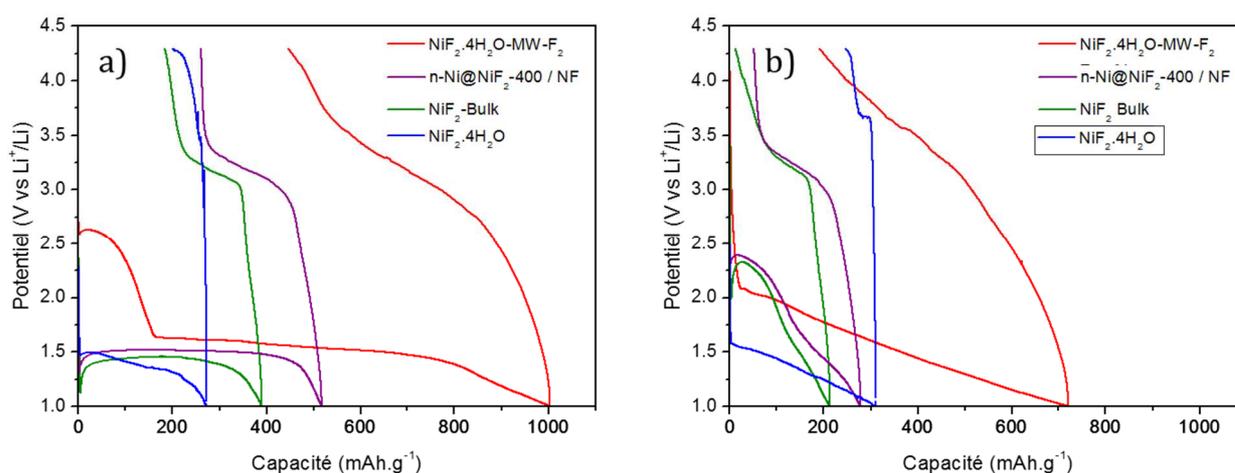


Figure 1 : 1<sup>er</sup> a) et 2<sup>eme</sup> cycle b) de différents fluorures de nickel massifs ou nanostructurés et potentiellement hydratés utilisés comme cathode de batterie à ion lithium avec un électrolyte  $\text{LiPF}_6$  1M EC/PC/ 3DMC à un courant de réduction de C/40 et un courant d'oxydation de C/160

Pour résumer, le challenge de cette thèse était de synthétiser pour la première fois dans le groupe des nanofluorures de métaux de transition à structures hiérarchisées. Cet objectif a été accompli. Le développement de trois voies de synthèse mettant en œuvre deux méthodes de fluoration (réaction gaz-solide, et fluoration en solution) a permis l'obtention de diverses architectures (0D, 1D, 3D) à base de fluorures de nickel et de fer comme schématisé ci-dessous. Ces voies de synthèses doivent être étendues à d'autres fluorures, et les propriétés applicatives de ces matériaux doivent être développées.

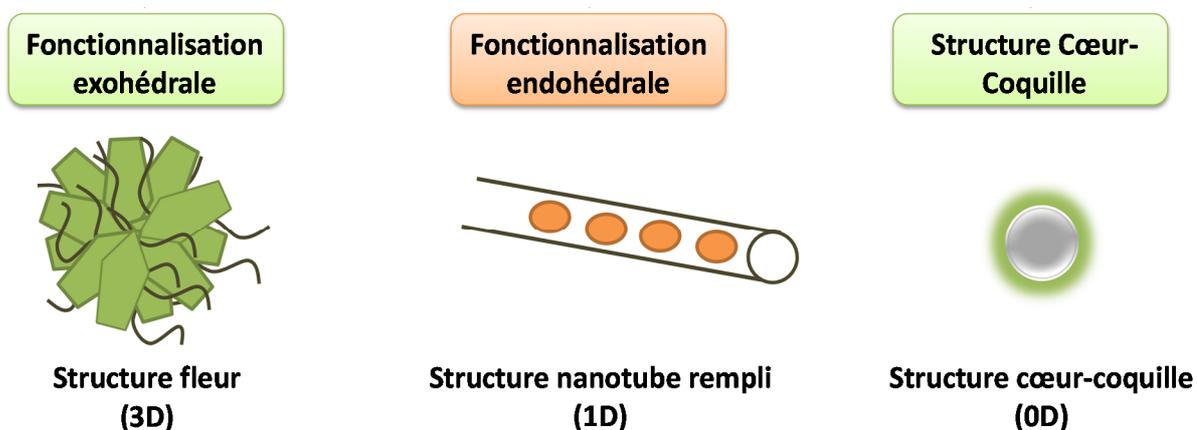


Schéma 1 : Résumé des structures hiérarchisées, de nanofluorures de fer ou de nickel, obtenues dans ce travail de thèse.



# Annexes

I. Résonance Magnétique nucléaire .....	A1
II. Diffraction des rayons X.....	A2
III. Diffusion et fonction de distribution de paires.....	A3
III. Spectroscopie Raman .....	A10
IV. Microscopies électronique à balayage et en transmission.....	A13
IV.1 Microscope électronique à balayage .....	A13
IV.2 Microscope électronique en transmission.....	A15
V. Tests électrochimiques.....	A17
V.1 Réalisation des cellules électrochimiques.....	A17
V.2 Méthodes des études électrochimiques.....	A18



Afin de ne pas surcharger les différents chapitres, nous avons choisi de présenter les détails des techniques de caractérisation dans cette annexe. Le principe simplifié de la méthode, le matériel utilisé, ainsi que la spécificité de nos matériaux seront développés successivement pour la RMN du solide, la RPE, la diffraction des rayons X et la PDF, la spectroscopie Raman, les microscopies à force atomique et électroniques en balayage et à transmission.

## I. Résonance Magnétique nucléaire<sup>1</sup>

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une spectroscopie moléculaire qui met à profit l'existence d'interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins. La RMN permet donc de mettre en évidence les différents environnements chimiques du noyau considéré dans la structure étudiée. Tout noyau de nombre de spin  $I$  différent de zéro est théoriquement observable en RMN (exemples :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$ ,  $I = 1/2$  contrairement à  $^{16}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}$ ,  $I = 0$ ).

La RMN a été découverte en 1946 suite aux nombreux progrès réalisés dans différents domaines tels que l'électronique ou la production de radio fréquences. Elle consiste à détecter les variations de l'aimantation des noyaux d'une substance sous l'action d'un champ magnétique extrêmement puissant et d'une onde électromagnétique excitatrice.

