



**HAL**  
open science

# Études ex situ et in situ par rayonnement synchrotron du processus électrochimique de co-intercalation de cations métalliques ( $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ) dans les phases de Chevrel

José Barbosa

## ► To cite this version:

José Barbosa. Études ex situ et in situ par rayonnement synchrotron du processus électrochimique de co-intercalation de cations métalliques ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) dans les phases de Chevrel. Matériaux. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0180 . tel-01976530

**HAL Id: tel-01976530**

**<https://theses.hal.science/tel-01976530>**

Submitted on 10 Jan 2019

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

CHIMIE

Spécialité : Electrochimie - Chimie du Solide

Présentée par :

**José BARBOSA**

---

## **Etudes *ex situ* et *in situ* par rayonnement synchrotron du processus électrochimique de co-intercalation de cations métalliques ( $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ) dans les phases de Chevrel**

---

Thèse soutenue publiquement le 29 Octobre 2018 à Metz devant le jury composé de :

Nathalie LEMEE-LE CALVEZ	Maître de Conférences, HDR - LPMC Université Picardie Jules Verne, Amiens	Rapporteur
Jean-Paul CHOPART	Professeur des Universités, IFTS Université de Reims Champagne- Ardenne, Charleville-Mézières	Rapporteur
François LAPICQUE	Directeur de Recherche CNRS - LRGP ENSIC - Université de Lorraine, Nancy	Examineur
Olivier HERNANDEZ	Maître de Conférences, HDR - ISCR Université de Rennes 1, Rennes	Examineur
Nicolas STEIN	Maître de Conférences, HDR - IJL Université de Lorraine, Metz	Examineur
Carmelo PRESTIPINO	Chargé de Recherche – CNRS, ISCR Université de Rennes1, Rennes	Examineur
Clotilde BOULANGER	Professeur des Universités, IJL Université de Lorraine, Metz	Directrice de thèse
Maryline GUILLOUX-VIRY	Professeur des Universités, ISCR Université de Rennes1, Rennes	Co-Directrice de thèse

*Institut Jean Lamour – Equipe 208 – 1 Boulevard Arago 57078 Metz CEDEX  
Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique*







Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'équipe de Chimie et Electrochimie des Matériaux de l'Institut Jean Lamour de L'Université de Lorraine et l'équipe Chimie du Solide et Matériaux de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes de l'Université de Rennes 1.

J'adresse mes remerciements à Madame Nathalie Lemée-Le Calvez Maître de Conférences au Laboratoire de Physique et Matière Condensée (Amiens) de l'Université de Picardie Jules Verne ainsi qu'à Monsieur Jean-Paul Chopart professeur des Universités et Directeur de l'Institut de Formation Technique Supérieur (Charleville-Mézières) qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie également François Lapique, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés de l'Université de Lorraine d'avoir présidé mon jury de thèse et Monsieur Nicolas Stein Maître de Conférences de l'Université de Lorraine pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'exprime une gratitude particulière envers Madame Clotilde Boulanger, Professeur des Universités à l'IJL et à Madame Maryline Guilloux-Viry, Professeur des Universités à ISCR, pour leur accueil, leur confiance, leur soutien ainsi que pour les échanges scientifiques enrichissants au cours de cette thèse.

Je tiens à remercier également Monsieur Olivier Hernandez, Maître de Conférences à l'ISCR ainsi que Monsieur Carmelo Prestipino, Chargé de Recherche au CNRS qui m'ont encadré durant la thèse. Merci pour votre grande aide et votre disponibilité ainsi que pour les connaissances que vous m'avez apportées. Je vous remercie également pour votre rôle dans l'étude aux grands instruments, également d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Elodie Guyot qui m'a encadré à Metz, m'a transmis son savoir. Je suis reconnaissant pour son implication dans mon sujet de thèse. Merci Elodie pour ton écoute et tes compotes.

Je remercie également Monsieur Patrick Gougeon et Philippe Gal pour la synthèse des phases de Chevrel.

Je remercie chaleureusement mes collègues de l'équipe Chimie et Electrochimie des Matériaux de L'IJL qui m'ont intégré au sein de l'équipe : Laëtitia Garou pour sa disponibilité, son amitié et sa bonne disposition ; Sébastien Diliberto pour ses compétences tant informatiques que pratiques ; Sophie Legeai et Nathalie Leclerc avec qui j'ai eu la chance d'enseigner ; Nicolas Stein une nouvelle fois et Eric Meux pour les échanges scientifiques. Je

remercie également Stéphanie Michel, Maxime Balva, Céline Desvignes, Julien Comel, Mélanie De Vos, Abdeladim Danine sans oublier Nawal Berrada et Mariem Msakni-Malouche pour leur amitié. Je souhaite également remercier Angela Dell'Annunziata et Christine Schwartz pour leur professionnalisme.

Mes remerciements s'adressent également à l'équipe Chimie du Solide et des Matériaux pour leur accueil : Serge Paofai, pour son implication dans la préparation et la réalisation des mesures aux grands instruments, les échanges scientifiques et pour sa disponibilité, Sophie Ollivier et Valérie Bouquet pour les synthèses de couches minces. Je remercie également Nathalie Troalic, Véronique Mallegol-Legrand, Adèle Renaud, Christophe Derouet, Valérie Le Cam, les Doctorants ainsi que les autres membres de l'équipe.

Je souhaite remercier Francis Gouttefangeas et Loïc Joanny Responsables Techniques du CMEBA de l'Université de Rennes 1 de leur disponibilité, leur professionnalisme et leur bonne humeur.

J'adresse mes remerciements à Madame Soraya Ababou Girard Maître de Conférences à l'IPR et Madame Christelle Mériadec Ingénieur d'Etude à l'IPR pour le temps qu'elles m'ont accordé pour les mesures XPS et leur disponibilité.

Enfin, rien n'aurait été possible sans le soutien et les encouragements de ma famille, de Bae et de mes « amimaux ».







<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET CONTEXTE DE L'ETUDE .....</b>	<b>7</b>
1. STRUCTURE CRISTALLINE.....	9
2. COMPARAISON ENTRE $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ET $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .....	12
<i>i. Réactivité des phases et formation de composés ternaires .....</i>	<i>13</i>
<i>ii. Occupation des sites cationiques .....</i>	<i>13</i>
<i>iii. Occupation simultanée des deux sites .....</i>	<i>17</i>
a. Le cas du cuivre.....	17
1) $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	17
2) $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .....	19
b. Le cas du lithium .....	19
1) $\text{Li}_{3,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ et $\text{Li}_{3,2}\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .....	19
<i>iv. Occupation unique de la cavité 1 .....</i>	<i>20</i>
a. $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	20
b. $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	20
c. $\text{Cr}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	20
d. Cas de l'indium.....	21
e. $\text{Pd}_{1,6}\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	21
f. $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	21
<i>v. Occupation de la cavité 2 .....</i>	<i>22</i>
3. EVOLUTION DES PARAMETRES DE MAILLE DE $\text{Mo}_6\text{X}_8$ ET TERNAIRES ASSOCIES EN FONCTION DES CATIONS INSERES .....	24
4. CONCLUSION INTERMEDIAIRE .....	28
5. INTERCALATION ET DESINTERCALATION PAR VOIE CHIMIQUE .....	29
6. INTERCALATION ET DESINTERCALATION ELECTROCHIMIQUE – EVOLUTION STRUCTURALE.....	32
<i>i. In situ.....</i>	<i>32</i>
a. Dans un électrolyte aqueux .....	32
b. Dans un électrolyte aprotique .....	37
<i>ii. Ex situ .....</i>	<i>38</i>
a. $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .....	38
b. $\text{Ag}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	38
c. $\text{Zn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (x= 1, 2).....	38
d. $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	41
7. INTERCALATION ELECTROCHIMIQUE D'ELECTROLYTES MULTI CATIONIQUES DANS LES PHASES DE CHEVREL.....	44
8. COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES CATIONS DANS LA PHASE DE CHEVREL .....	44
9. APPLICATION DE L'INTERCALATION/DESINTERCALATION ELECTROCHIMIQUE DANS LES COMPOSES $\text{Mo}_6\text{X}_8$ .....	45
10. CAS DE L'INTERCALATION DU CADMIUM DANS LES PHASES DE CHEVREL ( $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ET $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ ).....	47
11. CONCLUSION ET CONTEXTE DE L'ETUDE .....	49
<b>II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>51</b>

1.	SYNTHESE DES POUDRES DES BINAIRES PRECURSEURS .....	53
<i>i.</i>	<i>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub></i> .....	53
a.	Désintercalation par voie chimique .....	54
b.	Désintercalation par voie électrochimique .....	54
<i>ii.</i>	<i>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub></i> .....	57
2.	MISE EN ELECTRODE .....	59
3.	ELECTROCHIMIE.....	62
<i>i.</i>	<i>Préparation des électrolytes</i> .....	62
<i>ii.</i>	<i>Montage électrochimique</i> .....	64
<i>iii.</i>	<i>Techniques électrochimiques</i> .....	65
a.	Voltammétrie cyclique .....	65
b.	Chronoampérométrie et chronopotentiométrie .....	68
4.	DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	73
5.	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET MICROANALYSE (MEB-EDS) .....	74

### III. INTERCALATION ELECTROCHIMIQUE DANS MO<sub>6</sub>S<sub>8</sub> ET MO<sub>6</sub>SE<sub>8</sub> A PARTIR

#### D'ELECTROLYTES MONO-CATIONIQUES..... 77

1.	ELECTROLYTES MONO-CATIONIQUES.....	79
<i>i.</i>	<i>Système Cd<sup>2+</sup>/Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub></i> .....	80
<i>ii.</i>	<i>Système Cd<sup>2+</sup>/ Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub></i> .....	86
2.	CONCLUSION INTERMEDIAIRE : OBSERVATIONS SUR L'INTERCALATION DU CADMIUM DANS LES DEUX SYSTEMES SULFURE ET SELENIURE.....	92
3.	AUTRES ELECTROLYTES MONO-CATIONIQUES .....	93
<i>i.</i>	<i>Insertion de Co<sup>2+</sup></i> .....	93
a.	Système Co <sup>2+</sup> /Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> .....	93
b.	Système Co <sup>2+</sup> /Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> .....	96
<i>ii.</i>	<i>Insertion de Ni<sup>2+</sup></i> .....	99
a.	Système Ni <sup>2+</sup> /Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> .....	99
b.	Système Ni <sup>2+</sup> /Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> .....	101
<i>iii.</i>	<i>Insertion de Zn<sup>2+</sup></i> .....	105
a.	Système Zn <sup>2+</sup> /Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> .....	105
b.	Système Zn <sup>2+</sup> /Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> .....	107
4.	OBSERVATIONS SUR L'INTERCALATION DE CATIONS D'ELECTROLYTES MONO-CATIONIQUES.....	111

### IV. INTERCALATION DANS LES PHASES DE CHEVREL A PARTIR D'ELECTROLYTES BI-

#### CATIONIQUES ..... 115

1.	MELANGE Co <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup> .....	119
<i>i.</i>	<i>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub></i> .....	120
<i>ii.</i>	<i>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub></i> .....	125

2.	MELANGE $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ .....	131
<i>i.</i>	$\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	132
<i>ii.</i>	$\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .....	137
3.	MELANGE $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ .....	140
<i>i.</i>	$\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	141
<i>ii.</i>	$\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .....	145
4.	MELANGE $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ .....	148
<i>i.</i>	$\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	150
<i>ii.</i>	$\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .....	153
5.	MELANGE $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ .....	158
<i>i.</i>	$\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	159
<i>ii.</i>	$\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .....	162
6.	MELANGE $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ POUR $\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	167
7.	OBSERVATIONS MELANGES BI-CATIONIQUES.....	172

## **V. INTERCALATION DANS LES PHASES DE CHEVREL A PARTIR D'ELECTROLYTES TRI-CATIONIQUES .....181**

1.	MELANGE $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ .....	183
<i>i.</i>	$\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	185
<i>ii.</i>	$\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .....	189
2.	MELANGE $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ .....	195
<i>i.</i>	$\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	196
<i>ii.</i>	$\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .....	199
3.	MELANGE $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ .....	203
<i>i.</i>	$\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	204
<i>ii.</i>	$\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .....	208
4.	OBSERVATIONS MELANGES TRI-CATIONIQUES .....	218

## **VI. ETUDES STRUCTURALES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE *IN SITU* ET *EX SITU* .....223**

1.	INTRODUCTION .....	225
<i>i.</i>	<i>Définition de mesures in situ et ex situ par DRX.....</i>	225
<i>ii.</i>	<i>Principe de la mesure in situ par DRX.....</i>	227
<i>iii.</i>	<i>Description du montage expérimental.....</i>	227
a.	Cellule électrochimique .....	227
b.	Electrolytes étudiés.....	229
<i>iv.</i>	<i>Mesures électrochimiques et acquisition par diffraction des rayons X.....</i>	231
2.	RESULTATS .....	231

i.	<i>Expériences in situ par DRX sur ID22@ESRF</i>	231
a.	Electrolytes mono-cationiques	232
1)	Système Cd <sup>2+</sup> - Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	232
2)	Système Cd <sup>2+</sup> - Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	237
b.	<i>Electrolytes bi-cationique</i>	243
1)	Système Cd <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	243
2)	Système Cd <sup>2+</sup> /Ni <sup>2+</sup> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	247
c.	<i>Electrolytes tri-cationique</i>	252
1)	Système Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	252
2)	Système Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	256
3.	CONCLUSION INTERMEDIAIRE	260
4.	<i>ETUDE EX SITU PAR DRX (CAPILLAIRE) AFFINEMENTS RIETVELD</i>	261
i.	Cd <sup>2+</sup> dans Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	262
a.	Cd <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> : Occupation unique de la cavité 1	263
b.	Cd <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> occupation de la cavité 1	266
c.	Cd <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> occupation de la cavité 2	267
ii.	Cd <sup>2+</sup> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	269
a.	Occupation unique du site 1	270
b.	Cd <sub>1,95</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	272
5.	CONCLUSION	275
	<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>279</b>
	<b>REFERENCES</b>	<b>287</b>

# Introduction générale





Le recyclage d'appareils usagés issus de l'industrie de l'électronique tels que les écrans plats ou les batteries d'ordinateurs portables génèrent de nombreux déchets solides et liquides. Parmi ces déchets, les effluents issus de la lixiviation des composants électroniques sont destinés à être traités pour récupérer les métaux présentant d'une part un intérêt économique car provenant de minerais dont les ressources se raréfient ou d'autre part un risque environnemental.

Dans ce contexte, une collaboration entre l'équipe de Chimie et Electrochimie des Matériaux de l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine située à Metz et l'équipe de Chimie du Solide et Matériaux de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes de l'Université de Rennes 1, a conduit à la réalisation de deux thèses sur le développement de techniques électrochimiques pour la détection et séparation sélective de cations métalliques par des matrices minérales, portant sur des matériaux sous forme massive, essentiellement à l'état de poudre, et de couches minces ou revêtements. Ces phases sont des chalcogénures à clusters de molybdène, découvertes à Rennes en 1971 [Chev. 1971] de formule générale  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  (X= S, Se, Te). Elles ont des structures reconnues pour développer des propriétés d'accueil de cations. En effet, la remarquable mobilité de cations dans les matrices minérales construites sur les unités  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  des phases de Chevrel définit des systèmes redox réversibles  $\text{Mo}_6\text{X}_8 + x\text{M}^{n+} + xn e^- \rightleftharpoons \text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$ . A côté de leurs potentialités physiques et chimiques connues, deux applications de ces réactions d'intercalation ont en effet vu jour au sein de nos équipes, en lien avec les préoccupations environnementales et de valorisation matière. Il s'agit du développement d'une jonction électrochimique de transfert pour la récupération sélective de cations (poudres) [Segh 2010] et de la mise au point de capteurs d'ions de métaux lourds en solution aqueuse (couches minces) [Bour 2012]. Les potentialités de chacune des technologies ont été étudiées principalement sur des électrolytes contenant un seul cation mais aussi sur quelques électrolytes pluri-cationiques. Le comportement à l'intercalation et à la désintercalation s'est alors avéré parfois inattendu et inexplicé. Par conséquent en vue d'application sur des effluents industriels contenant systématiquement plusieurs cations, la meilleure sélectivité possible est recherchée sur la base d'un processus parfaitement maîtrisé. Ainsi l'objectif qui m'a été assigné en début de thèse est l'acquisition d'une meilleure compréhension des mécanismes d'intercalation pour des systèmes multi cationiques considérés complexes dans la mesure où leur comportement électrochimique diffère des systèmes mono-cationiques. La littérature est relativement peu fournie sur le comportement

électrochimique d'électrolytes bi et tri-cationiques en présence de phases de Chevrel. Par conséquent, la connaissance du positionnement, en utilisant les techniques de diffraction des rayons X et les études cristallographiques associées, des cations dans les différents types de cavités structurales devrait permettre de mieux interpréter et d'identifier les signaux d'analyse électrochimique.

En se rapprochant au mieux des conditions réelles en réalisant des électrolytes synthétiques de composition approchée des effluents en sortie de lixiviation et en se limitant à un nombre restreint de cations pour ne pas rendre l'interprétation trop ardue, nous avons choisi de fixer trois cations maximum par solution. Dans ce travail de thèse nous nous sommes focalisés sur les matrices soufrées et sélénées, le composé au tellure n'a pas été étudié pour des raisons de toxicité et concernant les métaux, le choix s'est porté sur les cations  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . Le nickel et le cadmium présents dans les effluents de recyclage d'appareils électroniques proviennent de l'hydroxyde de nickel et du cadmium utilisé en électrode des accumulateurs Ni-Cd. Le cobalt provient essentiellement des batteries des téléphones portables. Le zinc est utilisé dans la fabrication d'appareils électroniques (écrans plats) ainsi que pour la réalisation de fibres optiques.

Nos études sont systématiquement plus détaillées avec le cadmium que nous avons utilisé comme cation de référence pour plusieurs raisons :

- c'est un cation ubiquiste dans les effluents issus du recyclage d'appareils électroniques.
- le cadmium présente deux signaux d'intercalation/désintercalation dans la phase sélénée ce qui fait de cette espèce le candidat idéal pour étudier le mécanisme d'intercalation/désintercalation. D'autant plus qu'à chaque signal est attribué une phase définie [Gock. 1987].
- le cadmium est nocif pour l'homme provoquant des troubles rénaux, une altération osseuse et une hypertension artérielle pour une dose quotidienne supérieure à 1 mg. De plus, les composés du cadmium sont classés comme substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets mutagènes [Iner. 2011]. Le cadmium n'existe pas à l'état natif. Son minerai, la greenockite  $\text{CdS}$ , est très rare et inexploité. Le cadmium est présent dans presque tous les minerais de zinc (0.01 à 0.05 % massique), et est obtenu industriellement comme sous-produit de la métallurgie du zinc. Aucun minerai de cadmium n'existe en quantité exploitable. Notons que l'épuisement du minerai est prévu pour 2040.

Le nickel présente un intérêt particulier en tant qu'objet d'étude. Du point de vue sanitaire, il est assimilé par les plantes (Ni présent dans le sol et les eaux) l'Homme s'expose au nickel en respirant, en buvant de l'eau ou en consommant des aliments (légumes, fruits...). La consommation de nickel entraîne des troubles cardiaques et augmente le risque de cancer (poumons, larynx, prostate). Par ailleurs, les réserves de nickel se situent essentiellement en Australie, Nouvelle-Zélande et Russie. Malgré son abondance (67 millions de tonnes), en raison de son utilisation massive pour la réalisation de piles boutons et batteries d'ordinateurs portables, son épuisement est prévu pour 2048 [Habe. 2017].

Etant donné que le cobalt est très présent dans l'environnement, l'Homme peut y être exposé sans risque majeur. Toutefois, de fortes concentrations de cobalt peuvent être nocives et provoquer des problèmes respiratoires, cardiaques, des troubles de la vision ainsi que la détérioration de la thyroïde. De plus, au rythme de la consommation actuelle, avec un stock de 7 millions de tonnes de cobalt sur Terre, il reste environ 110 ans de réserves de cobalt. Le cobalt est une ressource non renouvelable et est utilisé dans des applications de haute technologie (notamment les batteries Lithium-ion) pour ses propriétés difficilement remplaçables [Leys. 2017].

Le zinc est nocif en cas d'ingestion, il peut perturber le bon fonctionnement du pancréas et provoquer un désordre respiratoire. Notons que l'épuisement des gisements exploitables de zinc est prévu pour 2025 d'après le US Geological Survey [Bes. 2015].

Etant donnée la quantité importante d'expériences nécessaires et les quantités de matière mises en jeu, les travaux de cette thèse ont été focalisés sur des échantillons à base de poudres de Phases de Chevrel, même si quelques expériences ont été réalisées sur couches minces qui ne seront pas présentées dans ce manuscrit car les résultats n'ont pas été concluants. Soulignons que des travaux antérieurs menés à Metz ont montré que les résultats électrochimiques obtenus sur poudres dans des électrolytes multi cationiques sont transposables aux couches minces.

La présentation des résultats dans ce manuscrit s'articulera en six parties.

Le premier chapitre à partir de données bibliographiques précisera la structure, les propriétés des phases binaires et ternaires des phases de Chevrel. Il sera également fait état des travaux sur les études de caractérisations cristallographiques en mode *ex situ* et *in situ* réalisées sur ces phases lors de l'intercalation de quelques cations de métaux lourds.

Le deuxième chapitre exposera les techniques expérimentales utilisées au cours de la thèse telles que la synthèse des phases de Chevrel, les méthodes d'analyse ou encore les montages expérimentaux.

Les trois chapitres suivants seront successivement consacrés à l'étude expérimentale de l'intercalation électrochimique dans des électrolytes mono-cationiques (chapitre III), qui servira de point de comparaison avec les systèmes multi-cationiques (bi-cationiques abordés dans le chapitre IV et tri-cationiques dans le chapitre V). Une comparaison avec la littérature existante sera présentée quand des systèmes identiques ont déjà été reportés. Ces études permettront d'observer si la sélectivité s'opère au cours de la réaction électrochimique.

Enfin le sixième chapitre portera sur des études *in situ* par diffraction des rayons X aux grands instruments (ESRF) qui ont été réalisées afin d'étudier de manière plus fine les processus d'intercalation et de désintercalation de certains électrolytes mono et multi cationiques stratégiquement pré-choisis. Cette étude a pour but de déterminer les modes de formation des composés au cours du processus d'intercalation, les changements qui s'opèrent dans leur structure (évolution des paramètres de maille, composition, positions atomiques). Parmi les systèmes étudiés, certaines structures ne sont pas encore connues dans la littérature, un des objectifs fixés pour cette thèse est également de déterminer des nouvelles structures grâce à des mesures à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility).

Le projet scientifique est en cohérence avec les orientations correspondant à des enjeux sociétaux et environnementaux.

# I. Etude bibliographique et contexte de l'étude



Dans ce chapitre nous présentons un résumé des données bibliographiques permettant de décrire les composés de type phase de Chevrel. Nous nous attacherons en particulier aux questions relatives aux phénomènes d'intercalation en lien avec les différentes compositions cationiques possibles. Ces phénomènes sont associés à des évolutions de la structure et des modifications des propriétés dont nous présenterons quelques exemples.

## 1. Structure cristalline

Les phases  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  (X= S, Se, Te) plus communément appelées phases de Chevrel [Chev. 1971], sont connues pour leurs propriétés d'accueil de cations très variés conduisant à de nombreux composés ternaires de formule générale  $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$  où M est un cation métallique. Elles ont été découvertes en 1971 et ont suscité un grand intérêt dû à leurs propriétés physiques et chimiques inédites. Ces phases résultent de l'empilement 3D d'unités  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  qui génèrent la formation de cavités correspondant à des sites d'accueil pour des cations.  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  est constitué d'un cube déformé  $\text{X}_8$  dans lequel est inscrit un octaèdre  $\text{Mo}_6$ . En effet, la structure des phases de Chevrel consiste en un empilement d'atomes Mo formant des agrégats métalliques appelés clusters octaédriques  $\text{Mo}_6$  dans lesquels les atomes de molybdène sont reliés entre eux par des liaisons fortes métal-métal.

Les résolutions structurales de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  [Bars 1973],  $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  [Guil. 1973] et  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  [Mare. 1964] ont montré que ces matériaux cristallisent dans le système rhomboédrique de groupe spatial R-3, avec un paramètre  $a_{Rh}$  voisin de 6,5 Å et un angle  $\alpha_{Rh}$  proche de 90°.

La structure générale des phases de Chevrel consiste en un empilement de motifs  $\text{Mo}_6\text{L}_{14}$  qui représente l'unité de base non condensée de la structure. Les atomes de Mo liés entre eux par des liaisons métal-métal fortes forment un cluster octaédrique légèrement distordu, avec des distances Mo-Mo d'environ 2,7 Å, identiques à celles rencontrées dans le métal (2,72 Å). Le cluster est entouré de 14 ligands dont 8 forment un cube déformé dans lequel est inscrit l'octaèdre  $\text{Mo}_6$ . Le motif peut être noté de la façon suivante :  $(\text{Mo}_6\text{L}_8^i)\text{L}_6^a$  où  $\text{L}_8^i$  sont des ligands internes (« inner ») constituant le cube déformé et  $\text{L}_6^a$  un ligand apical terminant la molécule dans les trois directions de l'espace [Schr. 1964], selon la notation de Schräfer *et al.* [Schr. 1964]. La Figure I-I représente le motif  $\text{Mo}_6\text{L}_{14}$  en trois dimensions.