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, chacun des noyaux de nombre de spin non nul est soumis à une interaction dite « interaction Zeeman ». Elle résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champ externe  $B_0$ , et se traduit par une levée de dégénérescence et par conséquent la création de  $2I + 1$  niveaux énergétiques. C'est entre ces niveaux que l'on induit les  $2I$  transitions à une fréquence donnée par la relation de Larmor :  $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$  ( $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau observé). L'interaction Zeeman ne dépend que du champ externe et du rapport gyromagnétique qui est une grandeur intrinsèque du noyau considéré : elle ne donne pas accès à une information moléculaire. Par contre, l'influence du milieu environnant (au niveau de la molécule) sur le noyau observé crée des champs locaux (par opposition au champ statique  $B_0$  qui est externe) qui viennent apporter une contribution au champ magnétique effectivement vu par le noyau. Ceci se traduit par des déplacements en fréquence (déplacements chimiques) et des éclatements de raies. Ces interactions supplémentaires sont à l'origine de la richesse des informations que peut apporter une expérience de RMN. Cette méthode d'étude est non-destructive, elle est souvent réalisée en phase liquide et homogène.

---

<sup>1</sup> W. ZHANG, thèse d'état, Université Blaise Pascal, 2005

A l'état solide, les mouvements sont plus lents et plus anisotropes qu'en phase liquide ; ils ne peuvent pas, dans la plupart des cas, moyenner complètement les interactions anisotropes qui sont parties intégrantes du spectre RMN : la présence simultanée de plusieurs interactions isotropes conduit donc à un élargissement considérable des transitions observées. Celui-ci peut être éliminé ou sensiblement réduit (sauf dans des cas d'effets du second ordre dus à la présence d'un noyau quadripolaire) par la procédure de rotation à l'angle magique (M.A.S. : Magic Angle Spinning). Cette technique consiste à orienter l'échantillon, mis en rotation, suivant un angle de  $54,74^\circ$  (angle magique) par rapport au champ magnétique statique  $B_0$  ; le but étant de simuler le mouvement moléculaire isotrope possible en phase liquide. Ce qui conduit à une nette amélioration du rapport signal/bruit et une meilleure résolution des spectres.

Les mesures par RMN sont réalisées sur les noyaux  $^{19}\text{F}$  en rotation à l'angle magique (MAS Magic Angle Spinning) à l'aide d'une sonde Bruker fonctionnant avec des rotors de 2 mm. Les mesures sur le noyau  $^{19}\text{F}$  sont, sauf indication contraire, enregistrées avec une vitesse de rotation à 30 kHz. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à  $\text{CFCl}_3$  (en utilisant une référence externe  $\text{CF}_3\text{COOH}$  avec  $\delta^{19}\text{F} = -78,5 \text{ ppm}/\text{CFCl}_3$ ). La séquence appliquée est une impulsion simple du type : impulsion de  $\pi/2$  pendant un temps  $\text{PL}_1 \rightarrow$  acquisition  $\rightarrow$  recyclage (temps de recyclage d1). Les temps de recyclage sont de 2 s pour  $^{19}\text{F}$ .

## II. Diffraction des rayons X

L'identification de nos composés ainsi que les caractérisations structurales de certains d'entre eux par la méthode de Rietveld ont été réalisées à partir de diffractogrammes de poudre. Ces diagrammes de poudre ont été enregistrés à l'aide de diffractomètres Siemens D500 ou Philips X'Pert suivant une géométrie de Bragg-Brentano (Figure 1).

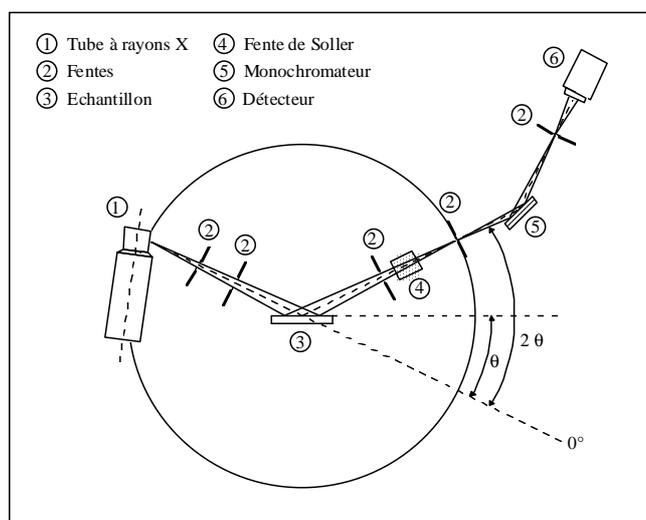


Figure 1 : Schéma de principe du diffractomètre de poudre.

Le goniomètre positionne l'échantillon qui subit une rotation à vitesse angulaire constante. La radiation  $K \lambda_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur arrière à lame de graphite a été utilisée. Le rayonnement issu du tube de rayons X est diffracté par l'échantillon puis capté par un détecteur. L'ensemble est piloté par un ordinateur ce qui permet l'acquisition des données et leur représentation graphique sous forme d'un tracé en continu. Des enregistrements lents ont été faits en mode pas à pas (pas de  $0,012^\circ / 0,028^\circ$ ) avec des temps d'acquisition de 27 à 53 s par pas. Les réglages "optiques" (fentes de Soller et fentes de réception) ont été optimisés pour augmenter la résolution. Des diffractogrammes enregistrés en fentes fixes ont permis d'effectuer des affinements de structure cristalline par la méthode de Rietveld.

Cette technique de base pour la caractérisation structurale de la matière cristallisée repose sur le fait que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques interagissent avec les électrons des atomes. Ainsi les résultats de la diffraction des rayons X permettent d'avoir accès aux cartes de densité électronique propre, donc pour un atome donné de numéro atomique Z, à ses Z électrons correspond un facteur de forme atomique (facteur de diffusion atomique).

### III. Diffusion et fonction de distribution de paires<sup>2</sup>

Dans cette annexe nous allons présenter le cadre théorique de la diffusion des rayons X en soulignant notamment les grandeurs auxquelles elle permet d'accéder (fonctions de distribution de paires), et les apports vis-à-vis des méthodes cristallographiques classiques.

Les données de PDF ont été extraites d'analyses de DRX sur poudre haute résolution collectées sur la ligne de lumière CRISTAL du synchrotron Soleil (France). Un rayonnement monochromatique de longueur d'ondes  $0,4388 \text{ \AA}$  ( $Q_{\max} \approx 22 \text{ \AA}^{-1}$ ) a été extrait du rayonnement blanc en utilisant un cristal double de Si (111) comme monochromateur. Pour les analyses PDF, chaque échantillon a été introduit dans un capillaire en verre de 0,7 mm de diamètre, qui a été monté sur un diffractomètre deux cercles équipé d'un multi-analyseur à 21 cristaux. Tout d'abord, le profil de diffraction a été corrigé par un blanc qui a été déterminé en utilisant l'analyse d'un capillaire de verre vide et en prenant en compte l'effet de diffusion Compton, l'absorption et la polarisation. Toutes ces corrections ont été faites en utilisant le programme PDFgetX2. Des PDF simulées ont été comparées aux PDF expérimentales en utilisant *les données structurales* issues de *l'inorganic crystal structure database ICSD* et le logiciel PDFFIT.