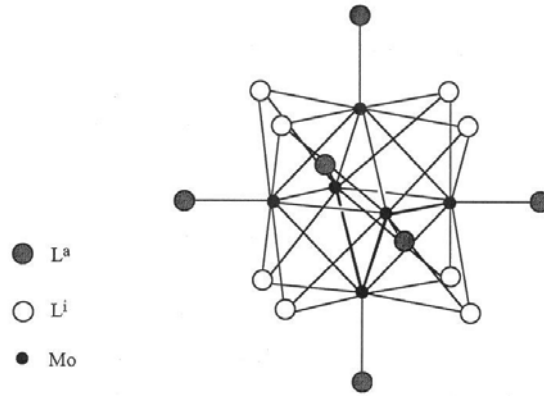


Figure I-I : Représentation du motif  $Mo_6L_{14}$

Les motifs moléculaires  $Mo_6L_{14}$  sont connectés par la mise en commun de ligands, 12 de ces ligands sont communs à 6 clusters  $Mo_6$  voisins, soit  $\frac{12}{2}+2=8$  ligands par  $Mo_6$ . Chaque cluster possède 2 ligands internes propres  $L^i$ , 6 ligands partagés avec 6  $Mo$  voisins  $L^{i-a}$  et 6  $Mo$   $L^{a-i}$  appartenant à 6 motifs voisins. Au cours du processus de condensation, on passe de motifs isolés  $Mo_6L_{14}$  à des composés dans lesquels les motifs sont reliés entre eux ( $Mo_6L^{i-a}_6/2L^i_2$ ) $L^{a-i}$ , soit  $Mo_6L_8$  [Perr. 1986]. La condensation des motifs  $Mo_6L_{14}$  est présentée dans la Figure I-II.

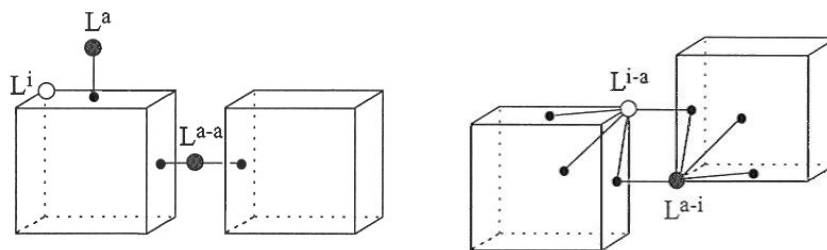


Figure I-II : Condensation des motifs  $Mo_6L_{14}$

On distingue deux types d'atomes de chalcogène X parmi les 8 ligands internes aux clusters  $Mo_6$ . Les deux atomes X(2) situés sur l'axe ternaire de la maille rhomboédrique appartenant à un seul cluster  $Mo_6$  (Figure I-III). Le partage des 6 atomes de chalcogène X(1) du motif  $Mo_6X_{14}$  avec les 6 clusters adjacents (Mo-Mo) et (Mo-X) qui entraînent le basculement des motifs d'un angle d'environ  $25^\circ$  autour de l'axe ternaire de la maille rhomboédrique [Beli. 1997] est présenté dans la Figure I-IV.



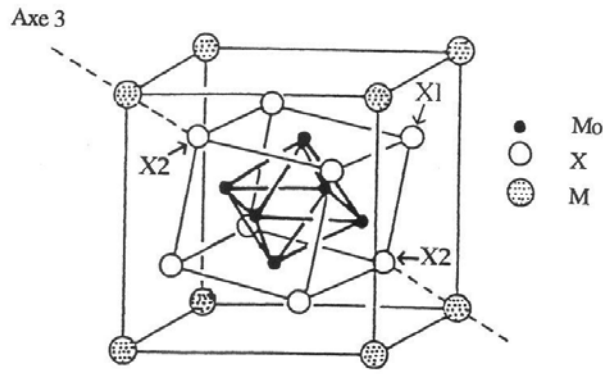


Figure I-III : Représentation des atomes de chalcogène X(1) et X(2), basculement des motifs de 25° autour de l'axe ternaire

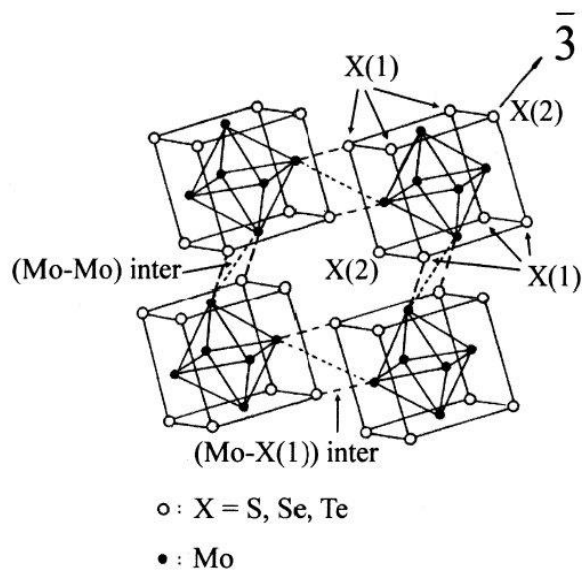


Figure I-IV : Arrangement des motifs  $Mo_6X_8$ , visualisation des liaisons (Mo-Mo) inter cluster et (Mo-X) inter motifs

Un tel empilement tridimensionnel de motifs  $Mo_6X_8$  conduit à des canaux pouvant accueillir des cations métalliques tel que présenté dans la Figure I-V. Cet empilement génère trois types de cavités pseudo-cubiques par l'agencement des atomes de chalcogène X.

Le site 1, à l'origine de la maille rhomboédrique  $(0, 0, 0)$  est une cavité formée par 8X de 8  $Mo_6X_8$  voisins.

Le site 2, localisé en  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$  ;  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  ou  $(0, 0, \frac{1}{2})$  est une cavité formée par 8X de 4  $Mo_6X_8$  différents.

Le site 3 localisé en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  ;  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  ou  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  est une cavité formée de 8X de 2  $Mo_6X_8$  proches.

Le site 3 ne peut pas accueillir de cations car il assure les liaisons inter clusters Mo-Mo et Mo-X permettant leur condensation. Seuls les sites 1 et 2 peuvent accueillir des cations.

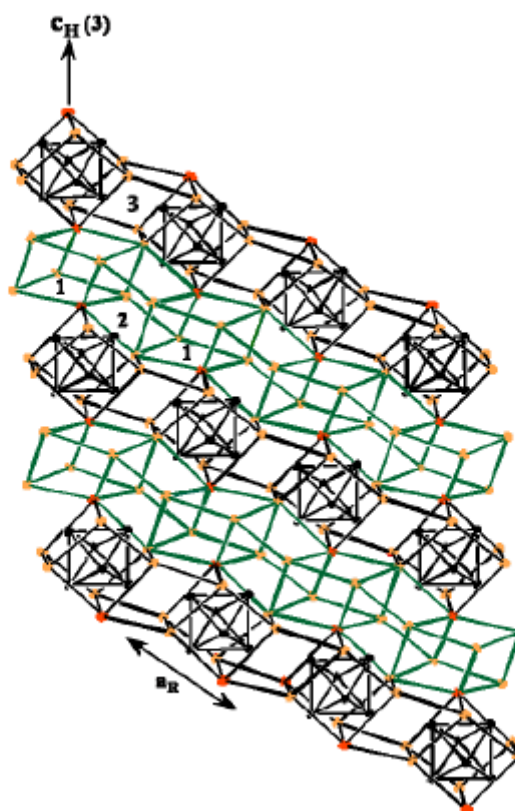


Figure I-V : Représentation de la structure  $MMo_6X_8$  selon la projection (11-20) dans le repère hexagonal :  $M$  peut occuper les cavités 1 et 2

## 2. Comparaison entre $Mo_6S_8$ et $Mo_6Se_8$

Les phases de Chevrel soufrées et sélénées présentent des points communs tels que leur structure cristallographique, leur caractère de structure hôte pour l'accueil de cations métalliques ainsi que leurs propriétés de conducteur ionique à température ambiante.

Toutefois ces phases présentent également des différences, en effet les paramètres de maille de  $Mo_6Se_8$  sont supérieurs à ceux de  $Mo_6S_8$  en raison de la différence de rayon ionique du chalcogène ( $r_S = 1,84 \text{ \AA}$  [Shan. 1976] et  $r_{Se} = 1,98 \text{ \AA}$  [Shan. 1976]). La masse molaire de la phase sélénée est supérieure à celle de la phase soufrée (1207 g/mol et 823 g/mol respectivement, avec  $M_{Se} = 78,9 \text{ g/mol}$  et  $M_S = 32 \text{ g/mol}$ ).

Une différence majeure entre ces deux phases réside dans leur synthèse. En effet alors que  $Mo_6Se_8$  peut être synthétisé directement à haute température en tube scellé de molybdène et présente une bonne stabilité à haute température (typiquement au-delà de  $1000^\circ\text{C}$ ),  $Mo_6S_8$  est obtenu par synthèse indirecte. En effet  $Mo_6S_8$  est métastable (il se décompose au-delà de

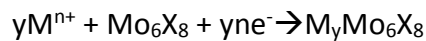
470°C environ en Mo et MoS<sub>2</sub>). Il est préparé à partir d'un composé ternaire à « petit » cation, tel que cuivre, nickel ou lithium, désintercalé ensuite soit par voie chimique en solution acide, soit par voie électrochimique. Les voies de synthèse mises en œuvre dans cette thèse sont présentées dans le chapitre II consacré aux méthodes expérimentales.

**i. Réactivité des phases et formation de composés ternaires**

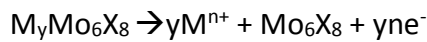
Précédemment nous avons évoqué le caractère d'accueil de cations dans les phases de Chevrel.

Dans ce manuscrit, nous avons étudié l'intercalation de cations de métaux par électrochimie. L'intercalation/désintercalation dans ces phases se fait suivant la réaction suivante mise en évidence par Schöllhorn [Scho. 1977] où la phase de Chevrel est le siège d'une réaction d'oxydo-réduction réversible.

L'intercalation se fait suivant une réduction :



La désintercalation suivant une oxydation :



**ii. Occupation des sites cationiques**

L'intercalation de petits cations dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> provoque la déformation du réseau hôte et la génération de 12 sites tétraédriques autour de l'origine de la cellule [Yvon 1979]. Ces positions peuvent être distinguées comme deux ensembles de six sites concentriques, des anneaux hexagonaux perpendiculaires à l'axe ternaire de la maille. Ces sites sont interconnectés et forment un réseau infini le long de l'axe rhomboédrique (Figure I-VI). Ils sont essentiels pour les propriétés de transport de ces clusters en terme de conductivité électronique/ionique à température ambiante.

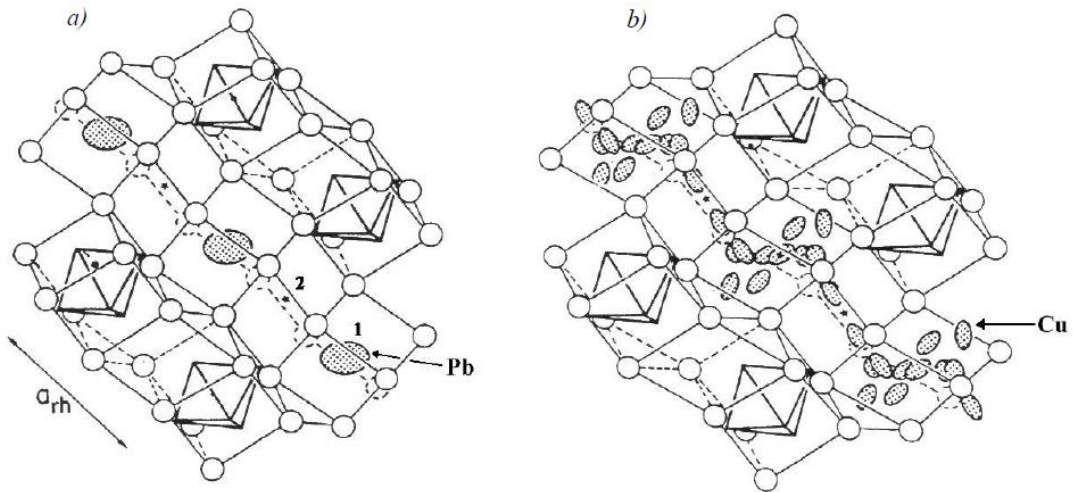


Figure I-VI : Répartition des cations dans  $Mo_6X_8$ , a) cas des gros cations, b) cas des petits cations [Yvon 1979]

L'occupation des sites 1 et 2 dépend de la taille et de la quantité de cations intercalés. Les phases de Chevrel ternaires ( $M_yMo_6X_8$ ) sont divisées en deux catégories [Yvon 1979] selon la taille du cation intercalé. Les gros cations ( $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) s'intercalent dans le site 1, les petits cations ( $Cu^+$ ,  $Ni^+$ ) s'intercalent dans le site 1 et 2 successivement, en effet l'intercalation se fait d'abord dans le site 1, puis dans le site 2 lorsque le site 1 est rempli. Dans la phase de Chevrel, le cuivre est au degré d'oxydation +1 permettant d'atteindre une composition maximale de  $Cu_4Mo_6S_8$ , lorsqu'il passe en solution il évolue sous la forme  $Cu^{2+}$ . Le cation  $Ag^+$  marque la frontière entre les gros et les petits cations. Le Tableau I-I, regroupe les cations par taille, les composés, leur localisation ainsi que les cavités occupées.

	<b>Composés</b>	<b>Localisation</b>	<b>Cavités occupées</b>
<b>Gros cations</b>	PbMo <sub>6</sub> X <sub>8</sub>	Cation quasi localisé	1
	AgMo <sub>6</sub> X <sub>8</sub>	Cation quasi localisé	1
	TRMo <sub>6</sub> X <sub>8</sub>	Cation localisé	1
<b>Cations intermédiaires</b>	InMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Cation délocalisé	1
	Pd <sub>1.6</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Cation délocalisé	1
	Mo <sub>1.8</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Cation délocalisé	1
	Cd <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Cation délocalisé	1
<b>Petits cations</b>	Ni <sub>y</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Cation délocalisé	1 et 2
	Cu <sub>y</sub> Mo <sub>6</sub> X <sub>8</sub>	Cation délocalisé	1 et 2
	Ni <sub>y</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	Cation délocalisé	2
	Co <sub>y</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Cation délocalisé	1 et 2
	Zn <sub>y</sub> Mo <sub>6</sub> X <sub>8</sub>	Cation délocalisé	1 et 2

Tableau I-I : Occupation des sites par les cations pour différents composés TR = Terre Rare [Yvon 1979]

La classification des cations présentée dans la Figure I-VII établie par Yvon *et al.* [Yvon 1979] illustre l'évolution de l'angle rhomboédrique en fonction de la délocalisation des cations (en Å). La délocalisation rend compte de l'évolution des distances entre le métal M<sub>x</sub> et l'origine du pseudo-cube X<sub>8</sub> correspondant à l'origine de la maille rhomboédrique (0, 0, 0) pour des composés M<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub> (X= S, Se). Ce graphique montre bien que les petits cations subissent une délocalisation plus importante que les gros cations. La délocalisation du lanthane est proche de 0 tandis que celle du cuivre est proche de 1,2 Å.

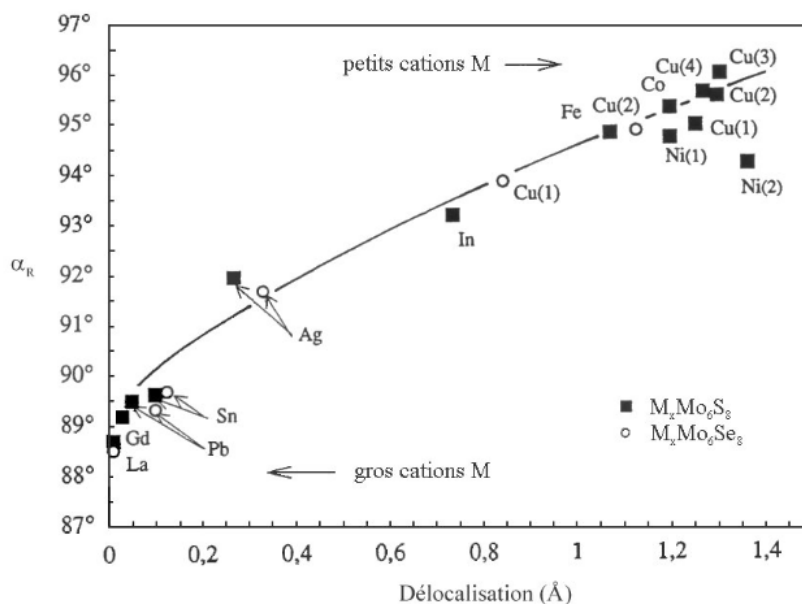


Figure I-VII : Délocalisation des cations en fonction de l'angle rhomboédrique  $\alpha_{Rh}$  de la maille  $M_xMo_6X_8$  [Yvon 1979]

Le Tableau I-II regroupe les rayons ioniques des cations présentant un intérêt dans le cadre de ce manuscrit. Notons que le cadmium possède le plus grand rayon ionique parmi les cations présentés, le cobalt quant à lui le rayon ionique le plus petit de la sélection. Les cations sont chargés +2 et ont un numéro de coordination égal à 6. Notons que le cadmium est considéré comme un cation de taille intermédiaire (classé entre grands et petits cations), le cobalt, le nickel et le zinc sont de petits cations.

Elément	Charge	Coordination	R ionique (Å)	Ref.
<b>Cd</b>	+2	6	0,95	[Shan. 1976]
<b>Co</b>	+2	6	0,65	[Shan. 1976]
<b>Ni</b>	+2	6	0,69	[Shan. 1976]
<b>Zn</b>	+2	6	0,74	[Shan. 1976]

Tableau I-II : charge, numéro de coordination et rayon ionique des cations des métaux étudiés dans le cadre de ce manuscrit, cas des petits cations

### iii. Occupation simultanée des deux sites

Les phases de Chevrel à petits cations, présentent un angle rhomboédrique compris entre 92° et 96°. Les petits cations peuvent alors occuper les cavités 1 et 2 sur deux positions générales 6f :

- Une position donnant six positions équivalentes à l'intérieur de la même cavité 1.
- L'autre correspondant à six positions équivalentes dans six cavités 2, soit une position équivalente par cavité 2.

Nous allons décrire quelques composés types avec des petits cations et cations intermédiaires illustrant les différents modes d'occupation des sites.

#### a. Le cas du cuivre

##### 1) $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$

Yvon *et al.* [Yvon 1977] ont particulièrement étudié ce composé et il en ressort que l'occupation des sites 1 et 2 par le Cu dépend de la teneur dans la phase, celle-ci variant de 0 à 4 dans la solution solide  $\text{Mo}_6\text{S}_8 - \text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Les valeurs sont répertoriées dans le Tableau I-III.

<b>y</b>	<b><math>\tau_{\text{Cu}(1)}</math></b>	<b><math>\tau_{\text{Cu}(2)}</math></b>
1,8	0,26	0,04
2,76	0,23	0,22
2,94	0,23	0,27
3,66	0,23	0,38

*Tableau I-III : Taux d'occupation du cuivre ( $\tau_{\text{Cu}}$ ) dans les sites 1 et 2 pour le composé  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  d'après [Yvon 1977]*

Le cuivre n'occupe que le site 1 pour des valeurs de y inférieures à 1,8. Il est intéressant de noter que l'occupation du site 1 n'évolue plus à partir de  $y = 2,76$  alors que l'occupation de la cavité 2 augmente.

Les propriétés supraconductrices font partie des propriétés remarquables des phases de Chevrel. Elles dépendent du nombre d'électrons portés par le cluster de molybdène (VEC),

donc de la composition en cations dans les composés ternaires. Ainsi dans les composés  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  la température critique supraconductrice ( $T_c$ ), c'est-à-dire la température en dessous de laquelle la résistance électrique est nulle, est étroitement corrélée à la composition en cuivre. La phase contenant le maximum de cuivre,  $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ , atteint un comportement semi-conducteur.

Le tableau I-4 répertorie des valeurs de  $T_c$  pour différentes teneurs en cuivre, d'après les travaux menés par Fischer *et al.* [Fisc. 1993].

x dans $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$	$T_c$ onset (K)	Gamme de température de transition (K)
(a) Phases synthétisées à haute température à 1400 K		
1,8	10,1	3,5
2	10,8	2,7
3	5,3	1,0
3,66	<2,2	-
(b) Echantillons obtenus par réduction galvanostatique de $\text{Mo}_6\text{S}_8$ dans $\text{CuCl}/\text{CH}_3\text{CN}$		
1	5,3	3,7
2	10,4	2,5
3	6,0	3,0

Tableau I-IV :  $T_c$  caractéristiques des phases de Chevrel ternaires au cuivre : exemples d'échantillons obtenus par différentes voies de synthèse [Fisc. 1993]



## 2) $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_8$

Dans le Tableau I-V sont regroupés les taux d'occupation des sites 1 et 2 dans le composé sélénié [Yvon 1979] pour trois compositions (détermination sur monocristal).

<b>y</b>	<b><math>\tau_{\text{Cu}(1)}</math></b>	<b><math>\tau_{\text{Cu}(2)}</math></b>
1	0,16	0,00
1,5	0,16	0,10
2	0,16	0,18

*Tableau I-V : Taux d'occupation des sites 1 et 2 dans  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_8$*

Comme observé précédemment pour  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ , le taux d'occupation du site 1 reste inchangé alors que l'occupation du site 2 augmente. Le taux d'occupation dans le composé sélénié  $y > 1$  est en lien avec une covalence de l'élément sélénium plus marquée [Yvon 1979].

### b. Le cas du lithium

#### 1) $\text{Li}_{3,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ et $\text{Li}_{3,2}\text{Mo}_6\text{Se}_8$

Les phases au lithium ont été étudiées compte tenu de leurs potentialités pour des applications en batteries. L'occupation des sites 1 et 2 (Tableau I-VI) pour les compositions assez riches en lithium a été déterminée par analyse des profils de raie (Rietveld) par diffraction de neutrons [Cava 1984].

<b>Composé</b>	<b><math>\tau_{\text{Li}(1)}</math></b>	<b><math>\tau_{\text{Li}(2)}</math></b>
$\text{Li}_{3,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$	0,123	0,427
$\text{Li}_{3,2}\text{Mo}_6\text{Se}_8$	0,07	0,46

*Tableau I-VI: Taux d'occupation des sites 1 et 2 pour  $\text{Li}_{3,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Li}_{3,2}\text{Mo}_6\text{Se}_8$  [Cava 1984]*

Le taux d'occupation du site Li(1) dans le composé sélénié est inférieur à celui du composé soufré, comme observé précédemment pour  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{X}_8$  (X= S, Se).

#### iv. Occupation unique de la cavité 1

L'occupation seule du site 1 est observée pour les plus gros cations et dans le cas des petits cations qui font plus spécifiquement l'objet de cette thèse, pour de faibles taux de cations, comme nous l'avons vu précédemment pour  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Cela peut être associé aussi à une transition structurale rhomboédrique – triclinique qui fait passer la phase où les deux sites sont occupés à une phase où seul le site 1 est occupé, avec une transition de type ordre-désordre avec la température [Bail. 1979].

##### Les exemples décrits ci-dessous illustrent ce cas

###### a. $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$

Ce composé subit une transition rhomboédrique – triclinique à basse température [Yvon 1980] et [Bail. 1979], le cuivre présent dans le composé occupe la cavité 1.

###### b. $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$

Une analogie peut être faite avec le composé au cuivre. Ainsi pour de faibles teneurs en fer, la structure est rapportée rhomboédrique [Bars 1973] alors que pour une composition plus riche en fer ( $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ ) la structure devient triclinique à température ambiante avec une occupation des sites proches de celle de la phase triclinique basse température de  $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$  [Yvon 1980].

Dans la publication de Yvon *et al.* [Yvon 1980], il est indiqué que les atomes de fer du composé triclinique occupent un seul site de la maille. Ce site est totalement occupé, en accord avec les taux d'occupation déterminés par affinement. Cette occupation correspond à deux positions équivalentes.

###### c. $\text{Cr}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$

Quelle que soit la valeur  $y$  de la teneur en Cr, les composés  $\text{Cr}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  sont tous tricliniques à température ambiante et ont une structure voisine de celle de  $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  triclinique [Yvon 1980].

#### d. Cas de l'indium

En 1985 Tarascon *et al.* [Tara. 1985] ont démontré que le degré d'oxydation de l'indium est non défini et il semble être de valence intermédiaire dans les phases de Chevrel. La même observation a été faite par Ter Harr *et al.* [Ter. 1986] qui montrent que dans le composé pseudo ternaire  $\text{In}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-y}I_y$  le degré d'oxydation de l'indium varie entre +1 et +3 lorsque  $y$  augmente.

Dans le cas de  $\text{In}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$  [Tara. 1985], les atomes d'indium décrivent un hexagone quasi plan autour de l'origine du site 1. Pour  $x$  proche de 1, les atomes d'indium occupent le site 1 et traduisent la valeur élevée de l'angle rhomboédrique ( $93.02^\circ$ ).