---

<sup>2</sup> O. DURAND, Thèse d'état, Université de Limoges, 2006

Lors d'une expérience de diffraction conventionnelle, l'intensité diffusée est mesurée en fonction du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ . Ce vecteur est défini par  $\vec{Q} = \vec{k}_{final} - \vec{k}_{initial}$  ou  $\vec{k}_{final}$  et  $\vec{k}_{initial}$  représentent respectivement les vecteurs d'ondes des ondes diffusée et incidente. Dans le cas d'expériences réalisées sur des échantillons isotropes (c'est à dire polycristallins ou amorphes), l'intensité est mesurée en fonction de  $Q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$ , norme du vecteur de diffusion, où  $\lambda$  est la longueur d'onde associée aux rayons X incidents et  $\theta$  la moitié de l'angle de diffusion  $2\theta$ .

L'amplitude de l'onde diffusée dans une direction  $Q$  s'écrit :

$$A(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^N b_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \quad (1)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes dans l'échantillon et  $b_j$  et  $r_j$  représentent respectivement la longueur de diffusion moyenne et le vecteur position de l'atome  $j$ . La section efficace différentielle élastique mesurée dans une direction  $\vec{Q}$  est donnée alors par la moyenne du carré de l'amplitude diffusée:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = I(\vec{Q}) = \langle A(\vec{Q})A^*(\vec{Q}) \rangle = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j b_k^* \langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \rangle \quad (2)$$

La moyenne  $\langle \dots \rangle$  étant effectuée sur le temps. Nous pouvons noter que l'intensité ne fournit pas d'informations directes sur les positions atomiques mais plutôt sur les vecteurs interatomiques  $\vec{r}_j - \vec{r}_k$ .

Lorsqu'une structure cristalline moyenne (un réseau cristallin) peut être définie et que seul le désordre de déplacement est considéré, il est pratique de décomposer le vecteur position de l'atome  $j$  selon :

$$\vec{r}_j = \vec{R}_j + \vec{\delta}_j \quad (3)$$

Où  $\vec{R}_j$  représente la position moyenne de l'atome j dans la structure (c'est-à-dire la position idéale) et  $\vec{\delta}_j$  l'écart par rapport à cette position moyenne. L'équation ( 2 ) devient :

$$I(\vec{Q}) = \sum_j^N \sum_k^N b_j b_k^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_k)} \rangle \quad (4)$$

Soit  $u_j$  la projection du vecteur  $\vec{\delta}_j$  sur le vecteur de diffusion, l'équation ( 4 ) devient :

$$I(\vec{Q}) = \sum_j^N \sum_k^N b_j b_k^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \langle e^{i\vec{Q} \cdot (u_j - u_k)} \rangle \quad (5)$$

Elle peut se réécrire sous la forme :

$$I(\vec{Q}) = I_B(\vec{Q}) + I_D(\vec{Q}) \quad (6)$$

Avec l'intensité des pics de Bragg :

$$I_B(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k b_j b_k^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \langle e^{i\vec{Q} \cdot u_j} \rangle \langle e^{i\vec{Q} \cdot u_k} \rangle \quad (7)$$

Et l'intensité du fond continu de diffusion diffuse :

$$I_D(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k b_j b_k^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} (\langle e^{i\vec{Q} \cdot (u_j - u_k)} \rangle - \langle e^{i\vec{Q} \cdot u_j} \rangle \langle e^{i\vec{Q} \cdot u_k} \rangle) \quad (8)$$

Les différents termes de cette expression sont illustrés par la Figure 3 dans le cas d'une expérience sur échantillon polycristallin. Le premier terme de l'équation ( 6 ) correspond à la diffusion de Bragg. Il peut aussi s'écrire sous sa forme habituelle en cristallographie :

$$I_B(\vec{Q}) = (2\pi)^3 \frac{N_m}{V_m} \sum_{hkl} |F_{hkl}(Q)|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{G}_{hkl}) \quad (9)$$

$V_m$  et  $N_m$  représentent respectivement le volume de la maille cristalline et le nombre de mailles dans le cristal.  $\vec{G}_{hkl}$  est un vecteur du réseau réciproque. La fonction de Dirac  $\delta$  caractérise la condition de diffraction (i.e. la diffusion a uniquement lieu dans des directions discrètes de l'espace, définies par  $\vec{Q} = \vec{G}_{hkl}$ .  $F_{hkl}(Q)$  est le facteur de structure cristallographique). Il est défini par :

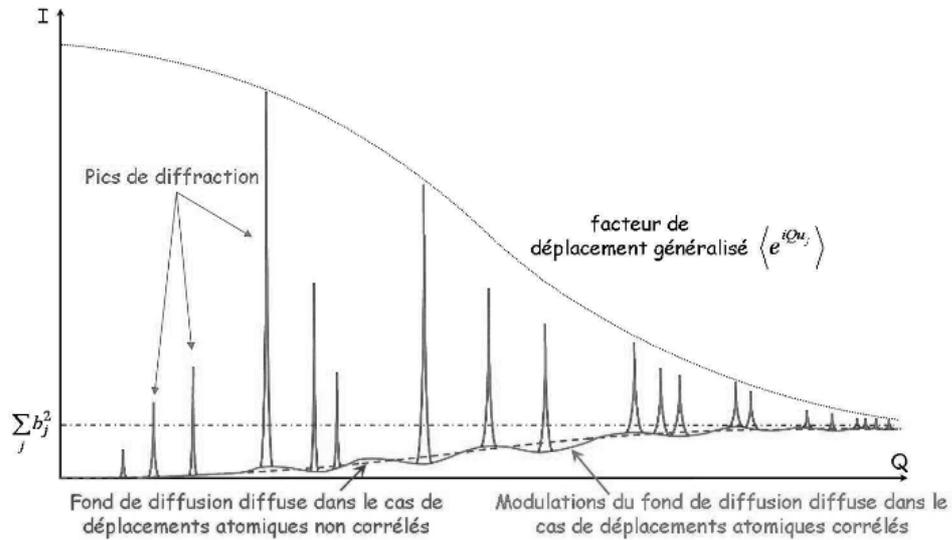
$$F_{hkl}(Q) = \sum_j b_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \langle e^{iQu_j} \rangle \quad (10)$$

Où  $x_j, y_j$ , et  $z_j$  sont les coordonnées réduites de l'atome dans la maille, la somme s'effectuant sur tous les atomes de la maille. Le terme  $\langle e^{iQu_j} \rangle$ , appelé facteur de déplacement généralisé, est responsable de la diminution de l'intensité des raies de diffraction avec l'augmentation de  $Q$ .

Le second terme de l'expression ( 6 ) correspond à la diffusion diffuse. Il peut être séparé en deux termes ( $j=k$  et  $j \neq k$ ) :

$$I_D(\vec{Q}) = \sum_j |b_j|^2 (1 - \langle e^{iQu_j} \rangle \langle e^{-iQu_j} \rangle) + \sum_j \sum_{k \neq j} b_j b_k^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \langle e^{i\vec{Q} \cdot (u_j - u_k)} \rangle - \langle e^{iQu_j} \rangle \langle e^{-iQu_j} \rangle \quad (11)$$

Le premier terme de cette nouvelle expression engendre un fond diffus croissant avec  $Q$ . Il est le pendant du facteur de déplacement généralisé, c'est-à-dire que l'intensité perdue par les pics de Bragg se retrouve dans ce terme. Il tend vers  $\sum_j |b_j|^2$  pour les grandes valeurs de  $Q$  (alors que les raies de Bragg ne sont plus observables). Le deuxième terme, qui contient les informations sur les corrélations des déplacements (à travers le terme  $\langle e^{i\vec{Q} \cdot (u_j - u_k)} \rangle$ ), entraîne des modulations du fond diffus. Il est nul dans le cas où les déplacements ne sont pas corrélés (lorsque  $\langle e^{i\vec{Q} \cdot (u_j - u_k)} \rangle = \langle e^{iQu_j} \rangle \langle e^{-iQu_j} \rangle$ ).



**Figure 3 : Exemple d'un diagramme diffraction incluant l'effet de la diffusion diffuse**

Dans le cas d'échantillons isotropes (i.e. les poudres cristallines), le signal de diffusion ne dépend que du module de  $\vec{Q}$  et non de sa direction. Dans ce cas la relation ( 4 ) de l'intensité diffusée peut être simplifiée en l'équation de diffusion de Debye :

$$I(Q) = \sum_j \sum_k b_j b_k^* \frac{\sin(Qr_{jk})}{Qr_{jk}} \quad (12)$$

En différenciant les cas où  $j=k$  et  $j \neq k$ , cette expression devient :

$$I(Q) = \sum_j \sum_{k \neq j} b_j b_k^* \frac{\sin(Qr_{jk})}{Qr_{jk}} + \sum_j |b_j|^2 \quad (13)$$

Le second terme traduit une diffusion incohérente (il est souvent appelé terme d'autodiffusion). Le premier terme occasionne des interférences et définit le facteur de structure de diffusion statique totale  $F(Q)$ .

$$F(Q) = \frac{1}{N} \left( I(Q) - \sum_j |b_j|^2 \right) = \frac{1}{N} \sum_j \sum_{k \neq j} b_j b_k^* \frac{\sin(Qr_{jk})}{Qr_{jk}} \quad (14)$$

Notons que  $F(Q)$  ne doit pas être confondu avec le facteur de structure cristallographique  $F_{hkl}(Q)$  qui représente l'amplitude diffusée par une maille cristalline. Ici, le facteur de structure de diffusion totale représente l'intensité diffusée par atome au sein de l'échantillon et contient les informations sur les distances interatomiques.

Le facteur de structure de diffusion totale normalisé, noté  $S(Q)$  est également défini comme suit :

$$S(Q) = \frac{F(Q)}{(\sum_j b_j)^2} + 1 \quad (15)$$

Il peut être montré que le facteur de structure de diffusion totale normalisé  $S(Q)$ , grandeur définie dans l'espace réciproque, est liée par transformée de Fourier à une fonction  $G(r)$  défini dans l'espace réel.

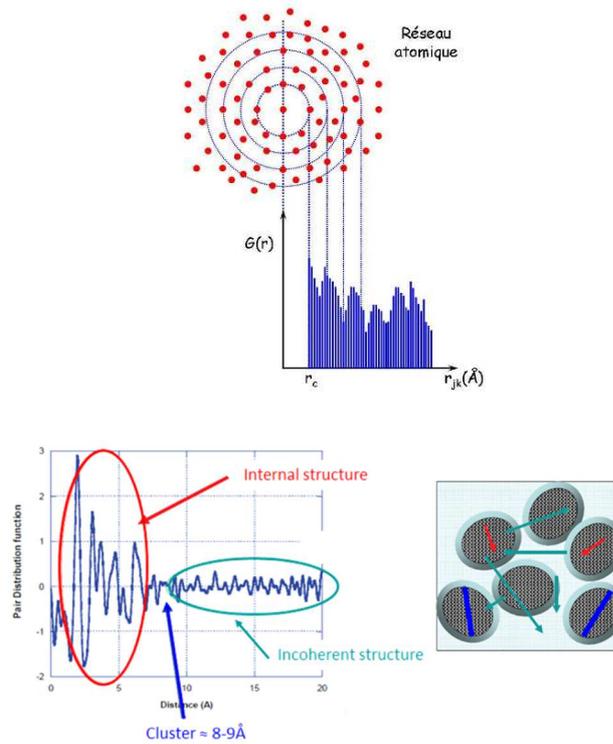
$$S(Q) - 1 = \rho_0 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (G(r) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (16)$$

$$G(r) = 4\pi [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (17)$$

Avec  $\rho_0$  la densité atomique (en atome par Å<sup>3</sup>)

Cette fonction  $G(r)$  est la fonction de distribution de paires. Elle représente la probabilité de trouver dans la structure une paire d'atomes séparés d'une distance  $r$ . C'est une fonction monodimensionnelle qui possède des pics de Dirac pour les valeurs de  $r$  égales aux distances interatomiques. En réalité, le grand nombre d'atomes ainsi que leurs vibrations rendent la fonction  $G(r)$  continue.  $G(r)$  oscille autour de zéro et tend vers 0 pour  $r$  qui tend vers l'infini.  $G(r)$  tend également vers zéro pour  $r=0$ . Les écarts-types sur les données sont constantes avec  $r$ . Ceci a pour conséquence que tout écart entre valeurs calculées et valeurs expérimentales est significatif quelle que soit la valeur de  $r$ . Un autre avantage de  $G(r)$  est que l'amplitude des oscillations renseigne directement sur la longueur de cohérence. Idéalement, pour un cristal parfait,  $G(r)$  devrait présenter des oscillations à l'infini avec une amplitude constante de pic à pic ; en réalité, étant limité par la valeur de  $Q$  maximale de l'instrument, l'amplitude du signal diminue uniquement à

cause de cette limitation instrumentale. Pour les solides présentant un certain degré de désordre structural ou encore pour les nanomatériaux, l'amplitude du signal diminue plus rapidement que ce qui est attendu en fonction de la résolution  $Q$  de l'instrument et on peut en déduire la dimension de ces nanoparticules. La figure 4 illustre la construction de la fonction  $G(r)$ . Chaque atome est pris pour origine et la moyenne est réalisée sur l'ensemble des atomes du solide.