Ter Harr *et al.* [Ter. 1986] ont montré que pour une forte concentration d'indium, l'angle rhomboédrique est compris entre  $94^\circ$  et  $95^\circ$  et que le composé  $\text{In}_{0,5}\text{Mo}_6\text{Se}_{7,5}I_{0,5}$  est supraconducteur.

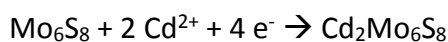
Contrairement à  $\text{InMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{InMo}_6\text{Se}_8$  possède un angle rhomboédrique de  $89^\circ$ , représentatif d'une phase à gros cation. In est localisé à l'origine du site 1, impliquant dans ce cas un ion In monovalent [Tara. 1985].

#### e. $\text{Pd}_{1.6}\text{Mo}_6\text{S}_8$

Cette structure [Pena 1982] est originale du fait que les atomes de palladium occupent les six positions équivalentes du site 1, qui décrivent un octaèdre très aplati.

#### f. $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$

Dans la littérature, il existe des désaccords concernant la réactivité des phases ternaires à partir de la phase binaire de départ. D'une part, Levi *et al.* [Levi 2009] mettent en évidence au cours de l'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  la présence d'un effet de piégeage qui n'avait pas été abordé par Boulanger *et al.* [Boul. 1988] et Gocke *et al.* [Gock. 1987]. Ce phénomène de piégeage est observable au cours de l'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  pour former  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  et se traduit par une désintercalation incomplète du cadmium intercalé dans la cavité 1, montrant que la réaction n'est pas totalement réversible. De plus Levi [Levi 2009] attribue la réaction définie par Boulanger *et al.* [Boul. 1988c] et Gocke *et al.* [Gock. 1987] comme rapide et réversible à la formation du composé  $\text{Cd}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $1 < x < 2$ ). Boulanger *et al.* [Boul. 1988c] décrit la formation de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  comme étant un procédé difficile et très lent suivant la réaction :



## v. Occupation de la cavité 2

L'étude de la phase  $\text{CrMo}_6\text{Se}_8$  [Manc. 1995] a démontré que ce composé est triclinique et que les atomes de chrome occupent uniquement une cavité de coordonnées  $(1/2, 0, 0)$  correspondant au site 2.

$\text{Ni}_{0,66}\text{Mo}_6\text{Se}_8$  est de symétrie triclinique [Bars 1973], les atomes de nickel occupent le site 2. Notons qu'une étude approfondie sur le composé  $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  menée par S. Belin *et al.* [Beli. 1997], montre que les phases riches en nickel cristallisent dans une maille rhomboédrique. Le composé soufré ayant la plus grande quantité de nickel est  $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ , et le composé sélénié est  $\text{Ni}_{1,25}\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Lorsqu'une partie du sélénium est substitué par le soufre, la quantité de nickel de la cavité 2 augmente. La Figure I-VIII montre l'évolution de la quantité de nickel dans le composé en fonction de la quantité  $x$  de soufre. La courbe présente un saut pour  $3 < x < 4$ . Pour  $x < 3$ , le composé pseudo ternaire accepte 1,30 cations métalliques alors que pour  $x > 4$ , il est possible d'insérer entre 1,8 et 2 nickel. De manière générale, plus de cations peuvent être intercalés dans les phases de Chevrel soufrées que séléniées à cause de la covalence des atomes de sélénium, toutes fois dans le cas du cadmium les deux matrices accueillent la même quantité de cadmium.

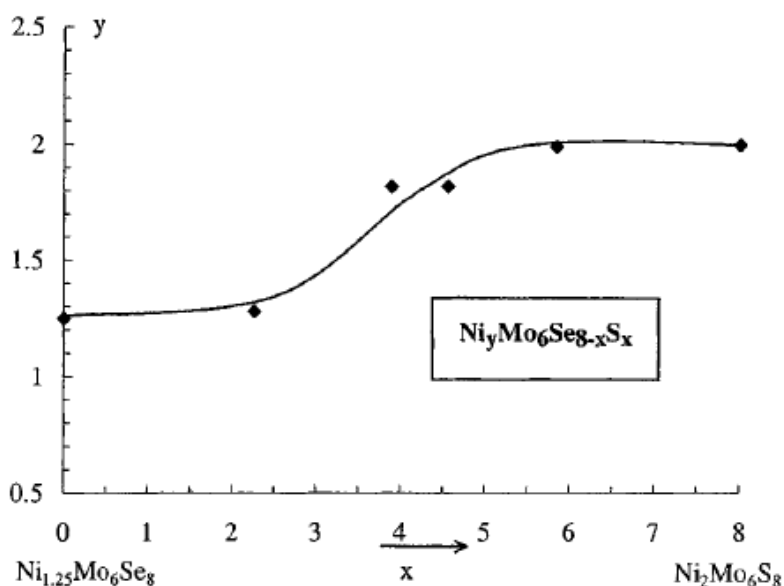


Figure I-VIII : Evolution de la quantité de nickel  $y$  en fonction de la quantité de soufre  $x$  dans  $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  [Beli. 1997]

La Figure I-IX représente le taux d'occupation du nickel dans les sites 1, 2 et 2'. Le site 2' correspond à la cavité 2 pour les composés  $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  pour  $x < 4$ . Remarquons que

l'occupation du site 2' diminue rapidement alors que celle du site 2 augmente lorsque les atomes de soufre substituent les atomes de sélénium. Le site 1 est occupé à partir de  $x > 2,3$ , les sites 1 et 2 ont un taux d'occupation identique pour  $y = 2$ .

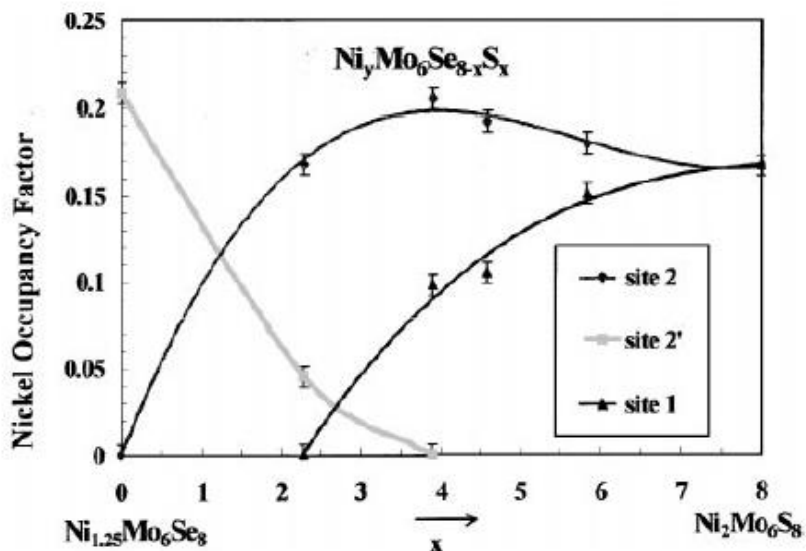


Figure I-IX : Taux d'occupation des trois sites du nickel dans la solution solide  $Ni_y Mo_6 Se_{8-x} S_x$  [Beli. 1997]

Mançour-Billah *et al.* [Manc. 1995], ont réalisé une étude structurale à partir d'un monocristal sur des phases de Chevrel séléniées de type  $M_y Mo_6 Se_8$  ( $M = Ti, Fe, Co$ ). Ces phases avec des métaux de transition forment une nouvelle famille de composés dans les phases de Chevrel car l'occupation des canaux est originale. Les métaux 3d occupent seulement la cavité 2, l'occupation est localisée au centre du site 2 pour le chrome et le manganèse dans un octaèdre déformé. Cependant, le titane, le fer, le cobalt et le nickel sont délocalisés du centre de la cavité 2 vers l'extérieur de cette dernière vers deux nouvelles positions appelées  $M(2')$  qui sont différentes de la position  $Cu(2)$  dans  $Cu_x Mo_6 Se_8$ . Les éléments 3d occupent de nouveaux interstices tétraédriques dans la cavité 2 et peuvent former des composés hors stœchiométrie.

Nous allons récapituler les composés ternaires  $M_y Mo_6 S_8$  et  $M_y Mo_6 Se_8$  (avec M cation métallique) connus dans la littérature. Cela permettra d'apprécier l'évolution des paramètres de maille des composés en fonction du taux et de la nature du cation inséré.

Dans le Tableau I-IX et le Tableau I-X nous remarquons que les composés ternaires au nickel, cobalt et zinc présentent des stœchiométries supérieures à 1 alors que les composés ternaires au cadmium atteignent une stœchiométrie maximale de 1 par unité formulaire. L'intercalation

provoque l'augmentation du volume de la maille, dans les deux cas le composé au cadmium présente le plus grand volume résultant de la taille du cation.

### **3. Evolution des paramètres de maille de $\text{Mo}_6\text{X}_8$ et ternaires associés** **en fonction des cations insérés**

Nous avons vu qu'il est possible d'obtenir de très nombreux composés ternaires tant à base de soufre que de sélénium. Ces composés présentent des différences structurales en termes d'occupation de sites et de symétrie, ainsi que de paramètres de maille. Les paramètres de maille sont essentiels puisqu'ils vont notamment nous permettre d'utiliser la diffraction des rayons X pour analyser les phases cristallines formées au cours de nos travaux. Nous avons regroupé dans le Tableau I-VII et le Tableau I-VIII les paramètres de maille de différentes phases ternaires.

Elément	Synthèse	Stoe.	Paramètres de maille			Angle	V hex	Réf.
			a <sub>rh</sub>	a <sub>hex</sub>	c <sub>hex</sub>	α (°)		
<b>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub></b>	Solide		<b>6,43</b>	<b>9,2</b>	<b>10,88</b>	<b>91,34</b>	797,5	[Pena 1995]
Pb	Solide	1	6,544	9,249	11,249		833,4	[Fran. 1994]
Eu	Solide	1	6,553	9,180	11,563	88,918	843,9	[Kube. 1987]
Sr	Solide	1	6,570	9,210	11,576	89,003	850,4	[Kube. 1987]
Ba	Solide	1	6,607	9,288	11,8004	88,584	881,6	[Kube. 1987]
Al	-	2		9,635	9,994		803,5	[Geng 2015]
Pb	Electrochimie	1.2	6,542	9,182	11,497	89,147	839,4	[Tara. 1984]
Pb	Electrochimie	1.1	6,542	9,182	11,498	98,147	839,5	[Tara. 1984]
Pb	Electrochimie	1.05	6,542	9,180	11,503	98,122	839,5	[Tara. 1984]
Pb	Electrochimie	1	6,542	9,183	11,497	98,155	839,6	[Tara. 1984]
Pb	Electrochimie	0,95	6,541	9,180	11,498	98,139	839,1	[Tara. 1984]
Pb	Electrochimie	0,9	6,543	9,182	11,505	98,123	840,0	[Tara. 1984]
Pb	Electrochimie	0,8	6,546	9,190	11,499	98,18	841,0	[Tara. 1984]
Co	Electrochimie	2	6,48	9,58	10,15	95,27	806,7	[Pena 1995]
Ni	Electrochimie	1	6,443	9,453	10,273	94,37	795,0	[Schr. 1986]
Ni	Electrochimie	2	6,464	9,509	10,227	94,73	800,8	[Schr. 1986]
Ni	Solide	2	6,46	9,51	10,24	94,7	802,0	[Pena 1995]
Na	Electrochimie	1	6,53	9,22	11,34	89,84	834,8	[Pena 1995]
Na	Electrochimie	1	6,51	9,226	11,228	90,24	827,7	[Levi 2009]
Zn	Electrochimie	1,1	6,49	9,55	10,28	94,68	812,0	[Pena 1995]
Co	Electrochimie	0,53		9,47	10,01		777,4	[Segh. 2010]
Co	Electrochimie	0,59		9,48	10,02		779,9	[Segh. 2010]
Ni	Electrochimie	1,13		9,46	10,17		788,2	[Segh. 2010]
Ni	Electrochimie	1,08		9,47	10,18		790,6	[Segh. 2010]
Cd	Electrochimie	1,1		9,43	10,72		825,6	[Segh. 2010]
Cd	Electrochimie	1,24		9,44	10,27		792,6	[Segh. 2010]
Zn	Electrochimie	1,15		9,54	10,28		810,3	[Segh. 2010]
Zn	Electrochimie	1,01		9,48	10,51		818,0	[Segh. 2010]
Zn	Electrochimie	1	6,484	9,531	10,286	94,62	809,2	[Levi 2009]
Zn	Electrochimie	2	6,486	9,533	10,282	94,58	809,2	[Schr. 1987]
Cd	Electrochimie	1	6,517	9,437	10,729	92,77	827,5	[Schr. 1987]
Na	Electrochimie	1	6,507	9,231	11,321	90	835,4	[Schr. 1987]
Na	Electrochimie	3	6,733	9,897	10,725	94,57	909,8	[Schr. 1987]

Tableau I-VII: Données cristallographiques pour les phases à base de Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

Élément	Synthèse	Stoe..	Paramètres de maille			Angle	V <sub>hex</sub>	Réf.
			a <sub>rh</sub>	a <sub>hex</sub>	c <sub>hex</sub>	α (°)		
<b>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub></b>			<b>6,66</b>	<b>9,54</b>	<b>11,21</b>	<b>91,58</b>	<b>884,2</b>	[Pena 1995]
Zn	-	1	6,73	9,89	10,71	94,5	906	[Pena 1995]
Zn	Solide	1	6,741	9,9	10,719	94,5	909,8	[Levi 2009]
Cd	-	1	6,77	9,78	11,19	92,53	924	[Pena 1995]
Cd	Electrochimie	1	6,515	9,415	10,75	92,66	825,2	[Levi 2009]
Ag	-	1	6,72	9,65	11,3	91,36	909	[Pena 1995]
Na	Electrochimie	1	6,767	9,572	11,716	90,02	929,6	[Levi 2009]
Pb	Electrochimie	0.8	6,792	9,526	11,954	89,063	939,6	[Tara. 1984]
Pb	Electrochimie	0.9	6,792	9,525	11,956	89,055	939,59	[Tara. 1984]
Pb	Electrochimie	0.95	6,794	9,489	12,053	88,593	939,96	[Tara. 1984]
Pb	Electrochimie	1	6,794	9,490	12,054	88,592	939,96	[Tara. 1984]
Pb	Electrochimie	1.05	6,793	9,488	12,051	88,59	939,55	[Tara. 1984]
Pb	Electrochimie	1.1	6,794	9,489	12,053	88,593	939,96	[Tara. 1984]
Pb	Electrochimie	1.2	6,794	9,489	12,054	88,588	939,96	[Tara. 1984]
Zn	Electrochimie	1	6,737	9,903	10,713	94,46	909,7	[Schr. 1987]
Zn	Electrochimie	2	6,836	10,053	10,824	94,96	947,2	[Schr. 1987]
Cd	Electrochimie	1	6,757	9,765	11,178	92,53	923,1	[Schr. 1987]
Cd	Electrochimie	2	6,832	10,25	10,84	95,25	986,3	[Schr. 1987]
Na	Electrochimie	1	6,765	9,566	11,722	90	929	[Schr. 1987]

Tableau I-VIII: Données cristallographiques pour les phases à base de Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

Compte tenu des cations que nous allons étudier dans ce travail, Tableau I-IX, présente les composés ternaires soufrés obtenus par Chevrel *et al.* [Chev. 1971] par réaction solide. Nous avons présenté le composé binaire de départ afin de comparer les valeurs des paramètres cristallographiques en fonction du taux de cation métallique intercalé. Nous remarquons de manière générale que lorsque le cation est intercalé, le paramètre de maille  $a$  de la maille hexagonale augmente, le paramètre  $c$  diminue, toutefois le volume de la maille augmente. Nous remarquons que c'est le cadmium qui présente le plus grand volume de maille car parmi les cations étudiés c'est celui qui présente le plus grand rayon ionique (0,95 Å).



Composé	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )	Ref.
Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	9,20	10,88	798	[Chev. 1974]
Ni <sub>1,32</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	9,48	10,21	795	[Chev. 1971]
Ni <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	9,51	10,29	801	[Chev. 1971]
Co <sub>1,32</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	9,55	10,13	804	[Chev. 1971]
Co <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	9,58	10,15	807	[Chev. 1971]
Zn <sub>1,1</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	9,54	10,28	810	[Chev. 1971]
Cd <sub>1,1</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	9,44	10,72	828	[Chev. 1971]

*Tableau I-IX : composés ternaires de la phase soufrée*

Le Tableau I-X regroupe des composés ternaires sélénisés à base de nickel et de cobalt d'après les études de Sergent [Serg. 1973] obtenus par voie solide, les composés ternaires au zinc [Schr. 1987] obtenus par électrochimie et le ternaire au cadmium [Levi 2009] obtenu par électrochimie également. Nous avons représenté les paramètres cristallographiques de la phase binaire afin d'avoir un élément de comparaison entre l'état initial et final en intercalation. Comme pour la phase soufrée, lorsqu'un cation est inséré dans la structure, le paramètre  $a$  de la maille hexagonale augmente en parallèle le paramètre  $c$  diminue.

Composé	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )	Ref.
Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	9,54	11,21	884	[Serg. 1973]
Ni <sub>3,2</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	9,66	11,3	913	[Serg. 1973]
Co <sub>1,4</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	9,69	11,1	903	[Serg. 1973]
Zn <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	9,9	10,713	909	[Schr. 1987]
Zn <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	10,05	10,82	947	[Schr. 1987]
Cd <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	9,79	11,19	929	[Levi 2009]

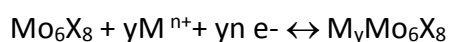
*Tableau I-X : composés ternaires de la phase sélénisée*

#### **4. Conclusion intermédiaire**

Les exemples décrits ci-dessus illustrent la très large variété de compositions possibles dans les composés soufrés ou séléniés  $M_yMo_6X_8$ . La présence de différents sites structuraux pouvant accueillir les cations M, avec une occupation variable selon la taille des cations et la composition, apporte une très grande richesse à cette famille de composés.

L'évolution de la composition pour un cation donné peut être décrite comme une réaction d'intercalation, la matrice hôte  $Mo_6X_8$  apparaissant aujourd'hui comme un composé d'insertion au même titre que d'autres matériaux tels que  $Mn_2O_4$ ,  $TiS_2$ ,  $TaS_2$ ,  $WO_3$  ou  $V_2O_5$  [Part. 2014].

Les phases de Chevrel se prêtent à des phénomènes topotactiques d'insertion-désinsertion. Ces phénomènes résultent de systèmes redox réversibles qui sont diversifiés par la nature du chalcogène, du cation et du stade y d'insertion :



Les étapes d'intercalation/désintercalation peuvent se produire par voie chimique (réaction gaz/solide typiquement), ou par voie électrochimique, à laquelle est consacrée cette thèse.

La réactivité électrochimique du composé binaire  $Mo_6S_8$  a été mise en évidence par Schöllhorn [Scho. 1977] et décrite par la réaction ci-dessus où la phase soufrée est le siège des réactions d'oxydo-réduction.

L'intercalation se produit au cours de la réduction et la désintercalation a lieu en oxydation.

Ces réactions électrochimiques se produisant dans les phases de Chevrel constituent l'outil principal qui a permis de réaliser l'étude menée au long de ma thèse aussi bien pour les phases soufrées que sélénées.

Nous allons tout d'abord citer succinctement quelques exemples d'intercalation/désintercalation par voie chimique, avant de nous intéresser à l'intercalation par électrochimie. Dans le cas de l'électrochimie nous nous focaliserons sur les études couplées à la diffraction des rayons X (DRX), permettant de suivre l'évolution structurale associée aux réactions électrochimiques. Il s'agit de coupler et synchroniser l'analyse DRX à l'analyse électrochimique pour comprendre et déterminer la formation des phases cristallines

et les associer aux signaux électrochimiques. Peu d'études se sont intéressées au suivi *in situ* d'intercalation/désintercalation électrochimique dans les phases de Chevrel.

## **5. Intercalation et désintercalation par voie chimique**

Citons quelques exemples pour illustrer la labilité des cations dans cette structure  $\text{Mo}_6\text{X}_8$ .

En 1983 Tarascon *et al.* [Tara. 1983] ont synthétisé le composé ternaire  $\text{HgMo}_6\text{S}_8$  par voie solide à 350°C dans un tube de quartz (réaction gaz solide). L'intercalation s'est faite en mélangeant la phase binaire  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et le mercure dans des proportions stœchiométriques. La phase  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  a été obtenue par désintercalation chimique de cuivre à partir de  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  dans un mélange iode/acétonitrile (0,2 N). La Figure I-X montre les diagrammes de DRX indexés des phases de Chevrel avant désintercalation du cuivre, après désintercalation du cuivre et après intercalation de mercure. Il a été démontré que tous les pics indexés correspondent à la phase attendue et de plus aucune pollution notamment par  $\text{MoS}_2$  n'a été détectée par diffraction des rayons X. Les valeurs des paramètres de maille des trois composés ternaires ont été comparées, le paramètre  $a_H$  diminue et le  $c_H$  augmente en comparant  $\text{Zn}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Hg}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  respectivement, ce qui est directement lié au rayon atomique.

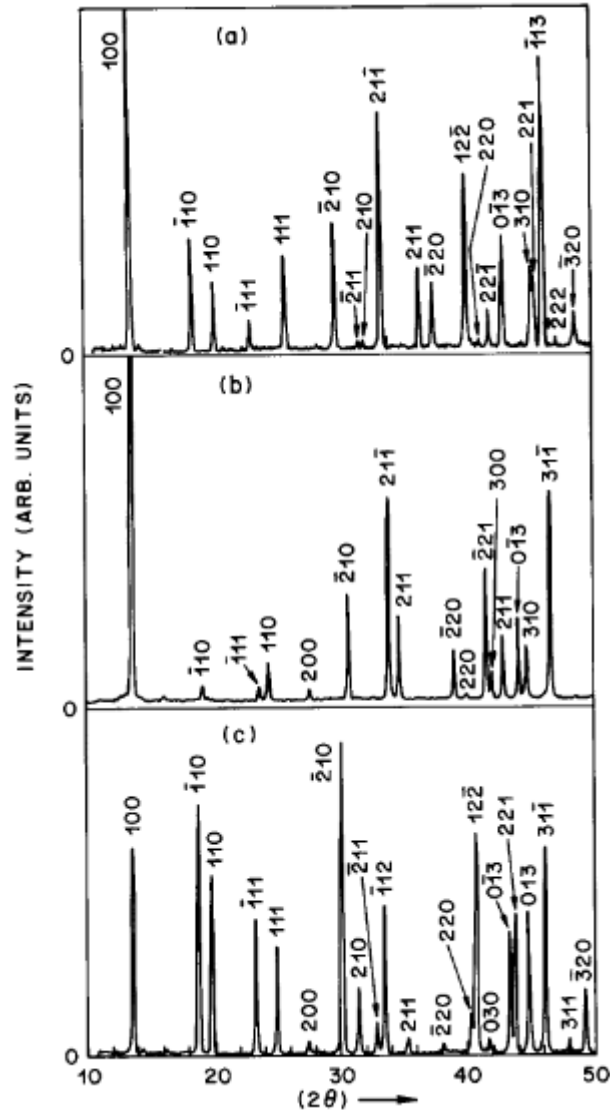


Figure I-X : diagrammes de DRX pour a)  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ , b)  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , c)  $\text{HgMo}_6\text{S}_8$  [Tara. 1983]

D'autres exemples ont été rapportés sous forme de couches minces. Ainsi Lemée *et al.* [Leme. 1997], ont désinséré et inséré chimiquement le cuivre dans les couches minces  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  synthétisées par PLD (Pulsed Laser Deposition). La désintercalation a été effectuée en solution acide de HCl, alors que l'intercalation s'est faite en tube scellée, à  $450^\circ\text{C}$ , en présence d'un petit copeau de cuivre générant une pression partielle de cuivre suffisante au regard de la faible masse de la couche mince.

Dans le Tableau I-XI sont résumées les compositions des échantillons après chaque traitement chimique :

Composition Cu-Mo-S	Durée de désintercalation	Composition Cu-Mo-S	intercalation	Composition Cu-Mo-S
3,6 – 7,6 - 8	20 h	0,05 – 7,6 - 8	-	-
4 - 9,8 - 8	31 h	0,06 – 9,8 - 8	-	-
3,5 – 6,6 - 8	3 h	0,2 – 6,6 - 8	450°C - 5h	3,4 - 6,7 - 8

Tableau I-XI : Caractéristiques de trois échantillons à différents stades du traitement chimique [Leme. 1997]

Les diagrammes de DRX à différents stades de désintercalation électrochimique du cuivre sont représentés sur la Figure I-XI.

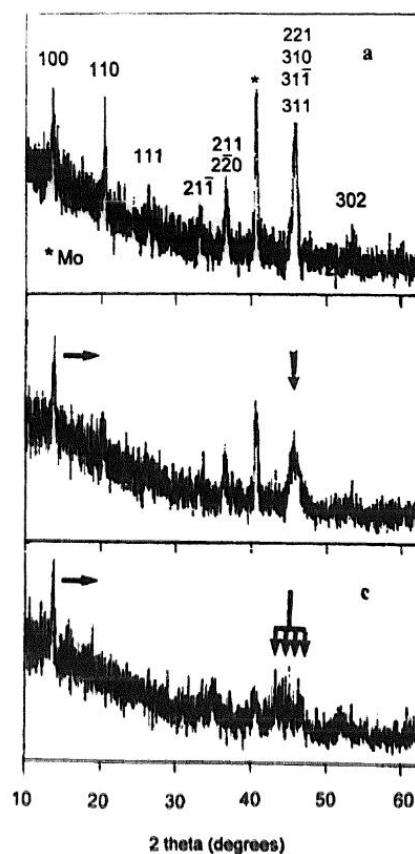


Figure I-XI : Diagrammes DRX à différentes étapes de la désintercalation. a : état initial, b : après 2h, c : après 20h [Leme. 1997]

Dû au bruit de fond du diagramme les paramètres de maille n'ont pas pu être déterminés de façon précise, cependant le plus frappant est le décalage du pic  $(100)_R$  et l'éclatement des pics  $(221)_R$ ,  $(310)_R$  et  $(311)_R$  qui correspondent à l'évolution de la structure de  $Cu_xMo_6S_8$  vers

Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. De plus il a été démontré que le film désintercalé n'est pas supraconducteur au-dessus de 4.2 K, tout comme Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> qui est supraconducteur en-dessous de 1.7 K.

Dans cette étude il a également été montré qu'il est possible d'obtenir une réaction d'échange cationique en solution permettant de passer de Cu<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> à Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> puis à AgMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> [Leme 1997].

## **6. Intercalation et désintercalation électrochimique – évolution structurale**

Nous présenterons tout d'abord une étude réalisée sur le cuivre qui a été particulièrement détaillée, puis nous aborderons le cas du zinc et du magnésium.

Des études structurales ont été réalisées [Fisc. 1993] sur la formation de la phase ternaire Cu<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. Les changements des paramètres de maille de la phase ternaire Cu<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> ont été étudiés par diffraction des rayons X durant l'intercalation *in situ* et *ex situ*. Par opposition à *in situ*, *ex situ* signifie que les mesures de DRX n'ont pas été faites au cours de l'intercalation des cations métalliques, mais à différents stades d'intercalation.

Les exemples présentés ci-dessous ont pour objectif d'illustrer l'évolution de la structure et des phases en présence au cours des étapes d'intercalation/désintercalation électrochimiques en préambule aux études que nous avons effectuées au cours de la thèse.

### **i. In situ**

Des études structurales ont été réalisées par C. Fischer *et al.* [Fisc. 1993] sur la formation de la phase ternaire Cu<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> par de l'intercalation topotactique de cuivre dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> suivant des réductions galvanostatiques dans un milieu aqueux suivant des réactions de transfert électron/ion. Le Tableau I-XII présente les paramètres de maille, l'angle rhomboédrique ainsi que le volume de la maille hexagonale en fonction de la quantité Cu<sub>y</sub> intercalé dans Cu<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>.

#### **a. Dans un électrolyte aqueux**

Le diagramme potentiel/transfert de charge de l'intercalation électrochimique du cuivre dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> par réduction cathodique en mode galvanostatique dans une solution aqueuse saturée de CuSO<sub>4</sub> est reporté dans la Figure I-XII selon [Fisc. 1993].

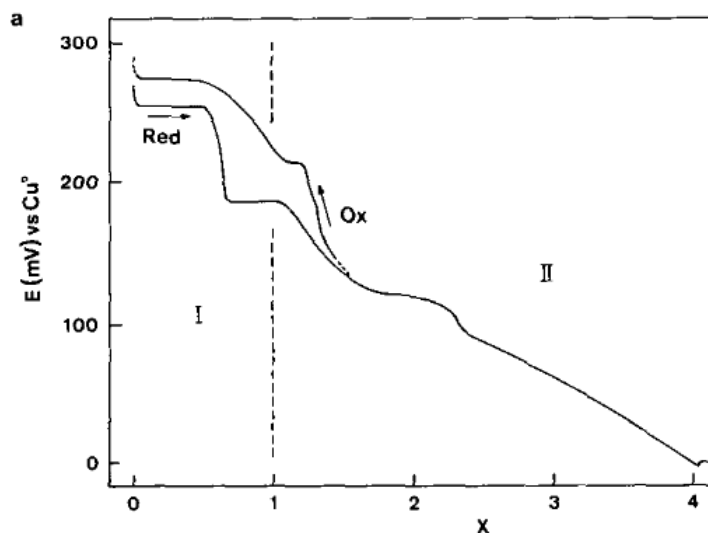


Figure I-XII : Formation de  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  par réduction cathodique de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  en mode galvanostatique dans  $\text{CuSO}_4$  aqueux à 300 K : (a) évolution du potentiel  $E(\text{vs Cu}^0)$  de l'électrode de travail en fonction de la teneur  $x$  en cuivre [Fisc. 1993]

L'observation de plateaux en fonction de la quantité  $x$  de cuivre durant l'imposition de courant négatif (Figure I-XII) semble correspondre à deux systèmes biphasés distincts  $0 \leq x \leq 0,5$  et  $0,66 \leq x \leq 1,1$ . Les zones où le potentiel évolue, devraient correspondre à des zones non-stœchiométriques (solution solide). La titration coulométrique atteint sa limite lorsque le composé obtenu est  $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$  et quand le potentiel de l'électrode de travail devient identique au potentiel de l'électrode de référence et que le métal se dépose. L'intercalation électrochimique de cuivre dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  est réversible. L'oxydation anodique suit la même séquence de réactions qu'au cours de la réduction jusqu'à  $x=2,5$ . Des déviations sont cependant observées pour des quantités de cuivre inférieures à 1,5. Cela se traduit par la présence d'une boucle d'hystérésis de potentiel aller/retour de  $x = 0,5$  à  $x = 1,5$  qui est due à des facteurs cinétiques dans la réaction  $\text{Cu}/\text{Mo}_6\text{S}_8$  par une variation notable du potentiel apparent avec la densité de courant. Ceci résulte de la mobilité réduite de l'ion cuivre dans la structure  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Des boucles d'hystérésis ont été observées également pour les systèmes  $\text{Na}/\text{Mo}_6\text{S}_8$  [Gock. 1987] et  $\text{Cd}/\text{Mo}_6\text{S}_8$ , [Gock. 1987], en revanche il a été reporté que pour le système  $\text{Li}/\text{Mo}_6\text{S}_8$  [Gock. 1987] la boucle d'hystérésis n'est pas observée. Cela peut s'expliquer par le rayon ionique de  $\text{Li}^+$  (60 pm) qui est inférieur à celui de  $\text{Cu}^+$  (95pm),  $\text{Na}^+$  (95 pm) et  $\text{Cd}^{2+}$  (97 pm) jouant un rôle directement sur le facteur cinétique.

Nous résumons ici les résultats sur le cuivre. Nous donnerons plus de détails sur le cas du cadmium que nous avons approfondi dans le chapitre III pour faciliter la lecture et la discussion des résultats.

Les changements structuraux dans  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  ont été étudiés au cours de l'intercalation par DRX *in situ* par Fischer *et al.* [Fisc. 1993].

Les données du diagramme DRX *in situ* présenté dans la Figure I-XIII a montrent l'existence de deux phases distinctes  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  (représentée en vert et correspondant aux pics indexés du diagramme de DRX lorsque  $x = 0$ ) et  $\text{Cu}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  (représentée en bordeaux et correspondant aux pics indexés du diagramme de DRX lorsque  $x = 1$ ) pour la région I ( $0 \leq x \leq 1$ ) de la Figure I-XII.

Les changements du potentiel dans la région II du diagramme de potentiel/transfert de charge (Figure I-XII), mènent à un composé final  $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$  qui est caractérisé par une évolution des paramètres de maille (Figure I-XIV). Ces changements dans les paramètres de maille se produisent pour des quantités de cuivre  $x$  comprises entre 1 et 4. Les diagrammes de cette région sont regroupés dans la Figure I-XIIIb. Nous remarquons qu'au fur et à mesure que la quantité de cuivre  $x$  augmente, les pics de diffraction se déplacent en  $2\theta$ .

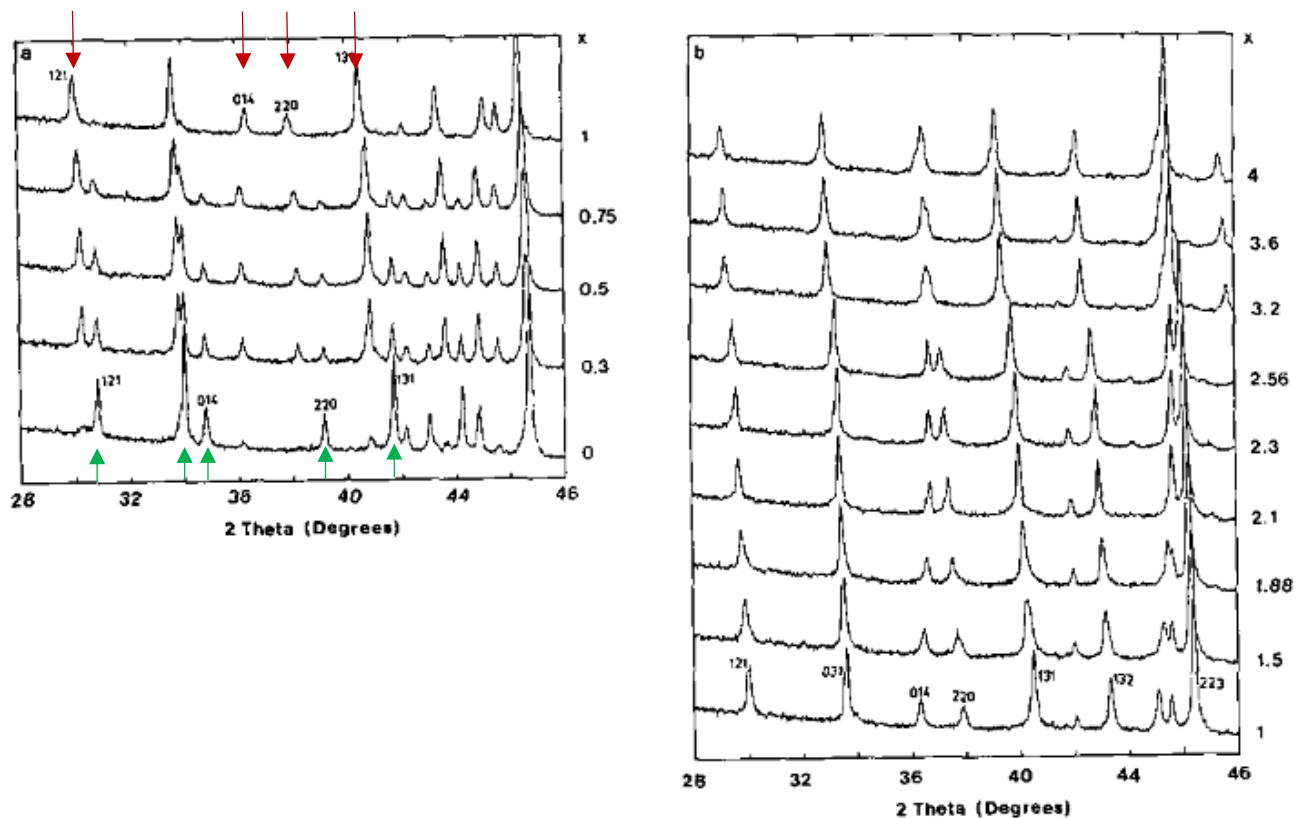


Figure I-XIII : Diagrammes DRX de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  obtenus *in-situ* au cours de la réduction de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  en mode galvanostatique (a) région biphasée  $0 < x < 1$  ; (b) région non-stœchiométrique  $1 \leq x \leq 4$  [Fisc. 1993]

La Figure I-XIV représente les changements des paramètres de maille, exprimés dans le référentiel hexagonal, au cours de l'intercalation avec  $x$  la quantité de Cu qui augmente. Nous pouvons constater la présence de la phase binaire jusqu'à  $x = 1$  puis cette phase disparaît. Par



la suite, seule une phase ternaire est présente, pour laquelle la quantité  $x$  de cuivre augmente jusqu'à  $x = 4$  provoquant l'évolution des paramètres de maille, pour  $0 < x < 2$   $a$  augmente et  $c$  diminue, alors que pour  $2 < x < 4$  les paramètres  $a$  et  $c$  augmentent. Les paramètres de maille de  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  en fonction du taux de cuivre intercalé sont reportés dans le Tableau I-XII.

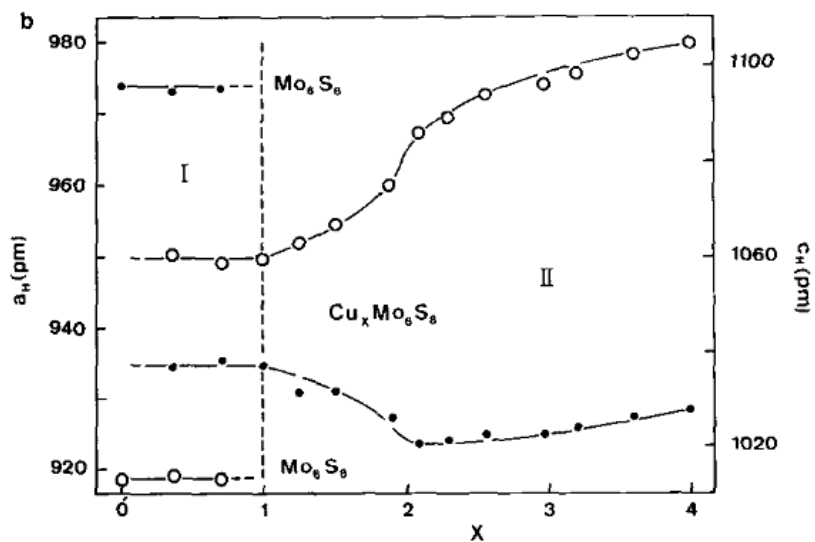


Figure I-XIV : évolution des paramètres de maille hexagonaux ( $a_H = \circ$ ,  $c_H = \bullet$ ) en fonction de  $x$  [Fisc. 1993]

$Cu_x$	$a_R$ (pm)	$\alpha_R$ (°)	$a_H$ (pm)	$c_H$ (pm)	$c$ (Å)	$V_H 10^6$ (pm <sup>3</sup> )
0	642,40(3)	91,26(1)	918,4(2)	1088,0(3)	1,11844	794,63
1,11	647,85(3)	94,17(1)	949,8(1)	1037,4(2)	1,0923	810,48
1,25	648,57(4)	94,36(2)	951,9(2)	1034,1(2)	1,0863	811,44
1,50	649,32(3)	94,57(1)	954,4(3)	1031,1(4)	1,0804	813,28
1,88	650,37(3)	94,91(2)	959,8(3)	1025,8(3)	1,0688	818,29
2,10	651,43(3)	95,14(3)	967,3(2)	1020,4(2)	1,0549	826,77
2,30	652,50(3)	95,22(2)	969,3(2)	1021,0(3)	1,0533	830,81
2,56	654,21(4)	95,32(3)	972,4(2)	1022,7(3)	1,0518	837,44
2,97	657,64(4)	95,58(1)	974,0(3)	1022,3(3)	1,0497	839,82
3,20	658,79(3)	95,60(3)	975,4(3)	1023,6(3)	1,0494	843,34
3,60	660,33(4)	95,62(2)	978,1(3)	1025,8(4)	1,0487	849,87
4,00	661,63(3)	95,66(2)	979,7(3)	1026,9(3)	1,0481	853,64

Tableau I-XII : Paramètres de maille obtenus pour différentes teneurs de  $x$  lors de la réduction en mode galvanostatique de  $Cu_xMo_6S_8$  dans  $CuSO_4$  aqueux à 300 K [Fisc. 1993]

b. Dans un électrolyte aprotique

Des essais ont été également réalisés sur des électrolytes non-aqueux  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Mo}_6\text{S}_8$  [Fisc. 1993].

La Figure I-XV représente le diagramme de transfert de charge/potentiel obtenu en mode galvanostatique au cours de la réduction cathodique et de l'oxydation anodique de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  respectivement à 300 K. Il en ressort qu'après un transfert de charge de 4 électrons par  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  dans un électrolyte aprotique de cuivre au degré +1, le potentiel de dépôt de cuivre métallique est atteint et l'intercalation est maximale. La thermodynamique suggère que le plateau de potentiel observé dans la région I de la Figure I-XV correspond à un système biphasé, alors que l'évolution du potentiel dans la région II représenterait une région non-stœchiométrique. Ceci est vérifié par les données de DRX des échantillons pris à différentes valeurs du transfert de charge électrochimique. Dans la région I  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Cu}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  coexistent. Dans la région II, les paramètres de maille de  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  évoluent de manière continue avec  $1 \leq x \leq 4$ . L'oxydation du composé intercalé se produit pour des valeurs de  $n$  entre 0 et 2,7 électrons. Pour des quantités de cuivre plus faibles, la déviation du potentiel de la courbe de réduction de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  dans un électrolyte  $\text{Cu}^+$  aprotique devient évidente contrairement à la réaction dans un électrolyte aqueux. La boucle d'hystérésis observée au cours du cyclage galvanostatique de la cellule  $\text{Cu}^0//\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}//\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  a un domaine plus étroit ( $0,95 < x < 1,25$ ) que celle du système  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  ( $0,5 < x < 1,5$ ).

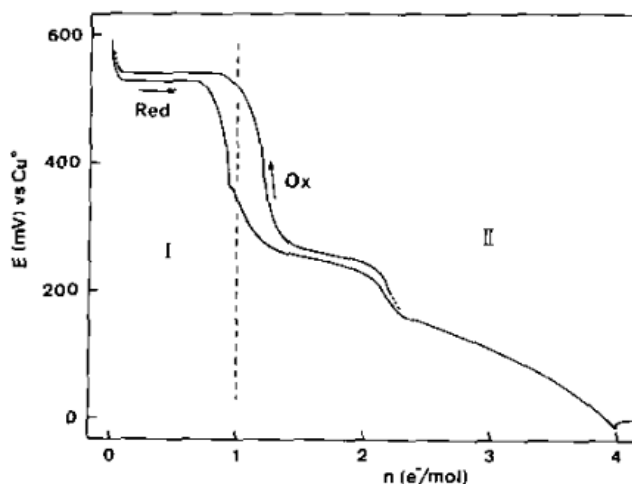


Figure I-XV : Formation de  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  par réduction cathodique de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  en mode galvanostatique dans un électrolyte aprotique  $\text{Cu}^1$  à 300 K : évolution du potentiel en fonction de la teneur  $x$  en cuivre [Fisc. 1993]

## ii. Ex situ

Dans cette partie, les composés abordés pour l'étude *ex situ* sont,  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ ,  $\text{Ag}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Zn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $x= 1, 2$ ). La grande différence avec les études *in situ* est que l'évolution de la structure cristallographique n'est pas continue et que l'on détermine les propriétés à des étapes données.

### a. $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$

$\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$  est le seul chalcogénure de molybdène ternaire pour lequel le diagramme de phase a été étudié dans une gamme allant de 11 à 1200 K [Fluk. 1980].

$\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$  apparaît comme étant une solution solide de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  dont la solubilité limite de  $\text{Cu}_x$  est  $x = 2.8$ . Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  varient en fonction de la quantité de Cu, leur évolution est comparable pour les eux matrices (S et Se), le paramètre  $c$  montre en revanche une variation plus importante.

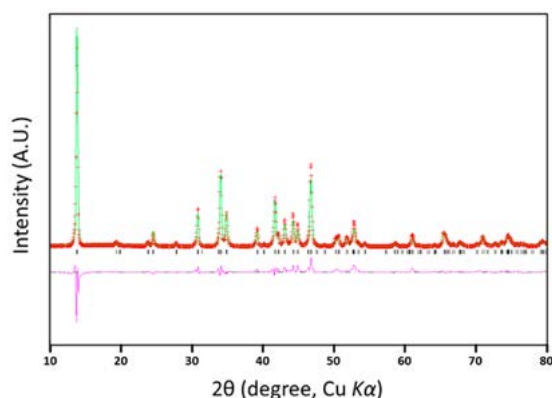
### b. $\text{Ag}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$

$\text{Ag}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  a un domaine de phase très étroit, centré à  $x=1$  et est entièrement décrit par le composé  $\text{AgMo}_6\text{S}_8$  [Yvon 1978]. Ce comportement contraste avec celui trouvé pour  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ , cela peut être dû à un changement de valence d'Ag de +1 à +2 dans l'environnement de la phase rhomboédrique. La formation de la phase rhomboédrique sélénisée est moins complexe que pour les composés soufrés, de même pour  $\text{PbMo}_6\text{Se}_8$  et  $\text{SnMo}_6\text{Se}_8$  pour lesquels la phase rhomboédrique se forme de façon congruente [Fluk. 1982].

### c. $\text{Zn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ( $x= 1, 2$ )

Tout comme l'exemple suivant concernant le magnésium, cette étude sur les phases de Chevrel contenant du zinc s'inscrit dans une augmentation importante de la littérature publiée en lien avec le développement de nouvelles cathodes de batteries rechargeables, avec objectif dans ce cas d'augmenter l'énergie grâce à des cations divalents.

Chae *et al.* [Chae 2016] ont étudié les propriétés d'intercalation ainsi que la structure de  $\text{Zn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $x= 1, 2$ ). La phase de Chevrel  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  a été obtenue après désintercalation du cuivre dans une solution de  $\text{FeCl}_3$  à 1M. La phase  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  a été affinée par Rietveld à partir d'un diagramme de DRX sur poudre représenté Figure I-XVI, les paramètres de maille de la phase  $\text{Zn}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  sont  $a = 9.7295(2)$  Å et  $c = 10.2215(3)$  Å, le diagramme DRX ne montre pas d'impureté. Les particules ont une taille comprise entre 200 et 900 nm.



*Figure I-XVI : diagramme DRX de Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> observé (en rouge) et calculé (en vert) différence entre diagramme affiné et expérimental (en rose) pics de Bragg (bâtons noirs), [Chae 2016]*

La voltammétrie cyclique de Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> dans un électrolyte aqueux de zinc présentée dans la Figure I-XVII a, montre deux ensembles de signaux réversibles et séparés en termes de potentiel. Le signal au potentiel bas est fin, ce qui est représentatif d'un système rapide et présentant une bonne réversibilité, alors que celui à un potentiel plus haut s'étale, caractéristique d'un système plus lent. Ces pics quasi-réversibles traduisent l'insertion et la désinsertion électrochimique de Zn<sup>2+</sup>, tout d'abord de Zn<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> puis de Zn<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. Lors du deuxième cycle, le signal en réduction à 0.450 V vs Zn/Zn<sup>2+</sup> est décalé à 0.500 V vs Zn/Zn<sup>2+</sup>, et l'intensité du deuxième signal est plus faible mais reste inchangée pour les cycles suivants, la forme large de ce pic correspond à la présence de deux signaux proches à ce potentiel. Ces observations sont en accord avec les résultats de la réduction galvanostatique de la Figure I-XVIIb dans laquelle le potentiel est divisé en deux régions. Une première sous forme de vague pour un potentiel entre 0.450 V vs Zn/Zn<sup>2+</sup> et 1, l'autre représentée sous forme de plateau à des potentiels plus bas aux alentours de 0.350 V vs Zn/Zn<sup>2+</sup>.

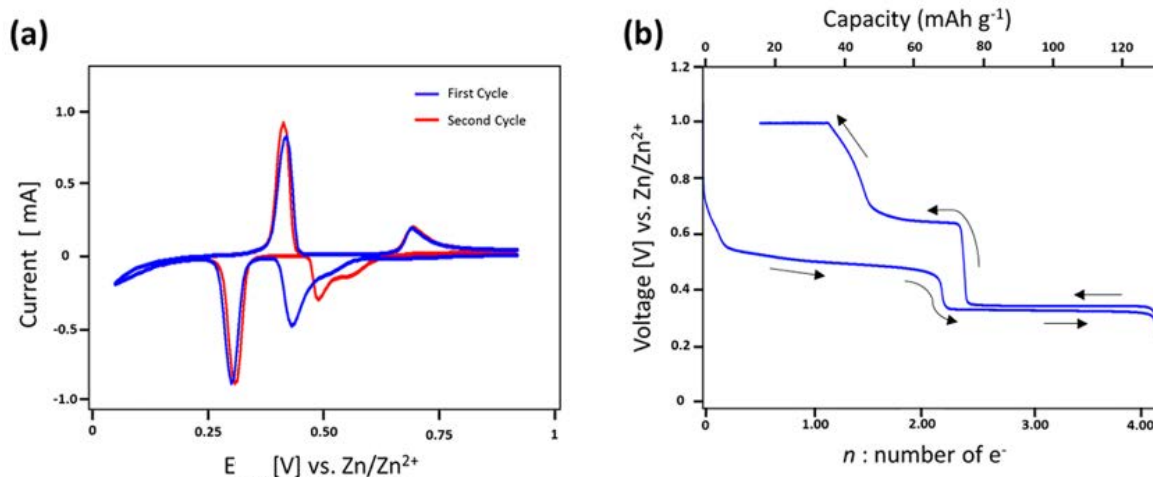


Figure I-XVII :a) voltammétrie cyclique de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à  $0.05 \text{ mV/s}$  dans  $\text{ZnSO}_4$  aqueux à  $0,1\text{M}$  ( $\text{pH} = 5.2$ ) b) courbe de charge et décharge initiale de  $\text{Zn}/\text{Mo}_6\text{S}_8$  [Chae 2016]

Le plateau observé dans la Figure I-XVIIb de  $n = 2,2$  à  $4,16$ , montre une réaction biphasée de  $\text{Zn}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Zn}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ . La valeur à  $n = 3,20$  située au milieu du plateau, représenterait un mélange de phases  $\text{Zn}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $n = 2,2$ ) et  $\text{Zn}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $n = 4,16$ ). L'échantillon après  $n = 4,16$  n'est pas constitué que de  $\text{Zn}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  mais en réalité d'un mélange des deux phases, cela s'explique par l'oxydation partielle de  $\text{Zn}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  au contact de l'air.