**Figure 4 : Schéma représentant la construction de la fonction de distribution de paires  $G(r)$ .**

D'après le formalisme de Faber-Ziman, lorsque le système considéré est composé de plusieurs types d'atomes, les facteurs de structure de diffusion totale  $F(Q)$  et la fonction de distribution de paires  $G(r)$  peuvent être décrits comme la somme de fonctions partielles propres à chaque type de paire. La fonction  $F(Q)$  défini par la relation ( 14 ) peut s'écrire :

$$F(Q) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n c_{\alpha} c_{\beta} \overline{b_{\alpha}} \overline{b_{\beta}} [F_{\alpha\beta}(Q) - 1] \quad ( 18 )$$

Où les fonctions  $F_{\alpha\beta}(Q)$  sont les facteurs de structures partiels des espèces chimiques  $\alpha$  et  $\beta$  ;  $c_{\alpha}$  et  $c_{\beta}$  représentant les concentrations de chaque espèces ;  $\overline{b_{\alpha}}$  et  $\overline{b_{\beta}}$

sont les longueurs de diffusion moyennes de chaque espèce. Chaque type de paire d'atomes  $\alpha$ - $\beta$  apporte donc une contribution à l'intensité diffusée. Les facteurs de structures partiels sont liés, par transformée de Fourier, aux fonctions de distributions de paires partielles  $g_{\alpha\beta}(r)$ .

### III. Spectroscopie Raman<sup>3</sup>

Les spectres Raman ont été acquis sur un spectromètre Raman T64000 de la société Jobin-Yvon équipé d'un microscope confocal. La puissance incidente du laser à argon ionisé (longueur d'onde d'excitatrice de 514,5 nm) est fixée à 100 mW pour ne pas endommager le carbone. Les temps de comptage par fenêtre de  $600\text{ cm}^{-1}$  sont généralement de 120s et chaque fenêtre est scannée deux fois.

La spectroscopie Raman s'avère être une technique intéressante pour l'étude des carbones grâce aux informations auxquelles elle permet d'accéder dont notamment l'état de désordre du carbone difficilement appréciable par d'autres techniques de caractérisation.

Les spectres Raman de carbones comportent généralement deux bandes caractéristiques notées **D** (désordre) et **G** (graphite). Pour une longueur d'onde d'excitation dans le visible, ces deux pics correspondent à des modes de vibrations associés à des carbones hybridés  $sp^2$  (la notation C  $sp^x$  est utilisée pour définir ici l'état d'hybridation des atomes de carbone), l'excitation résonnant avec les orbitales  $\pi$  de ces sites les rendant dominants par rapport aux C  $sp^3$ .

Ainsi, les paramètres dont va dépendre le spectre sont la présence de chaînes ou de cycles de C  $sp^2$ , le degré de désordre des longueurs et des angles de liaisons, la taille des particules de la phase  $sp^2$  et le rapport  $sp^2/sp^3$ .

La bande **G** est liée au mode de vibration d'élongation de la liaison entre toutes les paires de carbones  $sp^2$  aussi bien dans les cycles que dans les chaînes. Dans le graphite cristallin, ce mode correspond à la symétrie  $E_{2g}$  en donnant un pic à  $1580\text{cm}^{-1}$ . Un élargissement de cette bande est interprété comme une augmentation du désordre des angles de liaisons.

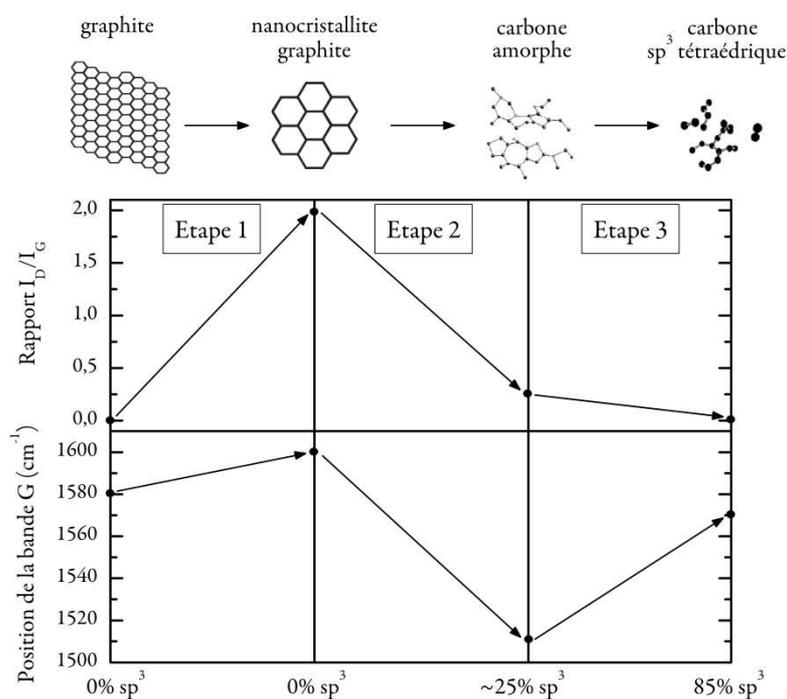
La bande **D** est quant à elle due au mode de respiration des cycles à six carbones du graphite de symétrie  $A_{1g}$  donnant un pic dans la gamme  $1300\text{-}1360\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est absente dans le graphite cristallin à cause de restrictions de symétrie, ainsi que dans des carbones purement  $sp^3$  sans cycle. Elle apparaît lorsque les plans graphitiques sont

---

<sup>3</sup> N. BATISSE, Thèse d'état, Université Blaise Pascal, 2008

subdivisés en unités plus petites ; son intensité étant alors un indicateur du degré d'ordre des carbones désordonnés.

Les paramètres importants du spectre permettant de caractériser les carbones sont le rapport  $I_D/I_G$ , les positions des bandes **D** et **G** et leurs profils (notamment la largeur à mi-hauteur). Robertson et Ferrari ont proposé un classement de la variation de ces paramètres selon le type de carbones rencontré en fonction du rapport  $C\ sp^2 / C\ sp^3$  et du degré de désordre représentés sur la Figure 5.



**Figure 5 : Variation de la position de la bande G et du rapport  $I_D/I_G$  avec l'augmentation du désordre corrélée à une augmentation de la quantité de  $C\ sp^3$ .**

Ce modèle en trois étapes met en évidence une division de plus en plus importante du carbone que ses auteurs qualifient de trajectoire d'amorphisation et qui est accompagnée d'une augmentation continue de la largeur à mi-hauteur des bandes **D** et **G**.

Mais afin de pouvoir déterminer le rapport  $I_D/I_G$  ou la largeur à mi-hauteur par exemple, il est indispensable au préalable de procéder à un ajustement numérique correct du spectre expérimental et à sa déconvolution.