L'analyse de  $\text{Zn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  par DRX (Figure I-XVIII) sur poudre est réalisée en fonction du nombre d'électrons ( $0 \leq n \leq 4,16$ ) mis en jeu lors de la réduction et de l'oxydation galvanostatique au cours du premier cycle.

Le nombre d'ions Zn divalents insérés devrait représenter la moitié de la valeur des électrons  $n$ . Cependant, suite aux analyses élémentaires et structurales et au fait que la capacité de décharge observée est légèrement plus importante que la théorique, la valeur de  $x$  est inférieure à  $n/2$  dû à une réaction secondaire non encore identifiée. Cette réaction se produit en parallèle à la première étape de réduction qui est une réaction monophasée. Le diagramme DRX à  $n = 0,24$  est identique à celui à  $n = 0$  hormis les intensités, de plus la courbe de charge/décharge présente une variation importante entre  $n=0$  et  $n=0,24$ . Le diagramme de DRX évolue à partir de  $n = 2,2$ , à ce stade-là une nouvelle phase apparaît  $\text{Zn}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$ . L'analyse de spectrométrie en énergie (EDS) montre une distribution uniforme de Zn dans les particules de l'échantillon  $n = 2,2$ .

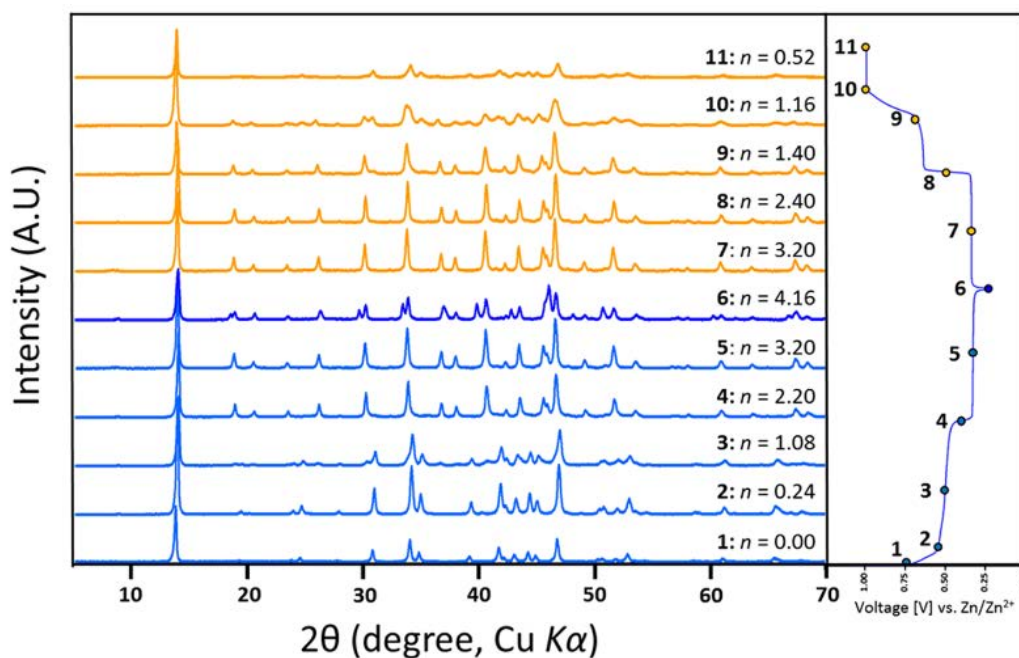


Figure I-XVIII : Diagrammes DRX ex-situ de  $Zn_xMo_6S_8$  électrochimiquement intercalé [Chae 2016]

La structure  $Zn_1Mo_6S_8$  a été confirmée par affinement de Rietveld par DRX sur poudre, les paramètres affinés de  $Zn_1Mo_6S_8$  obtenus par électrochimie sont proches de ceux de la phase synthétisée par une réaction solide-solide à haute température.

Le Tableau I-XIII montre que les paramètres de maille du composé soufré évoluent après intercalation de zinc. En effet le paramètre  $a_h$  augmente alors que le paramètre  $c_h$  diminue. Le même comportement a été observé lors de l'étude *in situ* par DRX du cuivre dans  $Mo_6S_8$ .

Composé	$a_h$ Å	$c_h$ Å	$V$ Å <sup>3</sup>	Z	Groupe d'espace
$Mo_6S_8$	9,1910(6)	10,8785(10)	795,84(12)	3	R-3
$Zn_1Mo_6S_8$	9,5120(2)	10,3109(2)	807,93(3)	3	R-3

Tableau I-XIII : données cristallographiques pour les composés  $Mo_6S_8$  et  $Zn_1Mo_6S_8$

#### d. $Mg_xMo_6S_8$

Wan *et al.* [Wan 2016], ont étudié par spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) les changements dans la structure électronique des phases de Chevrel au cours de l'insertion de Mg pour une application en tant que batterie, avec  $Mo_6S_8$  comme électrode de travail. Deux ions  $Mg^{2+}$  peuvent être insérés dans les phases de Chevrel avec une expansion volumique de la maille de 8%. Des analyses XANES sont réalisées car cela permet de déterminer la structure électronique du matériau et la géométrie locale.

La Figure I-XIX, représente la transformée de Fourier de la raie Mo des mesures EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) pour plusieurs structures de  $Mg_xMo_6S_8$ . Le pic à 2 Å correspond à la distance Mo-S, le pic à 2,4 Å est dû à la diffusion des Mo les plus proches. Lorsque l'échantillon contient du magnésium, le pic à 2 Å diminue alors que celui à 2.4 Å augmente. Le même comportement est observé dans le spectre simulé.

Les mesures EXAFS obtenues pour la cathode complètement chargée et déchargée sont cohérentes avec les spectres des structures  $Mg_2Mo_6S_8$  et  $Mo_6S_8$  à température ambiante. Cela signifie que le magnésium est inséré dans les phases de Chevrel de façon réversible au cours des cycles électrochimiques.

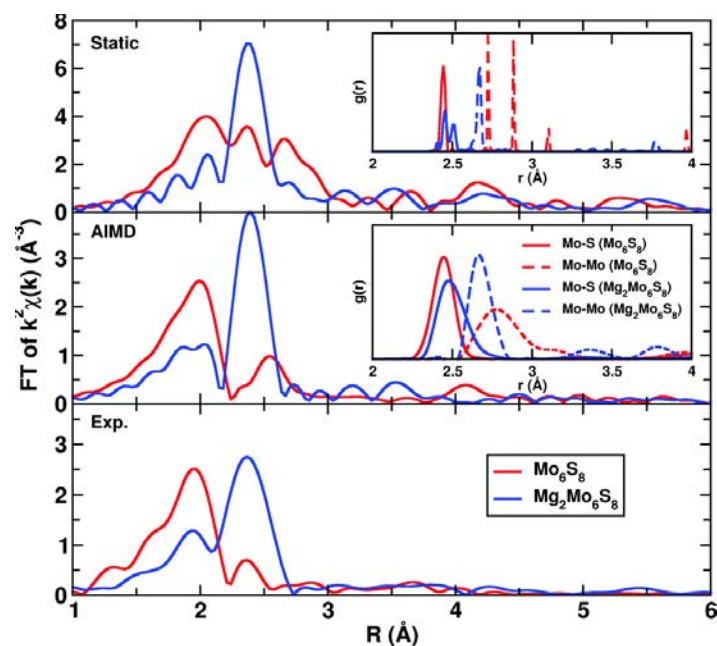


Figure I-XIX : Transformée de Fourier du seuil K du Mo de l'analyse EXAFS pour des structures  $Mg_xMo_6S_8$ . Static : spectre simulé, AIMD : spectre simulé à 300 K, Exp : spectre mesuré expérimentalement [Wan 2016]

Dans la Figure I-XX, sont comparés des échantillons chargés et déchargés simulés et mesurés pour le seuil K du Mo. Aucun décalage n'est observé, cela indique que les atomes Mo n'ont pas été réduits au cours de l'intercalation de magnésium. Les différences dans le spectre à haute énergie, sont dues à la variation structurale après intercalation de magnésium. Les spectres expérimentaux et simulés montrent que les atomes du métal de transition de la phase de Chevrel n'ajustent pas leur degré d'oxydation lors de l'insertion.



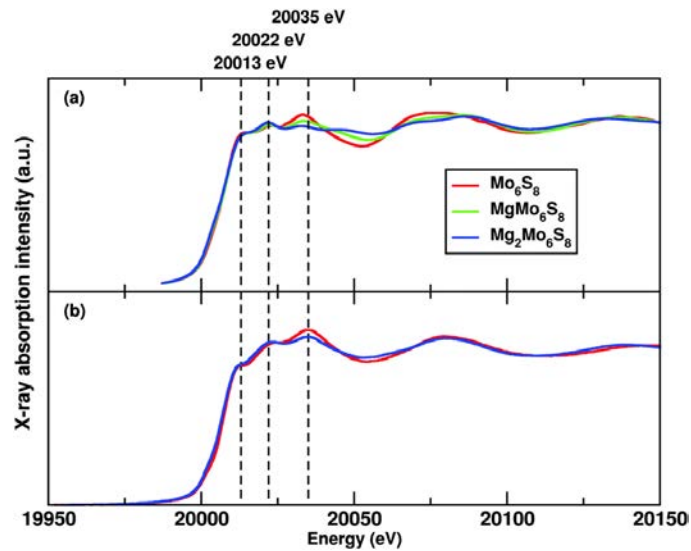


Figure I-XX : Seuil K du Mo obtenues par XANES pour  $Mg_xMo_6S_8$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) (a) simulées (b) mesurées [Wan 2016]

Dans les phases de Chevrel, il existe deux types d'atomes S, dénommés  $S_1$  et  $S_2$  (Figure I-XXI). A cause de leur différence cristallographique,  $S_1$  et  $S_2$  ont une coordination différente.  $S_1$  est coordonné à 4 atomes Mo voisins alors que  $S_2$  n'a que 3 voisins.

La charge mise en jeu lors de l'insertion de Mg est distribuée parmi les atomes S avoisinants formant un nuage électronique autour de  $Mg^{2+}$  alors que les atomes du métal de transition Mo restent inactifs dans les réactions redox.

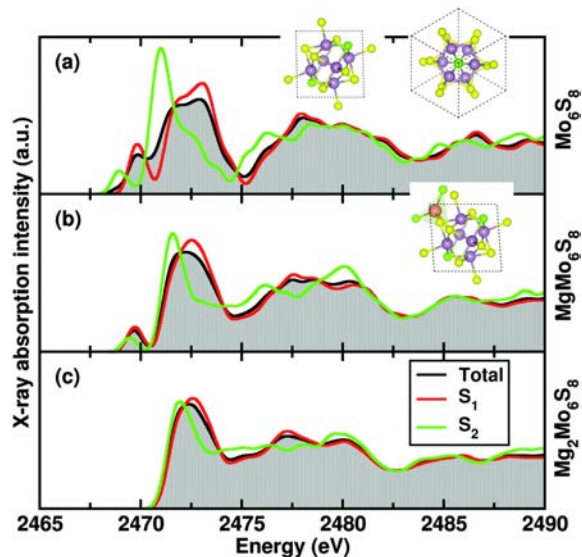


Figure I-XXI : Ensemble moyenné (en noir) pour le seuil K du S de la mesure XANES. Les spectres calculés pour  $S_1$  et  $S_2$  sont représentés en rouge et vert respectivement [Wan 2016]

## **7. Intercalation électrochimique d'électrolytes multi cationiques** **dans les phases de Chevrel**

Comme nous avons vu précédemment, les phases de Chevrel peuvent être le siège de réactions d'oxydo-réduction dans des électrolytes aqueux de cations métalliques. Ces réactions mènent à la formation de composés ternaires  $M_yMo_6X_8$  (où M = cation métallique, y = stœchiométrie en cation, X= S, Se). Il est intéressant d'utiliser ces phases pour procéder à l'intercalation électrochimique sélective à partir d'électrolytes multi cationiques.

Seghir *et al.* [Segh. 2010] [Segh. 2009] ont étudié la sélectivité au cours de réactions de transfert dans  $Mo_6S_8$  et  $Mo_6Se_8$  pour les mélanges multi cationiques équimolaires  $Cd^{2+}/Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}/Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}/Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}/Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}/Co^{2+}$ ,  $Co^{2+}/Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}/Ni^{2+}$  à différentes densités de courant. Ils ont également déterminé les signaux électrochimiques des voltammétries cycliques des cations seuls et en mélange à 10 mV/min pour prédire et estimer quel cation s'intercale. De ces travaux, il est ressorti que la sélectivité est totale dans le cas des électrolytes pour la phase  $Mo_6Se_8$  mis à part pour  $Co^{2+}/Ni^{2+}$  où la sélectivité ne s'opère pas. Concernant la phase  $Mo_6S_8$ , la sélectivité est moins bonne. Ceci montre que la structure hôte et la densité de courant influent sur la nature du cation intercalé majoritairement dans la structure rendant la compréhension de ces systèmes complexes.

## **8. Coefficients de diffusion des cations dans la phase de Chevrel**

Les phases de Chevrel présentent des coefficients de diffusion qui peuvent être élevés, variant d'une composition à une autre. Nous serons amenés à les mentionner dans la suite du manuscrit, aussi nous les résumons ici.

Les coefficients de diffusion des cations dont l'intercalation a été étudiée dans ce manuscrit sont regroupés dans le Tableau I-XIV, ils ont été déterminés expérimentalement au laboratoire de Metz par Seghir [Segh. 2009a]. L'étude a été réalisée sur des pastilles compactes pour la phase soufrée et sélénée. La diffusion ionique du cadmium, du cobalt, du nickel et du zinc dans des solutions mono-cationiques aqueuses à 0,1 M a été étudiée pour  $Mo_6S_8$  et  $Mo_6Se_8$ . Le Tableau I-XIV permet une comparaison relative des coefficients de diffusion. Nous remarquons que dans la phase soufrée et parmi les cations étudiés, c'est le cobalt et le

cadmium qui présentent le plus fort coefficient de diffusion. Dans la phase sélénée la variation est beaucoup plus importante d'un cation à l'autre. C'est le cadmium qui est le plus mobile, alors que le nickel et le cobalt présentent des coefficients très faibles de l'ordre de  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s.

Cation	Coefficient de diffusion D (cm <sup>2</sup> /s)	
	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>
Cd <sup>2+</sup>	3,4.10 <sup>-9</sup>	2,19.10 <sup>-9</sup>
Co <sup>2+</sup>	3,33.10 <sup>-9</sup>	6,81.10 <sup>-15</sup>
Ni <sup>2+</sup>	1,69.10 <sup>-9</sup>	4,76.10 <sup>-15</sup>
Zn <sup>2+</sup>	3,01.10 <sup>-9</sup>	1,68.10 <sup>-9</sup>

Tableau I-XIV : Valeurs bibliographiques des coefficients de diffusion pour les cations dans les phases de Chevrel [Segh. 2009a]

## **9. Application de l'intercalation/désintercalation électrochimique dans les composés Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>**

Il existe aujourd'hui principalement trois types d'applications associant les matériaux Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub> et l'électrochimie.

Le domaine stratégique des batteries rechargeables est actuellement en croissance extrêmement forte, en lien notamment avec le développement des outils d'électroniques portables. Alors que le lithium est utilisé aujourd'hui à grande échelle dans les batteries, il est nécessaire de lui trouver des alternatives pour plusieurs raisons. D'une part la diminution des ressources et le manque d'autonomie nationale en approvisionnement en lithium motive des travaux de recherche, par exemple les études basées sur l'utilisation du sodium. D'autre part la miniaturisation des batteries tout en conservant une source d'énergie importante motive des études basées sur l'utilisation de cations divalents, tels que le zinc ou le magnésium. Le binaire Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> fait l'objet de nombreuses études dans cet objectif, qui mettent en évidence les nombreux points à développer, tels que de nouvelles voies de synthèse [Lanc. 2006], [Murg. 2016], [Bour. 2012], [Part. 2017] l'utilisation de différents électrolytes [Hebi. 2018] et des

études structurales approfondies liées aux mécanismes d'insertion [Wan 2016], [Ling 2017], [Levi 2009].

D'autres types d'applications sont directement en lien avec l'environnement en s'intéressant au traitement d'effluents et à la détection de métaux lourds en milieu aqueux.

L'équipe CEM de l'IJL à Metz, est spécialiste de l'électrochimie dans les phases de Chevrel [Boul. 1987], [Boul. 1988a], [Boul. 1988b], [Boul. 1988c] et a développé ces dernières années une méthode originale permettant de séparer sélectivement les cations en solution aqueuse. Il s'agit de la Jonction Electrochimique de Transfert (JET) [Lecui. 2010], [Segh. 2010] présentée Figure I-XXII. Le fonctionnement de cette méthode repose sur les propriétés d'intercalation/désintercalation des phases de Chevrel pour procéder à des séparations sélectives à partir d'une solution source (électrolyte 1) vers une solution de valorisation (électrolyte 2). La jonction formée à base de  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  sépare les deux électrolytes de façon étanche, l'intercalation du cation s'opère côté de la solution source, la désintercalation côté valorisation permettant ainsi le transfert de cations sélectivement.

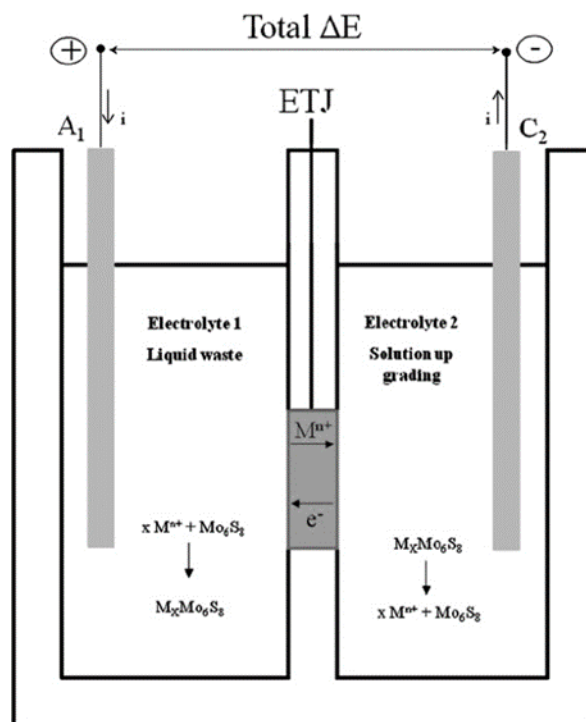


Figure I-XXII : schéma de principe de la jonction électrochimique de transfert

Concernant la détection de cations de métaux lourds en solution aqueuse, l'équipe CSM de l'ISCR à Rennes a développé deux méthodes de synthèse de couches minces de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  par

ablation laser [Leme 1997] et voie chimique en solution [Bour. 2012] sur un substrat conducteur qui permet de réaliser des électrodes de capteurs ampérométriques très sensibles représenté Figure I-XXIII, notamment pour la détection de cadmium. Ces capteurs ampérométriques ont été développés dans le cadre d'une collaboration étroite entre l'IJL et l'ISCR [Bour. 2012], [Bour. 2017], ils permettent de déterminer si le milieu aqueux est pollué et également d'identifier l'espèce polluante, ainsi que sa concentration jusqu'à des concentrations très faibles, de l'ordre du ppb.

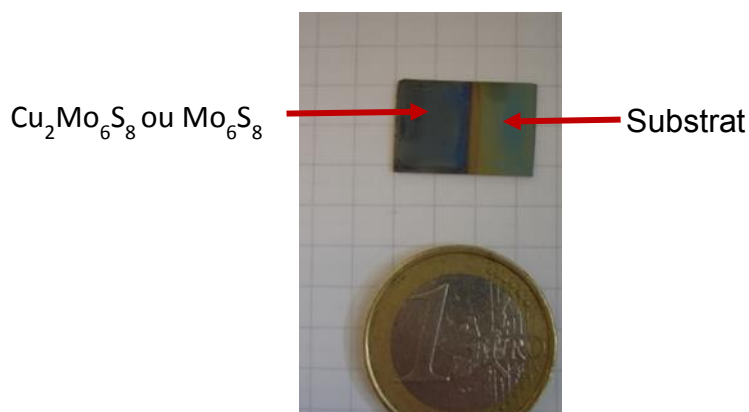


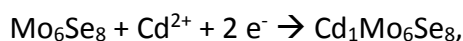
Figure I-XXIII : exemple d'électrode obtenue par voie chimique en solution

## **10. Cas de l'intercalation du cadmium dans les phases de Chevrel**

### **(Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>)**

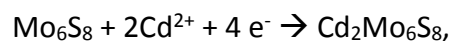
L'intercalation du cadmium dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> et Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> ont fait l'objet de plusieurs études [Gock. 1987], [Boul. 1988c] et [Levi 2009] qui ont permis de déterminer les composés obtenus par intercalation électrochimique.

Le processus d'intercalation du cadmium dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> a été étudié *ex situ* par DRX par Gocke *et al.* [Gock. 1987] et a permis d'attribuer chaque signal observé en voltammétrie cyclique à la formation d'un composé défini. En effet le signal électrochimique de la réaction d'intercalation de Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> présente deux pics d'intercalation et deux pics de désintercalation. Gocke *et al.* [Gock. 1987] attribue le premier signal d'intercalation à la formation de Cd<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> suivant la réaction :



correspondant à l'occupation des sites 1 de la phase de Chevrel par les cations métalliques. Le deuxième signal électrochimique est attribué à la formation de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à partir de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  par l'occupation des sites 2 par le cadmium. Les signaux en désintercalation correspondent aux réactions inverses, d'abord la désintercalation des cations du site 2, puis l'obtention de la phase de départ par désintercalation du cadmium des sites 1. Il a de plus été démontré que les réactions se font en mode bi-phasique (présence de plateaux nets en chronopotentiométrie) et les paramètres de maille évoluent brusquement par plateau, le paramètre  $a_h$  augmente alors que le paramètre  $c_h$  diminue lors de la réduction. Notons que la structure atomique de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  a été déterminée par Sergent *et al.* [Serg. 1972], et la structure de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  a été approximativement reportée dans la littérature par Gocke *et al.* [Gock. 1987].

Boulanger *et al.* [Boul. 1988c] ont étudié l'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  *ex situ* par DRX. Il a été observé un seul signal électrochimique lors de l'intercalation au cours duquel le composé ternaire riche est obtenu directement à partir du binaire selon la réaction suivante :



où le cadmium occupe le site 1 et le site 2 de la phase de Chevrel.

La structure de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  a été déterminée par Umarji *et al.* [Umarji 1980].

Une étude *ex situ* menée aux grands instruments par diffraction des neutrons plus approfondie a été menée par Levi *et al.* [Levi 2009] sur l'intercalation du cadmium dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  dans laquelle il a été montré un phénomène de piégeage des cations dans la phase de Chevrel soufrée au cours de la réaction d'intercalation/désintercalation provoquant une désintercalation partielle du cadmium. De plus, le cadmium [Levi 2009] dans  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  se situe autour du centre de la cavité 1 (origine de la maille hexagonale), le même phénomène a été observé pour  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , correspondant à un « split model ». La « délocalisation » du Cd dans le site 1 définie par Levi *et al.* [Levi 2009] atteint 0,59 et 0,70 Å respectivement pour  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Enfin si la maille de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  est connue, sa structure n'a jamais été reportée dans la littérature.

## **11. Conclusion et contexte de l'étude**

Ces deux sujets d'étude sont confrontés aux questions de la sélectivité lors de l'intercalation/désintercalation en électrolytes multi-cationiques. Ce point a mis en évidence le manque de données précises sur la cristallographie des phases  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  lié aux processus électrochimiques. Ceci constitue l'origine de cette thèse. En effet comme nous l'avons vu dans l'exposé bibliographique, les travaux menés sur l'intercalation/désintercalation électrochimique ont montré la complexité de situations, notamment en solutions multi cationiques où le comportement s'avère parfois inexplicable. Dans un électrolyte multi cationique, certains cations présents en solution s'insèrent contrairement à d'autres, dans ce cas le terme d'intercalation préférentielle est approprié. Dans d'autres cas, il est observé l'intercalation d'au-moins deux espèces présentes en solution, c'est-à-dire qu'une co-intercalation se met en place. Une étude qui fournira des informations sur la sélectivité, la réactivité ainsi que sur les interactions dues à la présence de différents cations au cours de l'intercalation électrochimique, trouve de fait une pertinence scientifique.

Les principaux facteurs connus comme gérant l'intercalation sont d'une part les chemins et les coefficients de diffusion des espèces, d'autre part les potentiels électrochimiques d'intercalation/désintercalation. Mais lors de l'accueil dans une matrice, les cations s'intercalent dans la structure cristallographique nécessitant ainsi une prise en compte des effets structuraux se produisant en cours de réactions électrochimiques.





## II. Techniques expérimentales



Cette partie est dédiée aux méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse, la préparation et l'analyse des électrodes à base de phases de Chevrel. Dans un premier temps, nous aborderons de manière brève la synthèse des poudres  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , puis le travail réalisé sur la mise en électrode. Dans un deuxième temps, nous décrirons les méthodes électrochimiques utilisées pour l'intercalation/désintercalation. Pour terminer, nous aborderons l'utilisation des techniques d'analyse telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

### **1. Synthèse des poudres des binaires précurseurs**

La synthèse des phases de Chevrel se fait suivant une réaction solide-solide.  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  est préparé par voie indirecte alors que  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  est directement obtenu par traitement thermique.

#### **i. $\text{Mo}_6\text{S}_8$**

En raison de son caractère métastable, illustré par sa décomposition à  $\sim 470^\circ\text{C}$ , le composé binaire soufré des phases de Chevrel n'est pas obtenu par voie directe. Sa synthèse est basée sur la désintercalation d'un composé ternaire. Dans cette étude,  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  a été obtenu à partir de la phase  $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Le choix s'est fixé sur  $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  car d'une part l'équipe CSM possède une maîtrise dans la synthèse de ce type de poudre, d'autre part le nickel est considéré comme un petit cation (provoquant une faible dilatation de la maille), de plus sa désintercalation chimique se fait facilement. La synthèse de cette phase consiste à mélanger en proportions stœchiométriques les précurseurs Ni et Mo.  $\text{MoS}_2$  est introduit avec un léger excès pour compenser la perte de soufre qui se dépose sur la paroi. Le tout est broyé puis pastillé et introduit dans une ampoule en quartz que l'on scelle pour réaliser un traitement thermique à  $1150^\circ\text{C}$  pendant 48 heures pour synthétiser la phase ternaire  $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  (Figure II-I). Nous remarquons que tous les pics du diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de la Figure II-I correspondent à la phase ternaire  $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  écartant toute présence d'impureté telle que  $\text{MoS}_2$ .

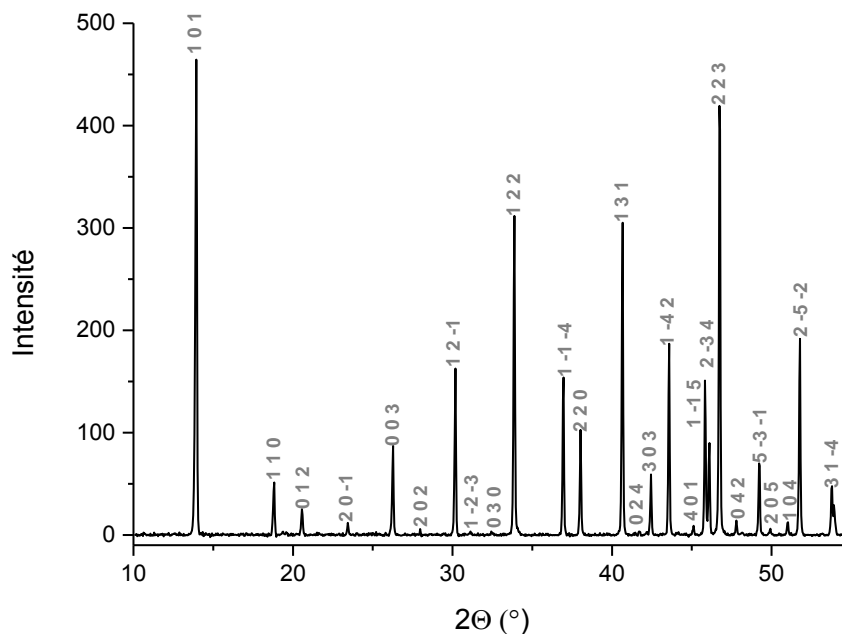


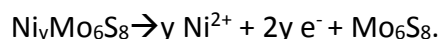
Figure II-1 : diagramme de diffraction des rayons X ( $\text{Cu } K_{\alpha}$ ) de  $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  (indexé :  $a = 9,50415 \text{ \AA}$   $c = 10,23866 \text{ \AA}$  :  $R-3H$ ) avant désintercalation du nickel

a. Désintercalation par voie chimique

Pour obtenir la phase binaire  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , il est nécessaire de désintercaler le nickel. La désintercalation peut se faire par voie chimique. Cela consiste à préparer une solution HCl (6N) dans laquelle la poudre est agitée pendant une nuit. La pureté de la phase (absence de  $\text{MoS}_2$  : qui avait été préalablement vérifiée avant la désintercalation chimique) et l'absence de nickel sont vérifiées par DRX sur poudre.

b. Désintercalation par voie électrochimique

Il est également possible d'obtenir le composé binaire en désintercalant le cation par électrochimie dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Cela consiste à effectuer une voltammétrie linéaire en oxydation. La réaction d'oxydoréduction se produisant est :



A la fin de la désintercalation les cations de nickel se retrouvent dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . L'efficacité de la désintercalation peut être vérifiée par dosage de l'électrolyte, connaissant la masse de ternaire initiale et en déduisant la quantité de nickel à désintercaler (en supposant

$y_{\text{initial}}$  égal à 1,7). La désintercalation est considérée totale lorsque le signal électrochimique de désintercalation n'est plus observé.

Dans le cadre de cette étude, la désintercalation a été réalisée par voie électrochimique et par voie chimique. Entre ces deux techniques nous avons observé des différences notamment concernant la quantité de poudre désintercalée. Par voie électrochimique seule la poudre à l'électrode est désintercalée (environ 20 mg). Le temps de réaction de désintercalation est lié à la quantité de produit à l'électrode. Par voie chimique, la masse de poudre traitée est considérablement plus importante (15 g). Pour des raisons de répétabilité, nous avons opté pour la désintercalation chimique permettant de désintercaler en une seule fois la quantité de poudre synthétisée.

Le diagramme de DRX de la Figure II-II montre la poudre  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  désintercalée par voie chimique et met en évidence l'absence de  $\text{Ni}^\circ$  et  $\text{MoS}_2$ . Tous les pics sont indexés avec les indices  $h\ k\ l$  respectifs de la fiche PDC 00-00054. En comparant les diagrammes de DRX de  $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , nous remarquons que les pics sont légèrement plus larges après désintercalation du nickel montrant que la taille des cristallites a diminué entre le composé ternaire et binaire. Par ailleurs, nous observons une évolution des paramètres de maille. En effet le paramètre  $a_h$  diminue alors que le paramètre  $c_h$  augmente lorsque nous passons du composé ternaire au composé binaire, comme attendu d'après la littérature.

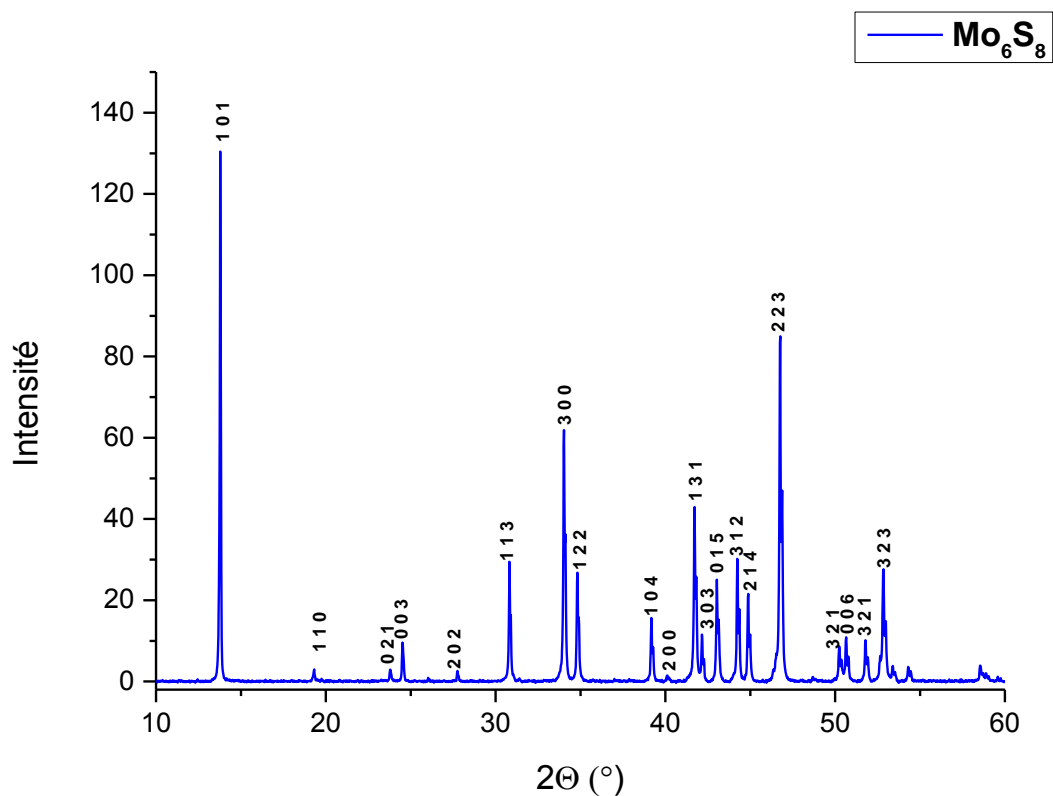


Figure II-II : diagramme de diffraction des rayons X (Cu  $K_{\alpha}$ ) de Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> indexé ( $a= 9,20197 \text{ \AA}$ ,  $c= 10,87691 \text{ \AA}$ ,  $R-3H$ ) désintercalé par voie chimique [Umar. 1980]

La Figure II-III montre une image obtenue par microscopie électronique à balayage de la poudre de la phase de Chevrel soufrée après désintercalation de nickel. Nous pouvons voir une distribution de la taille des grains uniforme, la taille moyenne des grains de poudre est proche de 5  $\mu\text{m}$ . De plus par l'analyse EDS le rapport Mo/S est proche de la théorie et l'analyse élémentaire n'indique pas la présence de nickel dans la composition de la phase.

## Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

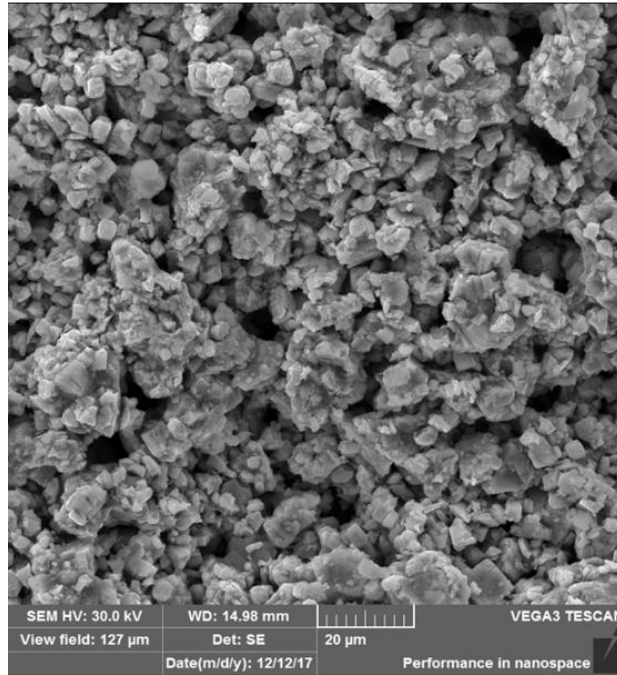


Figure II-III : image MEB de la poudre Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

### ii. Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

La phase sélénée binaire est obtenue directement par traitement thermique. Contrairement à Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> cette phase est stable à haute température. Le mode de préparation des réactifs (broyage, pastillage) est identique à la phase soufrée. La réaction se produit selon l'équation :



dans une nacelle de molybdène scellée au four à arc. La nacelle contenant la poudre pastillée est chauffée dans un four haute performance sous atmosphère inerte pendant 3 jours à 1350°C.

Le DRX de la Figure II-IV est représentatif de la poudre binaire Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>, tous les pics sont indexés avec les indices h k l respectifs de la fiche PDC-00-00182.

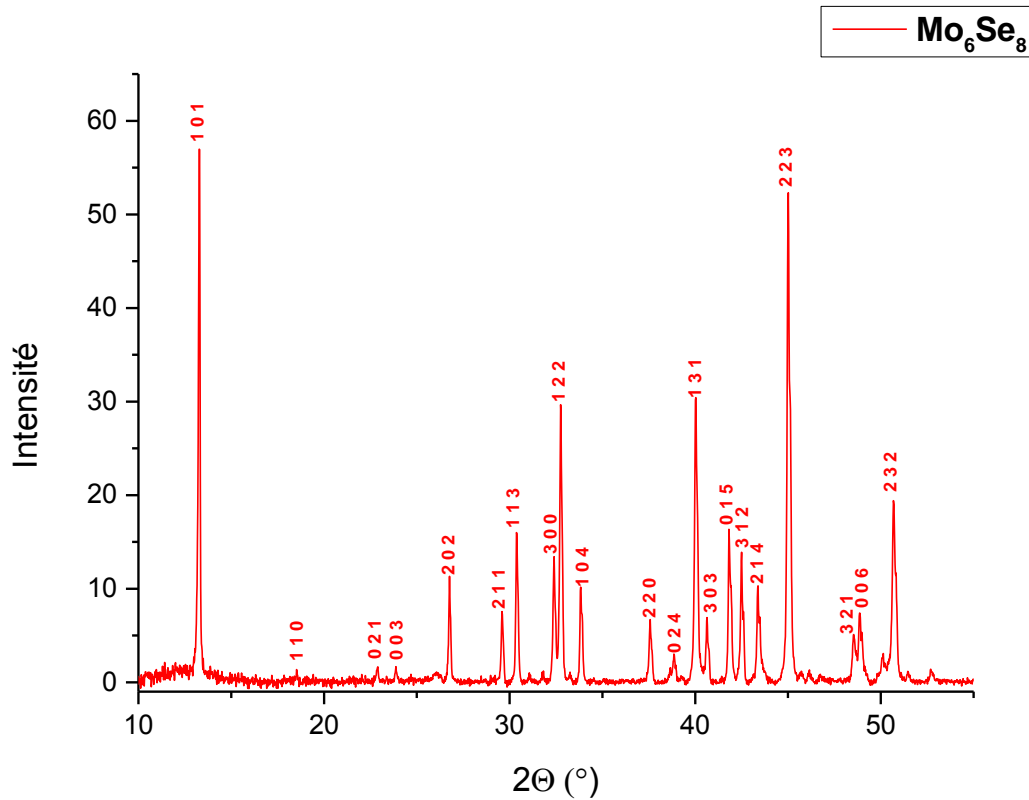


Figure II-IV : diagramme de DRX ( $\text{Cu } K_{\alpha}$ ) de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  indexé ( $a = 9,54476 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,20952 \text{ \AA}$ ,  $R-3H$ ) [Serg. 1972]

La Figure II-V illustre la morphologie de la poudre  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  après synthèse par voie solide. Nous pouvons dire que la taille des grains de poudre est uniforme et est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ . Le rapport de composition entre Mo et Se est proche de la théorie.

En comparant la morphologie de la Figure II-III et de la Figure II-V, nous constatons que la taille des grains de la phase sélénée est plus petite en comparaison à celle de la phase soufrée, offrant une plus grande surface réactive. Nous nous attendons donc à une meilleure réactivité chimique de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  en comparaison à  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ .



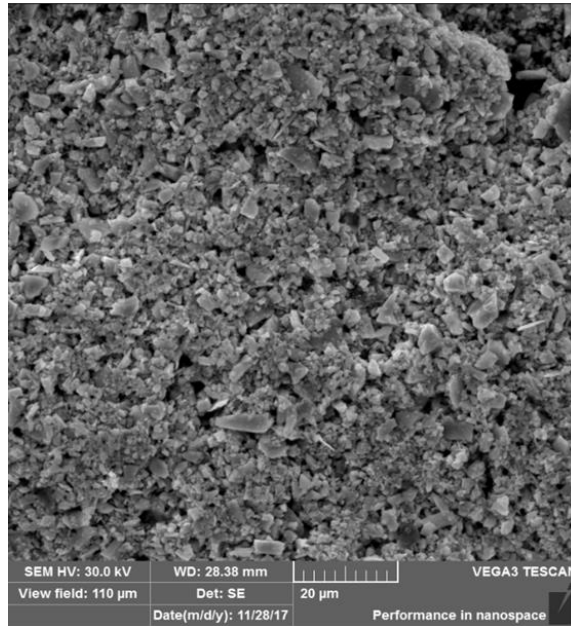
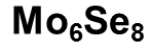


Figure II-V : image MEB de la poudre  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$

Les synthèses des produits de départ ont été réalisées en collaboration avec Patrick Gougeon (chargé de recherche CNRS) et Sophie Ollivier (Assistante Ingénieure) à l'ISCR.

## **2. Mise en électrode**

La méthode de mise en électrode utilisée classiquement pour les expériences d'électrochimie sur poudre au laboratoire de Metz est basée sur l'utilisation d'une baguette de carbone vitreux. Cette technique consiste à coller à l'aide d'une laque de graphite (graphite colloïdal – SICERONT KF) les cristallites sur la surface terminale de la baguette. Le corps de la tige de carbone vitreux est isolé avec un ruban de téflon pour avoir une surface d'électrode connue. L'inconvénient majeur de cette technique, dans le cadre de notre étude, est lié à la difficulté de réaliser des analyses de diffraction des rayons X et de microscopie électronique à balayage couplées à l'analyse en dispersion d'énergie (MEB-EDS), d'une part en raison de la géométrie de l'électrode, d'autre part par la faible quantité de matière réactive.

Le premier travail de ma thèse a donc été de mettre au point une nouvelle électrode en se basant sur la littérature [Quem. 2018], [Vill. 2015] et [Koma. 2015].

Les critères à respecter étaient les suivants :

- être capable de déterminer la quantité de matrice (binaire soufrée ou séléniée) formant l'électrode (masse, quantité de matière, quantité de coulombs pour un ou deux cations insérés)
- avoir un support compatible avec les mesures électrochimiques (porte échantillon conducteur), avec les expériences de DRX (échantillon plan) et MEB-EDS (petite dimension)
- avoir un support de l'échantillon fabriqué dans un matériau électrochimiquement inerte, résistant aux conditions expérimentales
- avoir une facilité d'utilisation et une durabilité dans le temps

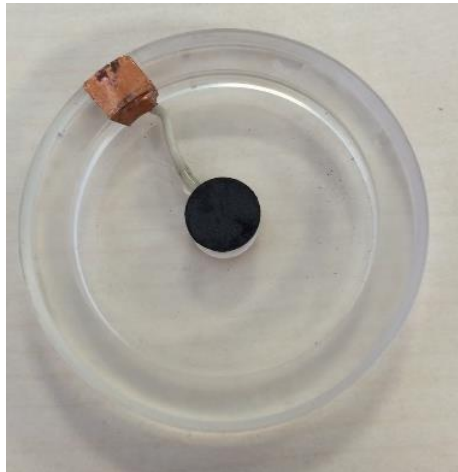
Une mise en électrode adaptée à des analyses DRX et MEB-EDS a été mise au point avec l'équipe CSM de l'ISCR, en particulier en collaboration avec Serge Paofai (Ingénieur d'Etudes). Le support d'électrode est un disque de carbone vitreux collé au centre d'un porte échantillon compatible DRX (D8 Advance – BRUKER) en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) représenté Figure II-VI. Le contact électrique est assuré par un câble de cuivre reliant le disque de carbone vitreux au rayon extérieur du porte échantillon. Pour une plus grande surface de contact, du ruban adhésif de cuivre est collé sur le fil au niveau du rayon extérieur. Le contact avec le montage électrochimique est alors assuré avec une pince crocodile.

La surface de l'électrode est plus importante comparée au montage sur baguette de carbone vitreux. Sa préparation diffère également. En effet, l'électrode de travail est composée par un mélange en masse de 80% de la phase de Chevrel, 10% de carbone, 10% de polyfluorure de vinylidène (PVDF). Le carbone permet une meilleure conductivité de l'électrode et le PVDF sert de liant pour solidariser le mélange. Le tout est broyé et pastillé avec une presse hydraulique puis collé sur le disque de carbone vitreux du porte échantillon avec une laque de graphite appliquée avec un pinceau.

Ce type de support a été choisi car il permet de réaliser des mesures électrochimiques, des analyses de composition des phases par MEB-EDS et l'identification des phases par DRX avant, pendant et après intercalation des cations dans la matrice.

Ce dispositif présente des aspects intéressants du point de vue de la reproductibilité et de manipulation. En effet, d'une part la surface de l'électrode de travail est identique d'une manipulation à l'autre, d'autre part le plan diffractant reste le même pour les analyses DRX. En outre, il n'y a pas de désolidarisation de l'électrode de travail (décollement de la pastille).

La masse totale de l'électrode de travail est comprise entre 20 et 50 mg.



*Figure II-VI : électrode de travail sur support PMMA, (la pastille centrale présente un diamètre de 1cm)*

Nous avons utilisé ces supports pour des expériences d'intercalation en laboratoire permettant une meilleure reproductibilité et un suivi homogène des plans diffractants pour la réalisation des DRX *ex situ*. Afin de disposer d'un plus grand nombre de supports-électrodes de travail nous avons également travaillé avec un autre type d'électrode.

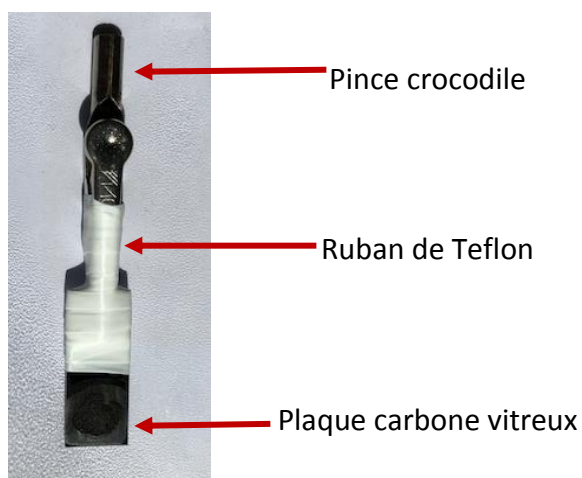
Ainsi, notre choix s'est porté ensuite sur l'utilisation d'une plaque de carbone vitreux en tant que support d'électrode de travail sur laquelle une peinture est appliquée à l'aide d'un pinceau. Cette dernière est préparée à partir d'un mélange de 90% massique de phase de Chevrel et de 10% massique de PVDF et quelques gouttes de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) pour obtenir un mélange ayant la consistance d'une peinture. Ensuite l'ensemble est séché à l'étuve à 110°C pour évaporer le solvant. On obtient alors une couche fine de phase de Chevrel uniformément répartie à la surface de la plaque. La masse de l'électrode de travail est comprise entre 5 et 15 mg dépendant de la nature de phase présente.

Le principal avantage de cette mise en électrode est la facilité d'application de la peinture, la compatibilité avec les méthodes analytiques utilisées ainsi que la possibilité de préparer un grand nombre d'électrodes.



*Figure II-VII : électrode de travail en carbone vitreux*

Les réactions d'intercalation sont réalisées dans un électrolyte aqueux de cations de métaux lourds à 0,1 M dans une cellule à trois électrodes comportant une électrode de référence Ag/AgCl, une contre électrode en platine et une électrode de travail formée de la phase de Chevrel sous forme de poudre. Le support de l'électrode de travail est une plaque de carbone vitreux sur laquelle la poudre est fixée par de la laque de graphite. Le contact de l'électrode de travail est assuré par une pince crocodile et isolé d'un ruban de Teflon représenté Figure II-VIII.



*Figure II-VIII : électrode de travail sur support carbone vitreux*

### **3. Electrochimie**

#### **i. Préparation des électrolytes**

Les électrolytes utilisés pour l'intercalation ont été préparés en milieu aqueux à partir des sels des cations étudiés de pureté comprise entre 2N et 4N, le contre ion étant généralement du sulfate. Pour chaque cation, des solutions de concentration à 0,1 M sont préparées par dissolution de la masse de sel nécessaire dans un volume précis d'eau distillée.

<b>Solution</b>	<b>Sel utilisé</b>	<b>Concentration (mol/L)</b>	<b>Marque du produit</b>	<b>Pureté</b>
Sulfate de cadmium	$3\text{CdSO}_4,3/8\text{H}_2\text{O}$	0,1	Roth	>99%
Sulfate de cobalt	$\text{CoSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	0,1	Alfa-Aesar	>98%
Sulfate de nickel	$\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	0,1	Merck	>99%
Sulfate de zinc	$\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	0,1	Prolabo	>99,9%
Sulfate d'indium	$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$	0,1	Alfa-Aesar	>99,99%
Nitrate de plomb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,1	Sigma-Aldich	>99%
Sulfate d'aluminium	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,1	Prolabo	>99%

*Tableau II-I : préparation des électrolytes*

## ii. Montage électrochimique

Toutes les analyses électrochimiques sont réalisées dans un montage classique à trois électrodes dont le principe est présenté dans la Figure II-IX.