Généralement ces deux bandes sont simulées par deux gaussiennes. Une fois le spectre simulé, on peut accéder au rapport  $I_D/I_G$  (intensités qui correspondent dans ce cas à l'aire des pics déconvolués) qui lui-même permet de remonter à la valeur moyenne de la longueur de cohérence des plans de graphite noté  $L_a$ , paramètre important pour la

quantification du désordre du carbone étudié. Les travaux de Ferrari montrent qu'il convient de distinguer deux cas de figures :

- Pour un carbone purement  $sp^2$  (appartenant à l'étape 1 du modèle), le calcul de  $L_a$  est basé sur la relation de Tuinstra et Koenig (T-K):

$$I_D/I_G = C(\lambda)/L_a$$

où  $C(\lambda)$  est un paramètre lié à la longueur d'onde d'excitation  $\lambda$  :  $C(\lambda) \approx C_0 + \lambda C_1$  avec, pour  $400 \leq \lambda \leq 700 \text{nm}$ ,  $C_0 = -12,6 \text{nm}$  et  $C_1 = 0.033 \text{nm}$ .

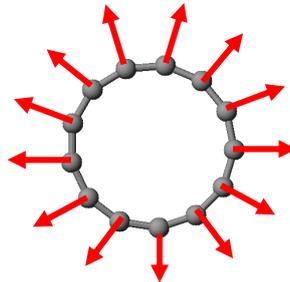
- Dans le cas où le carbone contient des C  $sp^3$ , donc appartenant aux étapes 2 et 3, la relation proposée par Ferrari et Robertson s'applique :

$$I_D/I_G = C'(\lambda) \cdot L_a^2 \quad \text{où } C'(\lambda) = C(\lambda)/8.$$

Les modes RBM enregistrables dans la zone inférieure à  $300 \text{ cm}^{-1}$  sont bien prononcés dans le cas des nanotubes monofeuillets.

La symétrie de ce mode est  $A_{1g}$ , il s'agit donc d'un mode totalement symétrique correspondant à une respiration radiale du tube ce qui justifie son appellation de « mode de respiration » (cf. Figure 7).

A cause du phénomène de résonance, l'intensité des modes n'est pas la même pour tous les tubes. En fait, seuls les tubes qui sont en condition de résonance sont observés. Les spectres obtenus à différentes longueurs d'ondes sont différents car dans des conditions de résonance différentes. Les nanotubes en résonance sont ceux dont les énergies de transitions  $E_{ii}$  entre singularités de Van Hove correspondent à l'énergie du laser d'excitation. Les conditions de résonance sont données par le diagramme de Kataura (Figure ) qui lie les énergies de transitions électroniques aux diamètres des nanotubes.



**Figure 6 : Schéma descriptif du mode RBM (vue en coupe).**

L'observation des modes RBM nous renseigne sur les diamètres des nanotubes. Différentes études ont montré que le diamètre des tubes -  $d$  - pouvait être déterminé via la fréquence  $\omega$  de leur mode RBM à l'aide d'une relation du type :

$$\omega = A/d + B \text{ (avec } \omega \text{ en cm}^{-1}\text{, et } d \text{ en nm)}$$

Les valeurs de A et B dépendent des auteurs. Nous retiendrons pour le reste de ce travail les valeurs données par Bachilo et coll.  $A = 223,5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}$  et  $B = 12,5 \text{ cm}^{-1}$ .

Notons enfin que les positions des modes RBM sont sensibles à l'environnement des tubes : isolés, en fagots, libres ou enrobés dans une matrice. En règle générale, cet environnement conduit à durcir le mode de vibration du tube isolé et donc déplacer sa fréquence caractéristique vers les hautes fréquences. Dans le cas de nanotubes en fagots, peut se superposer à cet effet de durcissement un phénomène de couplage des vibrations entre tubes. Comme pour des oscillateurs couplés, les modes propres de chaque tube sont remplacés par des modes de couplages appelés « modes de fagots », habituellement proches en fréquence en raison des faibles interactions entre tube. Les études, expérimentales comme théoriques, concernant ces effets sont souvent contradictoires et il est assez difficile d'attribuer clairement tous les modes observés. L'ordre de grandeur et même le signe des déplacements en fréquence est donc difficile à estimer. Néanmoins, ils ne dépassent pas 10 à 15% de la valeur de la fréquence du mode (typiquement moins de  $30 \text{ cm}^{-1}$ ).

## **IV. Microscopies électronique à balayage et en transmission<sup>4</sup>**

### ***IV.1 Microscope électronique à balayage***

Le microscope électronique à balayage couplé avec un système de microanalyse par dispersion d'énergie (MEB/EDS) est un outil d'investigation fréquemment utilisé lors d'études ou d'expertises de matériaux. Il permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Néanmoins, il n'intervient qu'en tant que complément d'investigation puissant dans une chaîne de moyens de caractérisation souvent beaucoup plus simples.

Le principe du microscope électronique à balayage est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Son fonctionnement se base sur l'utilisation du canon thermoélectronique : un faisceau d'électrons est produit par le chauffage sous vide d'un filament de tungstène ou d'une cathode d'hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ). Il est attiré par une anode et accéléré par une tension d'accélération modulable pour venir,

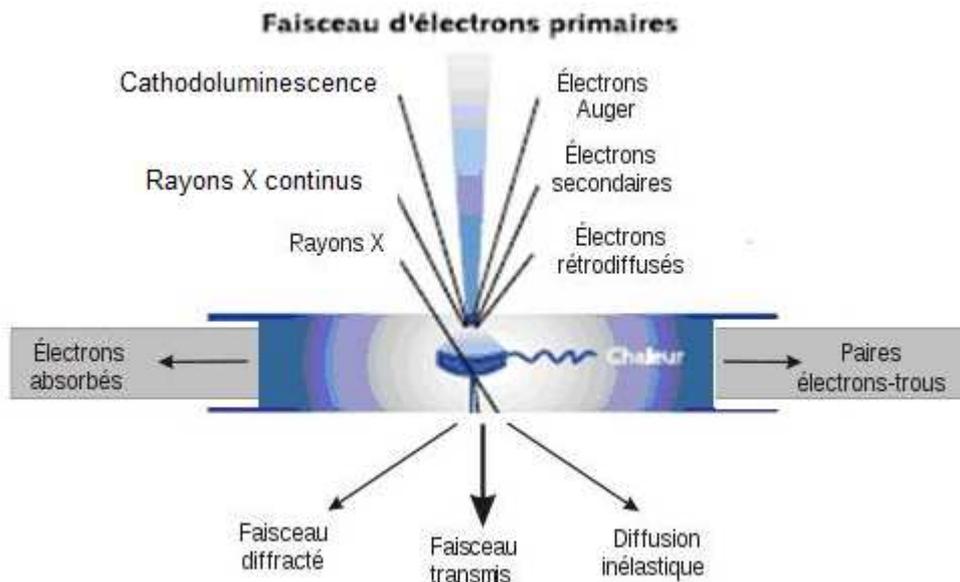
---

<sup>4</sup> E. DISA, thèse d'état, Université Blaise Pascal, 2011

après avoir traversé des lentilles électromagnétiques et des bobines défléctrices, percuter la surface de l'échantillon en le balayant suivant 2 axes perpendiculaires. Au contact avec le faisceau incident, l'échantillon réémet un certain nombre de signaux d'énergies différentes.