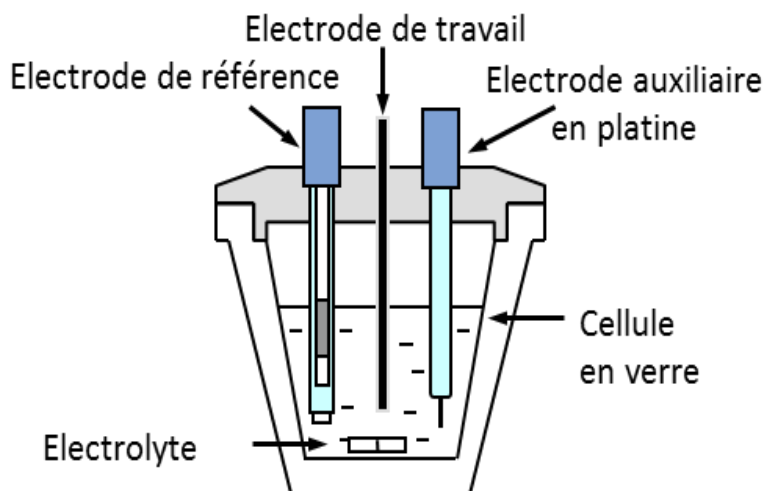


Figure II-IX : schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes

L'électrode de travail peut se présenter sous deux formes différentes. Soit une plaque de carbone vitreux recouverte d'une peinture à base de phase de Chevrel et PDVF, comme décrit précédemment ou le support en PMMA sur lequel est collée la pastille à étudier. L'électrode de référence est de type Ag/AgCl de marque Bioblock Scientific, la contre-électrode est une plaque de platine (surface = 100 mm<sup>2</sup>) de la marque Metrohm.

Les mesures sont réalisées à température ambiante.

Les électrolytes ne sont pas agités au cours de la mesure électrochimique, cependant ils sont dégazés par de l'argon pour s'affranchir des signaux dus à l'oxygène dissous. Puis au cours de la mesure, l'enceinte est maintenue sous léger flux d'argon pour éviter l'entrée d'oxygène dans l'électrolyte.

Les enregistrements et le traitement des données se font sur un potentiostat-galvanostat de la marque Biologic modèle VSP à l'aide du logiciel Ec-Lab.

La masse de l'électrode a été déterminée par la technique de la double pesée. Cela consiste à peser tout d'abord, le support de l'électrode vierge (masse  $m_0$ ). Une deuxième pesée est réalisée une fois que le mélange contenant la matrice réactive en présence a été déposé puis séché sur le support (masse  $m_1$ ). L'écart entre  $m_1$  et  $m_0$ , permet de remonter à la masse de phase de Chevrel en tenant compte de sa proportion dans le mélange.

### iii. Techniques électrochimiques

#### a. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique consiste à imposer un balayage de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et à mesurer le courant traversant l'électrode de travail et la contre-électrode. Les voltampérogrammes comme présenté Figure II-X permettent d'observer les phénomènes électrochimiques (oxydation ou/et réduction) par la variation du courant en fonction du potentiel, traduisant la réactivité des phases dans notre cas.

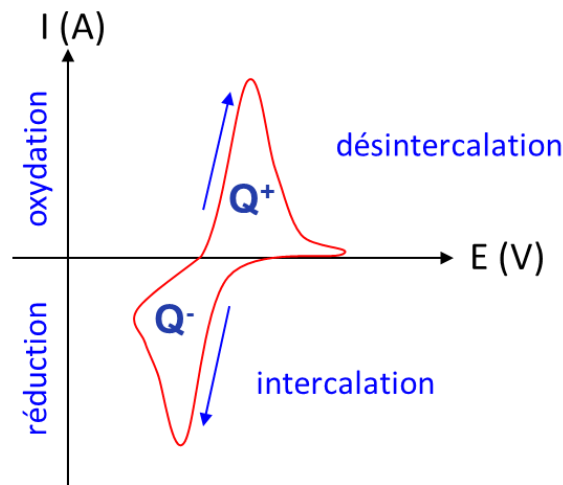


Figure II-X : représentation d'un voltampérogramme

Notons que dans le cadre de cette thèse, les voltammétries cycliques montrées correspondent au troisième cycle réalisé sur l'électrode de travail. En règle générale quatre cycles ont été réalisés sur les électrodes de travail soufrées et sélénées étudiées. Nous n'avons pas présenté le premier cycle car au cours de ce cycle en voltammétrie cyclique, les signaux ne sont pas bien définis et la courbe présente également des artefacts. Notons cependant que les cycles 2, 3 et 4 réalisés au cours de l'intercalation sont identiques, seule l'intensité des pics diminue légèrement avec les cycles.

Les pics cathodiques obtenus témoignent de l'intercalation du cation dans la matrice, les balayages retour vers des valeurs de potentiels anodiques provoquent l'apparition de courants positifs correspondant aux pics anodiques, correspondant à la manifestation de la désintercalation des cations des canaux. Chaque pic est caractérisé par une quantité de coulombs, une intensité de courant (en mA) et un potentiel (exprimé en V).

L'ensemble des voltammétries cycliques présentées dans ce manuscrit ont été normalisées à 1 à partir du pic anodique dans le but de faciliter la comparaison des tracés électrochimiques entre différents systèmes.

A partir de la masse de l'électrode de travail, nous déterminons la quantité de coulombs (Q) théorique à appliquer par électrochimie pour intercaler les cations dans la maille.

Cette quantité est déterminée par la loi de Faraday  $Q = n_e \times F \times n_m$  :

$n_m$  est la quantité de matière insérée exprimée en moles

$F$  la constante de Faraday égale à 96 500 C/mol

$n_e$  charge de l'espèce intercalée

A la quantité de coulombs théorique, s'ajoute la notion de rendement faradique. Ce rendement représente le pourcentage de courant utilisé pour la seule réaction électrochimique d'intercalation considérée. En effet, il est possible d'estimer le nombre  $x$  d'ions insérés par mole de matériau actif à partir de la quantité de coulombs :  $x = Q_{exp} / (n_e F n_m) = it / (n_e F n_m)$ . Cette évaluation du nombre d'ions insérés fait l'hypothèse que tout le courant mesuré est de nature faradique, c'est-à-dire qu'il résulte entièrement des réactions de réduction de l'espèce électroactive et s'accompagne de l'insertion d'ion au sein de la structure. La présence d'impuretés dans l'électrolyte ou les réactions impliquant la réduction et l'oxydation de l'eau peuvent diminuer le rendement faradique. Toutefois, le courant enregistré peut également avoir une origine de type capacitif, qui résulterait de la formation d'une double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte.

Le tracé des voltammétries cycliques a été réalisé à partir du potentiel en circuit ouvert (OCP), potentiel auquel le courant est égal à zéro. Ce dernier est déterminé par une mesure pendant une durée (30 secondes dans notre cas car l'électrode est stable dans le milieu).

La vitesse de balayage de la voltammétrie exprimée en mV/s permet de mettre en évidence la réversibilité des réactions. Les mesures électrochimiques ont été réalisées à deux vitesses de balayage différentes, 1 et 0,1 mV/s. Chaque étude a débuté par des voltammétries cycliques à 1 mV/s dans une démarche exploratoire afin de déterminer la quantité de signaux électrochimiques d'intercalation/désintercalation du système ainsi que le potentiel limite avant le dépôt métallique du cation mis en jeu. Les expériences à 0,1 mV/s fournissent des



voltampérogrammes mieux définis et dans certains cas permettent de distinguer plusieurs stades d'intercalation. Lorsque  $I_{pic}$  est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel ( $v^{1/2}$ ), le processus d'insertion est limité par la diffusion du cation dans la phase solide, on parle de régime de diffusion semi-infini.

Une bonne réversibilité d'une réaction électrochimique est appréciée quant à elle par l'écart de potentiel  $\Delta E$  entre  $E_{int}$  et  $E_{desint}$ . En effet, une réaction est considérée réversible lorsque  $\Delta E$  exprimé en V ne dépend pas de la vitesse de balayage. Cette valeur permettra par ailleurs d'apprécier la cinétique des systèmes. Un système est considéré rapide si  $\Delta E$  est proche ou égale à  $\frac{2,3 RT}{n F}$ , si l'écart est supérieur le système est lent. Quand la cinétique d'intercalation/désintercalation est rapide, les signaux électrochimiques ont une forme bien définie et ne s'étalent pas sur l'échelle des potentiels. Les pics obtenus correspondent à la saturation des sites par les cations.

C. Boulanger et al. [Boul. 1987] [Boul. 1988c] ont montré d'une part l'existence du contrôle diffusionnel dans le cas de l'intercalation dans les phases de Chevrel et d'autre part que l'écart des potentiels de pic dépendait de la vitesse d'exploration en potentiel, et que cet écart se rapproche de la valeur théorique pour les vitesses les plus lentes. Dans ce cas, la demi-somme des potentiels de pic anodique et cathodique permet de déterminer le potentiel normal caractéristique du système d'intercalation. En se basant sur ces éléments bibliographiques, nous avons limité notre étude à 2 vitesses d'exploration en potentiel.

La réversibilité physique du mécanisme d'insertion des ions caractérise en effet la capacité du matériau à extraire les ions insérés avec plus ou moins de facilité. Il est également possible d'évaluer cette réversibilité physique des processus d'intercalation en comparant le nombre d'ions insérés au cours du balayage aller au nombre d'ions extraits au cours du balayage retour. C'est-à-dire la quantité de coulombs mis en jeu lors de la désintercalation et celle de l'intercalation des cations (rapport  $Q^+/Q^-$ ), la réversibilité physique sera considérée totale lorsque la valeur du rapport est égale à 1.

### b. Chronoampérométrie et chronopotentiométrie

Les réactions d'intercalation et désintercalation des cations dans les phases de Chevrel peuvent se faire en imposant un potentiel ou un courant.

La chronoampérométrie est une technique qui consiste à fixer un potentiel choisi judicieusement à partir d'un voltampérogramme du système qui est étudié et à mesurer l'évolution du courant en fonction du temps. Le graphique obtenu se présente sous la forme d'une courbe exponentielle  $i = f(t)$ . Au cours de l'intercalation, le courant évolue d'une valeur négative de courant vers 0 en fonction du temps. En revanche, lors de la désintercalation, la courbe courant en fonction du temps diminue d'une valeur positive vers 0 (Figure II-XI). Généralement, pour les systèmes d'intercalation ne présentant qu'un seul signal électrochimique d'intercalation/désintercalation la chronoampérométrie a été privilégiée dans ce travail. En pratique cela consiste à fixer le potentiel correspondant au maximum du pic d'intercalation. Par ce moyen, nous favorisons uniquement l'intercalation en évitant le dépôt métallique à la surface de l'électrode de travail.

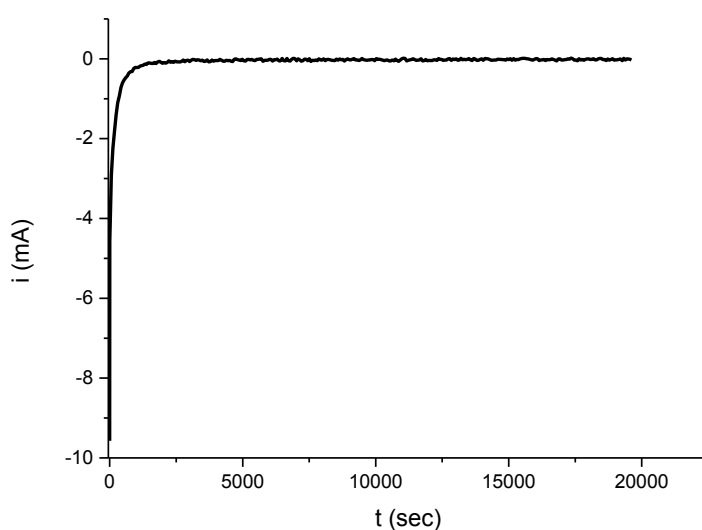


Figure II-XI : exemple de tracé de chronoampérométrie ici est représentée l'intercalation de  $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+} \text{Mo}_6\text{S}_8$

Les réactions d'intercalation/désintercalation peuvent être également suivies en fixant un courant. La chronopotentiométrie (un exemple représenté Figure II-XIV) permet de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps à courant fixe, le graphique obtenu se présente sous la forme  $E = f(t)$ .

L'intérêt d'une telle courbe chronopotentiométrique est d'apporter des informations sur le type de matériaux d'intercalation selon le modèle établi par Armand [Arma. 1978] et précisé dans l'ouvrage collectif de Déportes *et al.* [Depo. 1994]. Le modèle précise que si la réaction globale d'insertion peut se décrire par  $\langle \text{RH} \rangle + x\text{M} \leftrightarrow \langle \text{M}_x\text{RH} \rangle$  avec RH le réseau hôte, M l'atome inséré et  $x$  le taux d'insertion, chaque phase d'insertion ne peut exister que dans un intervalle de composition compris entre  $x_{min}$  et  $x_{max}$ . Trois types de matériaux d'insertion sont définis dans la Figure II-XII:

- type I les matériaux non stoechiométriques avec un domaine unique de non-stoechiométrie avec  $0 < x < x_{max}$
- type II matériaux pseudo biphasés, c'est à dire sans continuum de composition mais avec des domaines disjoints ou contigus de non-stoechiométrie autour de valeurs correspondant à un ordre du sous-réseau de l'atome M inséré
- type III matériaux biphasés avec existence de deux phases cristallines indépendantes (cas de la conversion de la phase initiale en une nouvelle phase)

Chaque type est caractérisé par une évolution spécifique du potentiel chimique des ions insérés (donc du voltage de l'électrode) en fonction du taux de remplissage (donc du temps d'insertion) (Figure II-XII). Pour le type I cas d'une solution solide classique, les profils inclinés et régulier du potentiel sont corrélés à une décroissance exponentielle du courant. Pour le type III, le changement de potentiel chimique est constant induisant un voltage constant en fonction du degré d'intercalation. On observe alors la présence d'un plateau en potentiel. Le type II comportant une succession de pseudo-phases va présenter une succession de pseudo-plateaux. La saturation des pseudo-phases n'est atteinte qu'à la saturation totale du réseau.

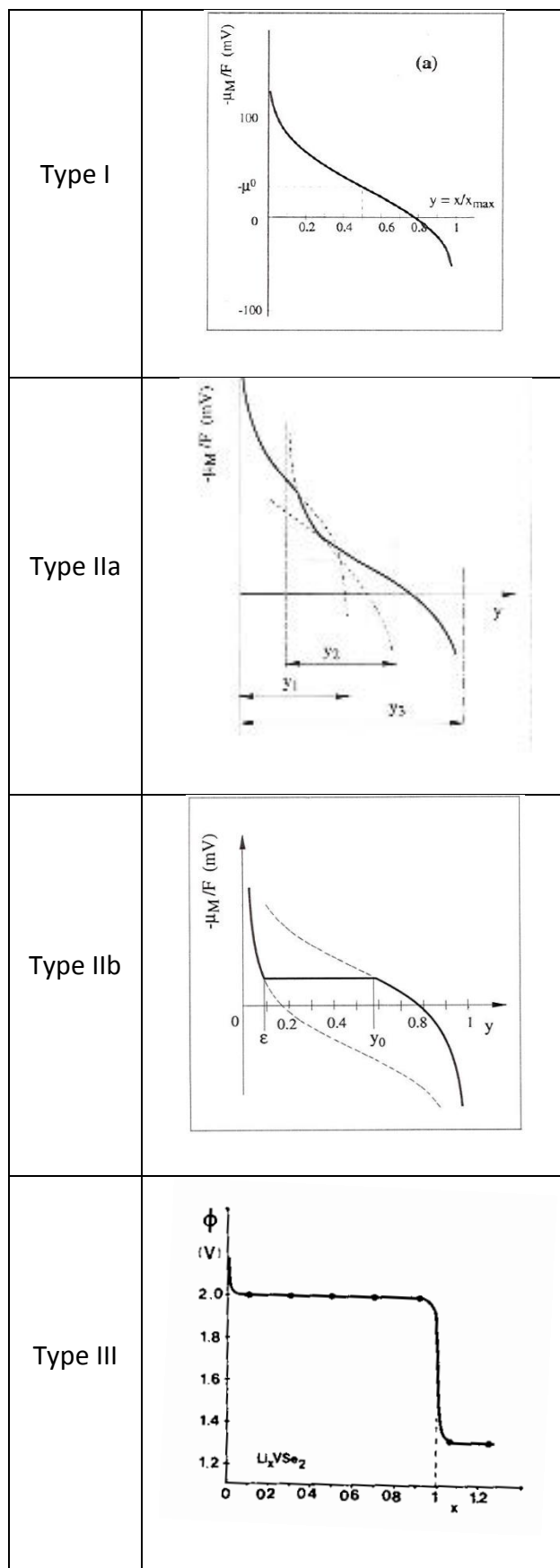


Figure II-XII : allure de la variation du potentiel de l'intercalation de l'élément M en fonction du taux de remplissage. Cas d'un matériau de type I [Depo. 1994], type II a et b [Depo. 1994] et type III [Arma. 1978]

La Figure II-XIII représente les réactions se produisant au cours des chronopotentiométries de type I, II a et b et III à l'échelle de l'électrode de travail schématisée par un carré. Le carré blanc à  $t_0$ , correspond à la phase binaire de départ. Les nuances de bleu indiquent la quantité de cation intercalé, plus le bleu est foncé, plus la quantité de cations intercalés est importante.

Pour une réaction de type I, cas d'une solution solide, la quantité de cations intercalés augmente avec le temps pour obtenir un composé ternaire ayant la composition maximale visée en fin de réaction, cela se traduit par une évolution constante du potentiel en fonction du temps.

Pour une réaction de type IIa, le tracé montre des sauts de potentiel en fonction du temps traduisant la coexistence de phases ternaires ayant des structures différentes pour obtenir en fin de réaction la phase ternaire avec la structure et la composition visée. Concernant la réaction de type IIb, le tracé montre une succession de pentes de potentiel et de plateaux en fonction du temps montrant la présence d'échantillons multiphasiques avant d'obtenir le composé ternaire en fin de réaction.

Pour la réaction de type III, le tracé montre un plateau en potentiel en fonction du temps, à l'échelle de l'électrode de travail, cela se traduit par un échantillon bi-phasique composé de la phase binaire et de la phase ternaire à la composition maximale. Leurs proportions vont évoluer pour obtenir en fin de réaction 100% de la phase ternaire.

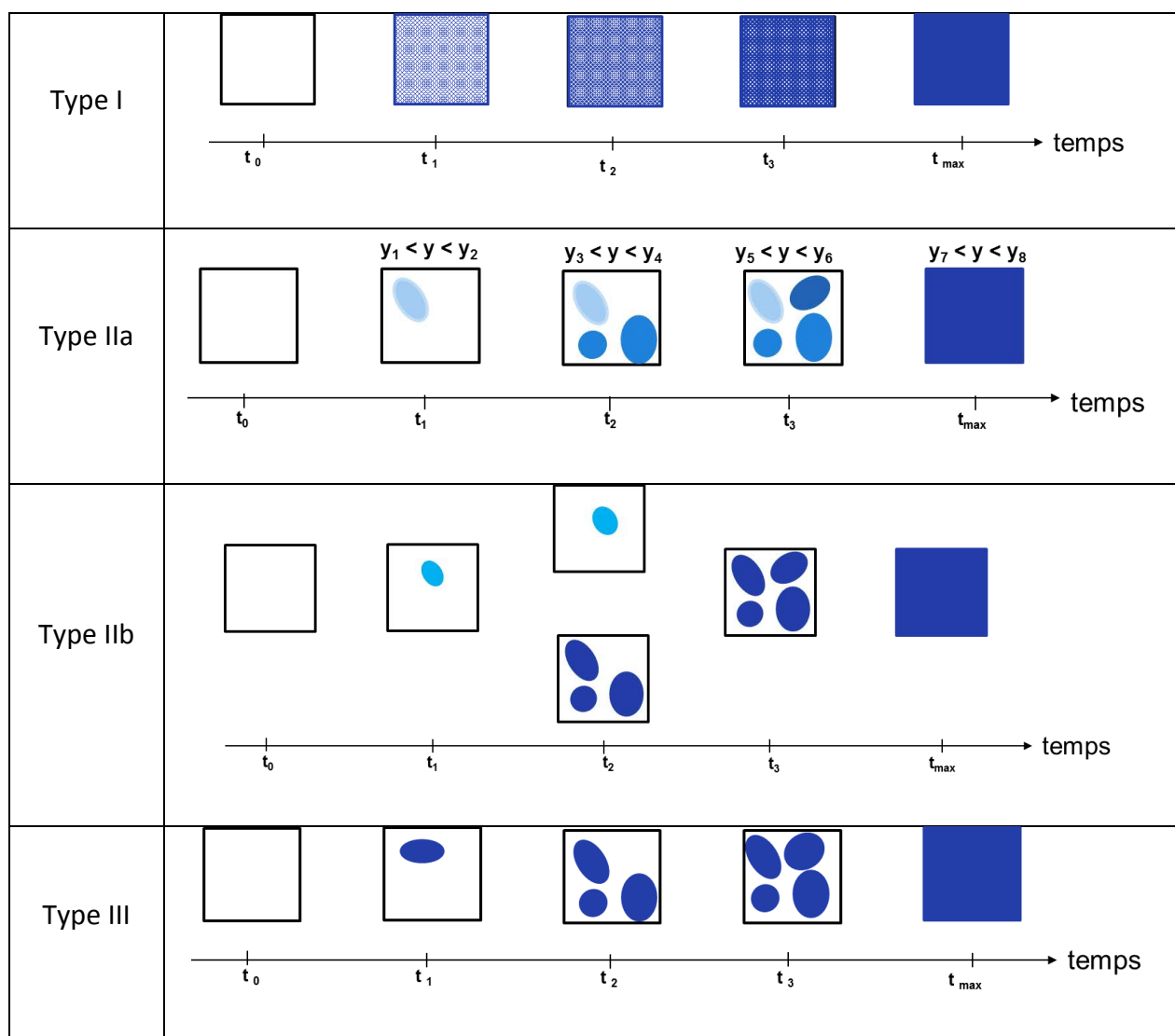


Figure II-XIII : illustrations des types de réactions se produisant au cours de l'intercalation électrochimique dans les phases de Chevrel (à l'échelle de l'électrode de travail)

Il est possible de plus d'observer successivement plusieurs types comme le montre la Figure II-XIV correspondant à l'intercalation de  $Zn^{2+}$  dans  $Mo_6S_8$ . Un première étape d'une réaction mono-phasique (solution solide) de 0 à 9 000 secondes décrite par une pente décroissante en fonction du temps, suivie de la coexistence de deux phases entre 9 000 et 21 160 secondes.

La technique de voltammétrie cyclique est une méthode transitoire qui ne laisse généralement pas le temps au système d'atteindre son état d'équilibre thermodynamique. Les caractéristiques du matériau d'électrode dépendent donc de la cinétique imposée par la méthode de mesure, par le biais de la vitesse de balayage pour la voltammétrie cyclique ou du courant imposé pour la chronopotentiométrie. En effet, le choix du courant influe sur la qualité de l'intercalation car un courant trop faible entraînerait une intercalation très lente, au contraire, un courant trop élevé engendrerait une intercalation trop rapide des sites de

surfaces en les saturant mais avec le risque de ne pas intercaler la phase complètement dans le cœur des cristallites.

Dans le cadre de ce travail du point de vue expérimental, nous avons opté pour la chronopotentiométrie dans le cas où le système d'intercalation/désintercalation présente plus d'un signal électrochimique. Cela a permis de réaliser et d'observer les différents stades de l'intercalation sur un même graphique. Le choix du courant à imposer pour la réalisation de la mesure est fixé dans une gamme de valeurs allant de 15 à 20 A/mol ( $i_{\text{début pic}}/n_{\text{électrode travail}}$ ) correspondant à un courant auquel la réaction électrochimique débute (observation d'un courant de réduction).

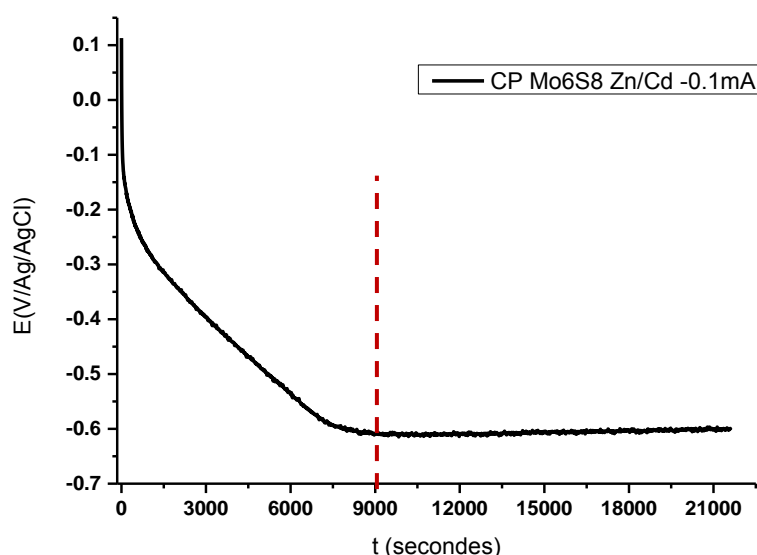


Figure II-XIV : exemple de chronopotentiométrie représentant l'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

#### **4. Diffraction des rayons X (DRX)**

Les poudres ont été analysées par diffraction des rayons X dans le but d'identifier les phases cristallisées et d'éventuelles phases secondaires. Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre BRUKER D8 Advance équipé d'un détecteur Lynxeye (géométrie  $\theta$ - $2\theta$ ) en utilisant la radiation  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Les analyses DRX ont été réalisées à Metz et à Rennes sur des appareils identiques.