Dans le cas du microscope électronique à balayage seul, les signaux récupérés sont composés (Figure ) :

- d'électrons dits "secondaires" de faible énergie (inférieure à 50 électrons-volts) provenant de couches peu profondes de l'échantillon (environ une dizaine de nanomètres). Les électrons secondaires fournissent des renseignements sur la topographie ;
- d'électrons dits "rétrodiffusés" d'énergie cinétique élevée (supérieure à 50 électrons-volts) issus d'une profondeur d'émission de l'ordre de 10 à 100 nanomètres. Les électrons rétrodiffusés fournissent des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique.
- Parmi les autres signaux réémis de couches plus ou moins profondes de l'échantillon, on peut citer : i) les électrons Auger donnant des renseignements sur les premières couches atomiques de la surface ; ii) les photons X qui donnent la composition élémentaire de l'échantillon au point d'impact avec le faisceau et qui proviennent d'une profondeur de plusieurs microns ; iii) les paires électrons-trous ; iv) la cathodoluminescence.



**Figure 7 : Schéma des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon.**

Comme nos échantillons de carbones fluorés sont peu conducteurs voire isolants, des électrons s'accumulent lors de l'observation sur la surface et ne sont pas évacués ; cela provoque une surbrillance qui gêne l'observation (On dit alors que l'échantillon charge). Nous avons travaillé avec un vide partiel, de quelques Pa à quelques milliers de Pa (contre  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa en conditions habituelles), avec une intensité de faisceau moins forte. Les électrons accumulés sur l'échantillon sont neutralisés par les charges positives de gaz (azote principalement) engendrés par le faisceau incident. L'observation est alors possible par le détecteur d'électrons rétrodiffusés qui reste fonctionnel dans ce mode de pression contrôlée, contrairement au détecteur d'électrons secondaires.

Les images présentées dans ce manuscrit ont été obtenues grâce à un MEB Cambridge Scan 360 SEM, fonctionnant entre 1 et 5 kV, accessible au Centre d'Appui à la recherche 2matech à Aubière.

## ***IV.2 Microscope électronique en transmission***

En transmission, le faisceau électronique traverse l'échantillon interagit avec les atomes constituant ce dernier, et produit différentes sortes de. Les observations portent essentiellement sur le faisceau transmis, mais l'analyse des rayonnements X émis apportent des mesures complémentaires sur la composition de l'échantillon. D'une manière plus marginale, il est aussi possible d'étudier les rayonnements émis de type électron secondaire, rétrodiffusé, Auger, ou encore cathodoluminescence.

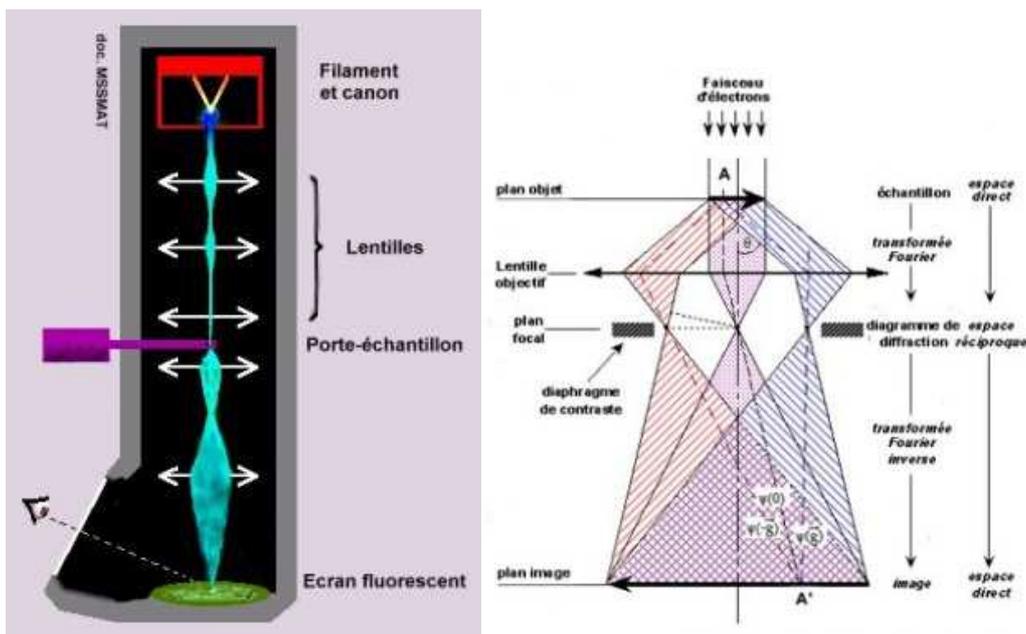
Le principe du microscope électronique en transmission peut être compris à partir de celui d'un microscope photonique classique : une gerbe d'électrons est condensée sur une partie d'échantillon (de l'ordre de quelques nanomètres au dixième de millimètre). Une lentille magnétique permet de former une image de l'objet avec les électrons qui interagissent fortement avec la matière traversée. L'échantillon doit être très mince très mince, de 10 à 100 nm. Les électrons sont repris par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet.

L'amélioration des performances par rapport à un microscope optique s'explique par la très faible longueur de l'onde associée à l'électron accéléré : elle est de l'ordre de 1 picomètre ( $10^{-12}$  m) contre 500 à 800 nm pour les photons de la lumière visible.

Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament (tungstène ou, pour une meilleure cohérence,  $\text{LaB}_6$ ) par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla. Les électrons du faisceau peuvent être traités soit comme des particules, soit comme des ondes. La physique de la formation de l'image est alors analogue à celle de l'optique photonique. En première approximation, avec l'outil simple

qu'est l'optique géométrique, la formation de l'image en microscopie électronique à transmission peut être décrite.

Pour la formation d'une image on réduit souvent l'étude du système optique à la lentille la plus proche de l'échantillon, ou lentille objectif (distance focale de l'ordre du millimètre ou moins) (Figure ). En effet, c'est elle qui assure le premier grandissement, et c'est donc elle qui va déterminer la qualité (essentiellement : la résolution) des images. Sur le schéma de la Figure sont tracés, partant de trois points de l'échantillon, des rayons se propageant selon trois directions différentes.



**Figure 8 : Principe de formation de l'image en MET et schéma des rayons dans le faisceau électronique.**

Par définition du plan focal de la lentille, les rayons s'y rassemblent en fonction de leur direction de propagation initiale. Ils forment alors une figure de diffraction, caractéristique des propriétés géométriques du matériau, notamment de sa périodicité.

À partir du plan focal, la propagation des rayons les recombine en fonction de leur origine géométrique au niveau de l'objet, et l'image se forme alors dans un plan dont la position est déterminée par l'optique géométrique, en fonction du grandissement. Ce dernier est généralement fixe pour la lentille objectif (environ  $\times 50$ ), les lentilles inférieures permettant d'imager :

- soit le plan *image* de la lentille objectif pour le *mode image* ; Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image. En plaçant le

détecteur dans le plan image, on peut observer une image par transparence de la zone observée.

- soit le plan *focal image* de la lentille objectif pour le mode *diffraction*. Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque le faisceau traverse un échantillon cristallographique, il donne lieu au phénomène de diffraction. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce aux lentilles magnétiques.

La Microscopie électronique en transmission a été réalisée au CIRIMAT sur des appareils JEOL JEM 14011 et JEM 2010.

## V. Tests électrochimiques

### V.1 Réalisation des cellules électrochimiques

Les électrodes en matériau à tester utilisées dans les cellules électrochimiques, sont élaborées sous forme de dépôt sur des supports en acier inox. L'électrode est constituée d'un pourcentage massique défini du composé à tester, d'un pourcentage massique défini de nanofibre de carbone (Mer corporation) pour assurer la conductivité et 10% de polyfluorure de vinylidène (PVDF Aldrich), servant de liant. Ce mélange est agité à l'aide d'un barreau aimanté dans du carbonate de propylène (PC), puis déposé sur les supports en inox de 1 cm de diamètre. Après évaporation du solvant sur une plaque chauffante portée à environ 150°C, les dépôts sont dégazés sous vide à 150°C pendant une heure afin d'éliminer toutes traces de solvant et d'humidité. La masse active du dépôt, c'est-à-dire du matériau à tester dans le mélange est généralement de l'ordre de 2 à 5 mg.

Les cellules électrochimiques utilisées sont de type Swagelok à deux électrodes en acier inox constituées d'un piston à chaque extrémité. Le montage des cellules est réalisé en boîte à gant sous atmosphère inerte (Ar) pour éviter toute oxydation ou/et nitruration de la surface du lithium avec des traces d'humidité, d'oxygène ou d'azote.

L'électrode négative de la cellule est un disque de lithium métallique de diamètre 8 mm alors que le séparateur choisi est constitué d'un film polymérique en PVDF d'une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$  et d'une porosité moyenne de 0,064  $\mu\text{m}$ . L'électrode positive est le dépôt précédemment présenté.

L'électrolyte utilisé est préparé à partir de sel de lithium  $\text{LiPF}_6$  concentré à 1M dans le mélange de solvants 1 volume de carbonate d'éthylène EC, 1 volume de PC et 3 volumes de diméthyl carbonate.

## ***V.2 Méthodes des études électrochimiques***

L'ensemble des tests électrochimiques est réalisé grâce à un potentiostat/galvanostat multicanal VMP2/Z selon le mode galvanostatique.

Le cyclage galvanostatique consiste à imposer un courant  $I$  d'intensité constante et à suivre l'évolution de la tension de la pile en fonction du temps.

Les courbes de cyclage permettent d'accéder à des valeurs caractéristiques d'une électrode que le potentiel à circuit ouvert (OCV en V), la capacité  $Q = d \times t$  ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) avec  $d$  la densité de courant massique en  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $t$  la durée en heure de la décharge jusqu'au potentiel limite fixé en charge et en décharge. Il est également possible d'évaluer le potentiel de travail de l'électrode en V. Cette capacité expérimentale se compare à la capacité théorique  $Q_{théo}$  définie comme suit ( $x$  : nombre d'électrons échangés,  $M$  masse molaire du matériau):

$$Q_{théo} = \frac{96500 \times x}{3,6 \times M}$$

Il existe plusieurs termes qui permettent d'exprimer l'énergie d'une batterie, on

Avant tout cyclage galvanostatique, les cellules sont mises en relaxation pendant au moins 1 heure jusqu'à ce que le potentiel se stabilise. Le potentiel est donné par rapport au couple électrochimique  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . La densité de courant appliquée  $d$  est systématiquement inférieure à  $20 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  pour s'affranchir des effets cinétiques.

## **Résumé :**

Plusieurs structures hiérarchisées des fluorures de fer et de nickel avec des matrices carbonées ou métalliques ont été obtenues par deux voies de fluoration : fluoration gaz-solide de nanoparticules par le fluor moléculaire pur ou par fluoration en milieu liquide via l'agent fluorant  $\text{NH}_4\text{F}$ . Les différentes nanostructures des matériaux ainsi préparées ont été caractérisées par les techniques classiques de microscopies électroniques, de spectroscopies vibrationnelles (infrarouge et Raman) ou encore d'analyse thermogravimétrique. En complément, la diffraction des rayons X a permis d'étudier les matériaux tant à l'ordre global, qu'à l'ordre local par affinement et analyse PDF sous rayonnement synchrotron. Ainsi, les conditions de synthèse et les mécanismes de formation de différents assemblages de type 0D avec des structures core-shell nickel/fluorure de nickel ; mais aussi 1D avec des nanotubes de carbone double parois remplis par du fluorure de fer, ou encore 3D (« flower-like ») avec le greffage de nanoparticules de fluorures de nickel en surface de nanotubes de carbone simple ou multi parois ont pu être appréhendés. Finalement, les nanostructures les plus adaptées à la diffusion des ions lithium (particules core-shell et flower-like) ont finalement été testées comme matériaux de cathode.

**Mots clés :** Nanofluorures, Nanocarbones, Hiérarchisation structurale, Fluoration, Microscopies électroniques, DRX et analyses PDF, Electrochimie, Batterie au lithium

## **Abstract :**

Some hierarchized structures made of iron or nickel fluorides together with carbonaceous or metallic matrix were obtained owing to two fluorination ways : solid-gas fluorination proceeding by pure molecular fluorine gas or fluorination in liquid media using  $\text{NH}_4\text{F}$  in solution. The different nanostructures have been characterized thanks to classical technics such as electronic microscopies, vibrational spectroscopies (infrared and Raman) or thermogravimetric analysis. Many attentions have been paid to determine the global and local structures by using X-ray diffraction, refinement of the diffraction pattern by Rietveld analysis or Pair Distribution Function analysis on pattern registered on synchrotron. So, the synthesis conditions and the formation mechanism of various assemblies have been carried out on 0D core-shell nickel/ nickel fluoride, 1D double-walled carbon nanotubes filled with iron fluoride or 3D single and multi-walled carbon nanotubes decorated with flower-like nickel fluoride. Finally, the nanostructures the most favorable to lithium-ion diffusion (core-shell and flower like nanostructures) have been used as electrode in secondary lithium batteries

**Mots clés :** Nanofluorides, Nanocarbons, Structural hierarchisation, Fluorination, Electronic microscopies, XRD and PDF, Electrochemistry, Lithium-ion battery