Nous avons utilisé le logiciel EVA (BRUKER) pour indexer les phases constituant l'échantillon à partir de la base de données PDF4.

Des mesures *in situ* par DRX couplant électrochimie et diffraction des rayons X ont été réalisées à l'ESRF (ainsi que quelques mesures *ex situ* par DRX en capillaire). Les expériences ont été faites sur la ligne de lumière ID22 avec  $\lambda = 0.35417 \text{ \AA}$ . Dans le but de déterminer les paramètres de maille de façon précise, la cinétique d'intercalation, et idéalement l'occupation des sites cristallographiques. Les détails sur cette étude seront donnés dans le chapitre VI.

Des affinements du profil global ont été réalisés à partir des diagrammes DRX obtenus à l'ESRF par profile matching utilisant la méthode de Le Bail (sans contraintes structurales) et par la méthode de Rietveld (avec contraintes structurales) à l'aide des programmes FullProf Suite ou JANA. Ces analyses ont été réalisées dans le but de déterminer les paramètres de profil, de maille, la cinétique d'intercalation/désintercalation, et ultimement la position des atomes dans la maille et leur occupation chimique.

## **5. Microscopie électronique à balayage et microanalyse (MEB-EDS)**

L'analyse des surfaces et l'identification des produits d'intercalation ont été réalisées à l'IJL et à Rennes.

A l'IJL, les analyses ont été réalisées par un MEB (Microscope Electronique à Balayage) de paillasse Tescan Vega 3 à filament de tungstène couplé à des analyses par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy) BRUKER équipé d'un détecteur SDD (silicon drift detector) et exploité par le logiciel Esprit.

A Rennes, les analyses EDS couplées à un MEB JEOL JSM 7100 F ont été réalisées au CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse) de l'UMS ScanMAT. Le spectre est obtenu à l'aide d'un système Oxford Instrument et exploité par le logiciel AZTEC.

Le principe du microscope électronique à balayage repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon entraînant l'émission d'électrons secondaires donnant des informations sur la morphologie de l'échantillon et rétrodiffusés qui permettent d'obtenir un contraste en composition.

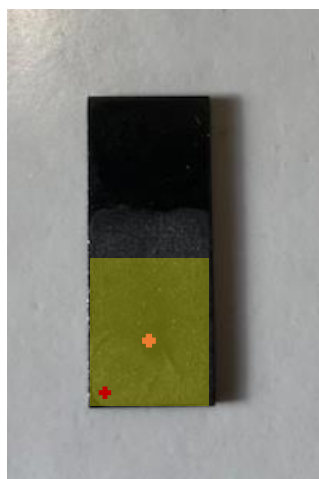
La micro-analyse EDS couplée à un microscope électronique à balayage consiste à bombarder les échantillons par des électrons, entraînant l'émission de rayons X dont l'énergie est caractéristique des éléments présents. Les analyses ont été faites à une tension d'accélération de 30 kV.

Les analyses MEB-EDS ont pour but d'une part d'observer la morphologie de l'échantillon, son état de surface, la taille des cristallites et leur répartition à la surface de l'électrode de travail.



Conjointement, l'analyse EDS permet de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon (analyse semi-quantitative) et de détecter la présence d'éventuelles impuretés (métal, éléments non-attendus). Les résultats MEB-EDS seront comparés à l'électrochimie et DRX pour déterminer si la composition est cohérente.

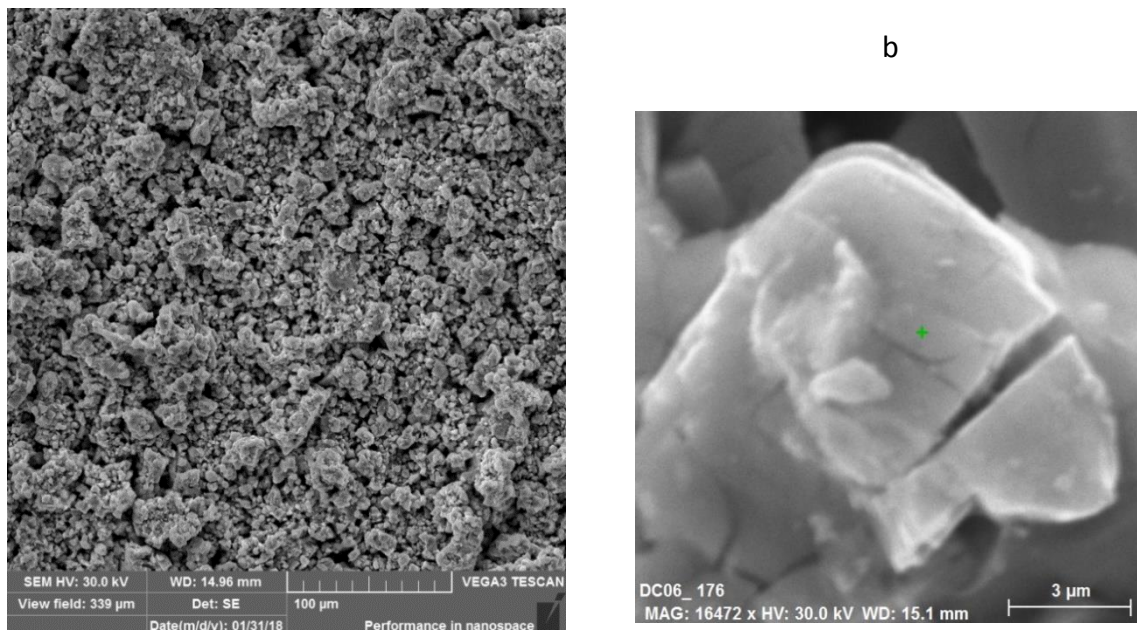
Pour avoir des valeurs comparables et reproductibles, nous avons mis en place un protocole pour déterminer les zones de l'échantillon analysées après électrochimie. Pour mieux l'illustrer, la Figure II-XV délimite la zone présentant un intérêt.



*Figure II-XV : zone de l'échantillon analysé en MEB-EDS*

La partie de l'échantillon artificiellement colorée en jaune sur la Figure II-XV détermine la surface de l'échantillon en contact avec l'électrolyte. Les analyses MEB-EDS se font dans cette zone. Une image à faible grossissement (Figure II-XVIa) est réalisée au centre de la zone (croix orange Figure II-XV) puis un autre sur une partie proche d'un coin (croix rouge Figure II-XV), de manière à tenir compte de la répartition de la couche en fonction de l'emplacement. Nous avons en effet remarqué que la couche de matière active de l'électrode est plus fine aux bords ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) qu'au centre ( $\sim 150 \mu\text{m}$ ).

Des spectres EDS sont réalisés dans des zones plus restreintes, réalisées à plus fort grossissement, (Figure II-XVIb) sur des grains de poudre. Ces analyses sont réparties sur toute la surface de l'électrode (zone colorée en jaune de la Figure II-XV). Les résultats sont exprimés en pourcentage atomique. Les multiples spectres (5 spectres en moyenne) permettent de moyenner les résultats des analyses pour avoir une composition globale de l'échantillon.



*Figure II-XVI : a) image MEB pour analyse globale, b) image pour analyse ponctuelle EDS*

Dans le chapitre III qui suit, nous allons étudier l'intercalation par voie électrochimique en milieu aqueux de cations de métaux lourds, plus précisément  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  également. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à des électrolytes mono-cationiques à une concentration de 0,1 M dans le but d'explorer les systèmes. Puis la sélectivité sera déterminée au cours de l'intercalation à partir d'électrolytes bi et tri-cationiques dans des proportions équimolaires en cation, qui sera présentée dans les chapitres IV et V.

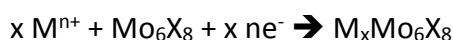
III. Intercalation électrochimique dans  
Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> à partir d'électrolytes  
mono-cationiques



## 1. Electrolytes mono-cationiques

Les systèmes d'intercalation mono-cationiques dans les phases de Chevrel sont déjà connus pour un grand nombre de cations, cette partie du travail avait pour but de nous familiariser avec les systèmes, de maîtriser la mise en électrode et de comparer ces résultats à des études antérieures. En outre, cette pré-étude sur les solutions mono-cationiques est importante pour disposer de références préalablement à l'étude des solutions multi cationiques.

L'intercalation/désintercalation pratiquée sur plaque de carbone vitreux recouverte de phase de Chevrel, selon le mode opératoire décrit dans la partie expérimentale, dans un électrolyte mono-cationique aqueux à 0,1 M en cation se fait suivant la réaction ci-dessous, où M est un cation de métaux lourds et X un chalcogène (S ou Se) :

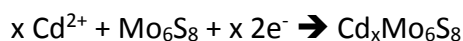


Dans cette première partie, nous allons présenter l'intercalation électrochimique de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  en milieu mono-cationique aqueux à 0,1 M dans  $Mo_6S_8$  et  $Mo_6Se_8$ . Nous avons réalisé des voltammétries cycliques exploratoires à 0,1 mV/s, l'intercalation sera réalisée par chronopotentiométrie ou par chronoampérométrie en fonction du système étudié. Puis à l'issue de l'intercalation électrochimique, les électrodes de travail ont été analysées par EDS et DRX afin de déterminer les phases présentes ainsi que leur composition.

Le cadmium a été choisi comme cation référence tout au long de ce manuscrit, nous débuterons ce chapitre par une étude détaillée de l'intercalation de  $Cd^{2+}$  dans  $Mo_6S_8$  puis  $Mo_6Se_8$ .

### i. Système Cd<sup>2+</sup>/Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

Dans le cas de ce premier exemple nous rappelons que l'intercalation du cadmium dans la phase de Chevrel se fait par la réaction suivante :



En tenant compte des charges portées par le cadmium, nous nous attendons à intercaler 2 Cd<sup>2+</sup> maximum par Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> sur la base des résultats de C. Boulanger [Boul. 1987], [Boul. 1988c] et de W. Schramm [Schr. 1981], conduisant à la composition finale Cd<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. Ceci correspond à une insertion simultanée dans les sites 1 et 2 [Levi 2009].

La masse de la phase de Chevrel de l'électrode de travail est déterminée par la technique de la double pesée. Cela permet de déterminer la quantité de matière ainsi que la quantité de coulombs nécessaires pour intercaler un cation dans la phase hôte (*Tableau III-I*).

	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	832	g/mol
m =	5,13	mg	
n =	6,17 10 <sup>-6</sup>	mol	
Q =	1,2	C	Pour un cation
Q =	2,4	C	Pour deux cations

*Tableau III-I : données de l'électrode de travail pour l'intercalation de Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>*

A une vitesse de balayage de 1 mV/s le voltampérogramme (Figure III-I) présente un signal en réduction à -0,700 V vs. Ag/AgCl et en oxydation à -0,450 V vs. Ag/AgCl correspondant à l'intercalation et à la désintercalation du cation dans la maille, respectivement, observation conforme à ce qui est indiqué dans la littérature d'après les travaux de Boulanger [Boul. 1987], [Boul. 1988c] et de W. Schramm [Schr. 1981].

Les flèches montrent le sens de balayage à partir du potentiel en circuit ouvert (OCP).

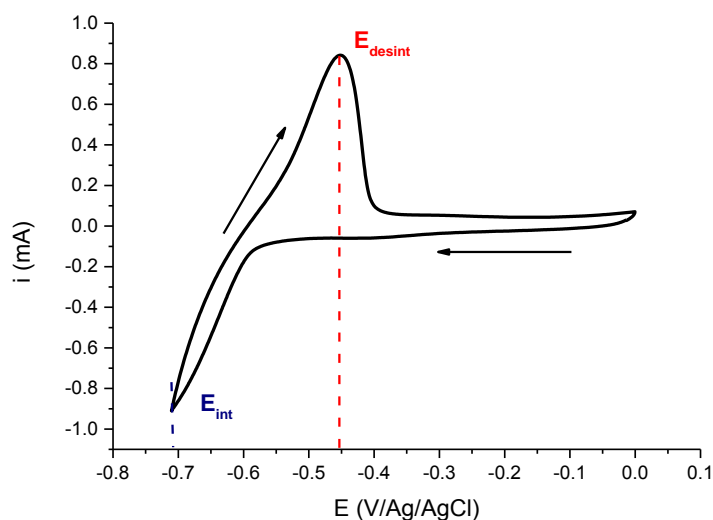


Figure III-I : Voltammétrie cyclique de  $\text{Cd}^{2+}$  à 0,1 M dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à 1 mV/s à  $T_{amb}$

La Figure III-II, présente la voltammétrie cyclique (CV) dans le même électrolyte à une vitesse de balayage de 0,1 mV/s, la forme des signaux ainsi que le potentiel auquel le pic présente l'intensité maximale pour l'intercalation et pour la désintercalation sont mieux définis. En effet, la réaction a plus de temps pour se dérouler.

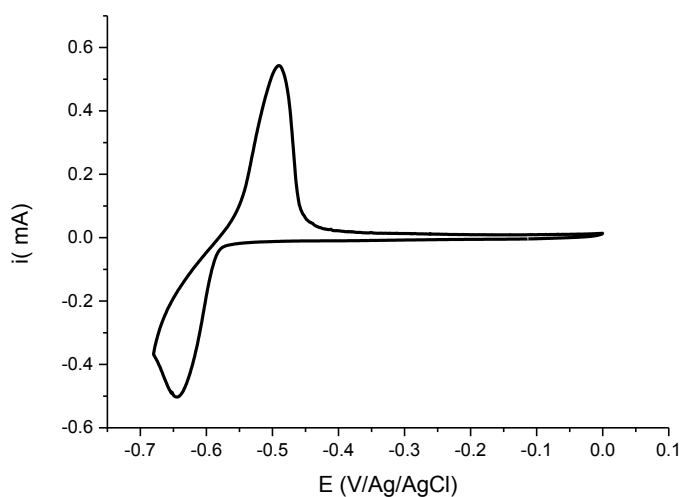


Figure III-II : voltammétrie cyclique de  $\text{Cd}^{2+}$  à 0,1 M dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à 0,1 mV/s à  $T_{amb}$

La valeur  $\Delta E$  à différentes vitesses d'exploration en potentiel (Tableau III-II) permet de déterminer si la réaction électrochimique est réversible ou non. En comparant la valeur de  $\Delta E$  à 0,1 et 1 mV/s, il s'avère que la réaction électrochimique n'est pas réversible car  $\Delta E$  varie avec la vitesse de balayage.

La quantité de coulombs a été déterminée par intégration des pics de la voltammétrie cyclique en réduction ( $Q^-$ ) et en oxydation ( $Q^+$ ), le rapport ( $Q^+/Q^-$ ) permet de déterminer si l'intercalation est réversible ou non. Nous parlerons alors de réversibilité physique totale si la valeur est égale à 1, si elle est inférieure à 1, la désintercalation est partielle, si elle est supérieure à 1, cela signifie qu'il y a plus de cations désinsérés qu'insérés (comme dans le cas de plusieurs cycles de voltammétrie cyclique) ou qu'une réaction supplémentaire intervient. Les valeurs du rapport ( $Q^+/Q^-$ ) du Tableau III-II montrent que les réactions d'intercalation menées pour des cycles à 1 et 0,1 mV/s ne sont pas réversibles, la désintercalation est partielle. Le cycle à 1 mV/s présente cependant une meilleure réversibilité que le cycle à 0,1 mV/s. Cette différence dans les valeurs peut s'expliquer par le fait qu'à vitesse plus élevée la réaction a moins le temps de se développer, en lien avec une diffusion plus limitée des cations dans les canaux dans l'épaisseur de l'échantillon, par comparaison à une réaction réalisée avec une vitesse de balayage dix fois inférieure.

V Balayage mV/s	$E_{int}$ (V)	$E_{désint}$ (V)	$\Delta E_p$ (V)	$Q^+$ (C)	$Q^-$ (C)	$Q^+/Q^-$
<b>1</b>	-0,7	-0,45	0,25	0,11	0,13	0,85
<b>0,1</b>	-0,64	-0,5	0,14	0,41	0,52	0,79

Tableau III-II : potentiels intercalation /désintercalation caractéristiques du système à 1 et 0,1 mV/s

Nous avons également suivi l'intercalation de  $Cd^{2+}$  par chronoampérométrie (CA) au potentiel d'insertion du cadmium, tel que représenté sur la Figure III-III. Nous avons fixé le potentiel de réaction au maximum du pic d'intercalation souhaité et le courant est mesuré en fonction du temps. La quantité de coulombs est déterminée en intégrant l'aire comprise entre l'axe des abscisses et le tracé de la chronoampérométrie. Les courbes chronoampérométriques ont une forme exponentielle (Figure III-III), le courant tend vers une valeur nulle pour un temps infini. La progression de la courbe dépend de la quantité de cations à intercaler, plus il y a de matière, plus l'intercalation sera longue puisque la charge à appliquer sera importante. Pour la chronoampérométrie de la Figure III-III à -0,645 V vs. Ag/AgCl, 2 coulombs ont été utilisés pour réaliser l'intercalation qui a duré 85 000 secondes correspondant à 1,7  $Cd^{2+}$  intercalés par  $Mo_6S_8$  en se référant au Tableau III-I, où 1,2 C sont nécessaires pour intercaler 1  $Cd^{2+}$  par unité formulaire.



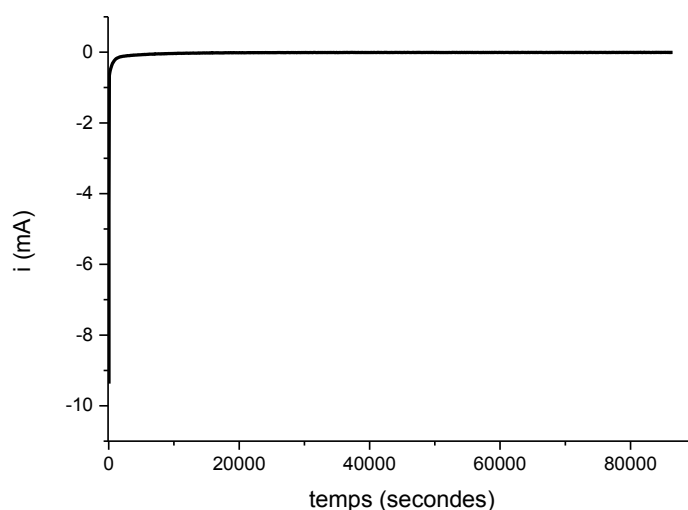


Figure III-III : Suivi par chronoampérométrie de l'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  à 0,1 M dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à  $E = -0,645 \text{ V}$  à  $T_{\text{amb}}$

Le diagramme de diffraction des rayons X de la Figure III-IV réalisé après intercalation par chronoampérométrie montre une composition bi-phasique de l'échantillon. La phase binaire de départ a disparu, elle s'est transformée lors de l'intercalation en  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $a = 9,41722(5) \text{ \AA}$  et  $c = 10,74191(9) \text{ \AA}$ ) et «  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  » ( $a = 9,81853(9) \text{ \AA}$  et  $c = 10,56478(17) \text{ \AA}$ ) déterminés suite à l'affinement de Rietveld qui sera présenté en détail dans le chapitre VI. Les deux phases ternaires que nous appellerons respectivement riche pour  $\text{Cd}_2$  et pauvre pour  $\text{Cd}_1$  sont présentes environ à hauteur de 50%/50% si nous nous référons qualitativement au rapport des intensités du pic le plus intense à  $2\theta$   $13,3^\circ$  et  $13,6^\circ$ .

Notons la présence d'un pic à  $2\theta = 40,5^\circ$  correspondant au molybdène métallique, qui n'était pas présent dans la phase binaire de départ. Il peut résulter de l'électrochimie réalisée sur l'électrode mais pour le moment son origine reste non élucidée.

Par mesure de simplification, nous dénommerons phase riche le composé «  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  », toutefois, cela n'implique pas que la teneur précise en Cd atteigne rigoureusement 2, dans le cas présent la valeur correspondant à 2C est de  $\text{Cd}_{1,7}$  d'après la chronoampérométrie.

Une étude approfondie sur les aspects structuraux sera présentée dans le chapitre VI s'intéressant plus spécifiquement à la détermination de la structure de la phase riche.

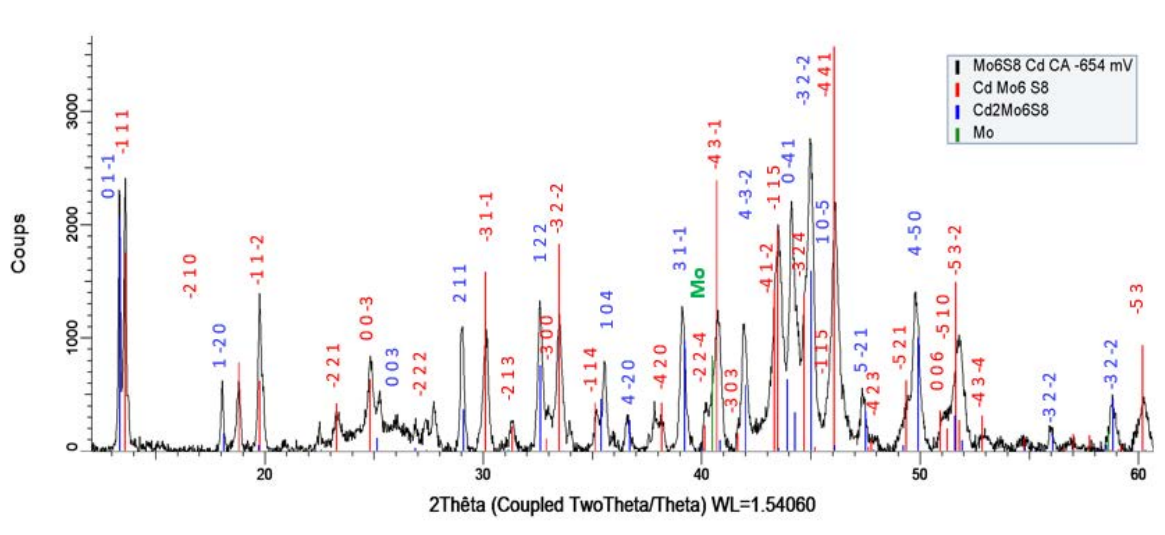


Figure III-IV : diagramme de diffraction des rayons X après intercalation de  $Cd^{2+}$  à 0,1 M par chronoampérométrie dans  $Mo_6S_8$  à  $T_{amb}$

Suite à l’intercalation et afin de vérifier la composition élémentaire de l’échantillon, des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie en dispersion d’énergie (EDS) ont été réalisées. La Figure III-V représente la surface de l’échantillon observé par MEB. La matrice active est répartie uniformément à la surface du support de l’électrode. D’après cette image et celles de la Figure III-VI, il est observé des grains de quelques microns et des agrégats pouvant atteindre 20  $\mu m$ .

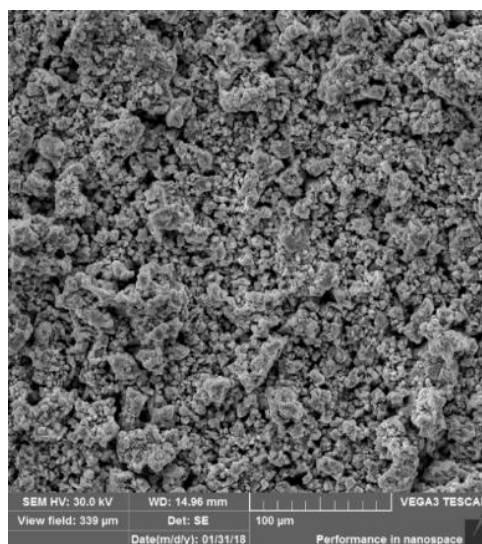


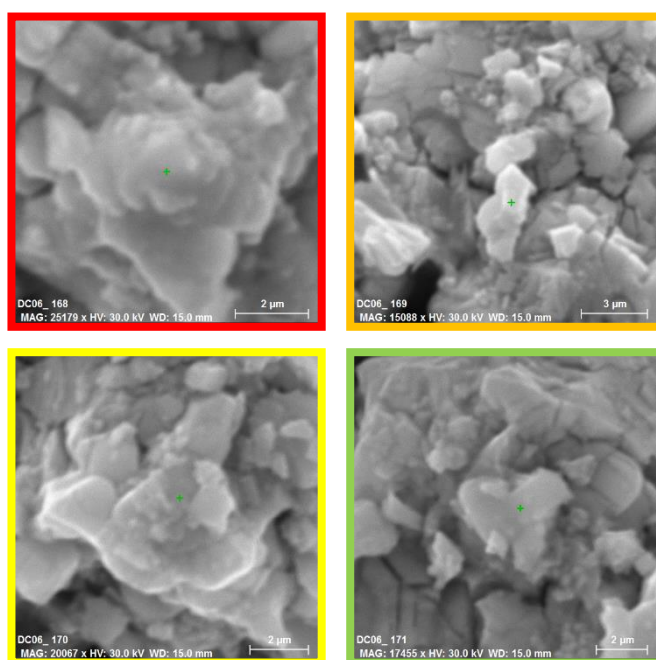
Figure III-V : image par microscopie électronique à balayage de l’échantillon intercalé après chronoampérométrie

L’EDS permet d’obtenir la composition élémentaire de l’électrode après traitement électrochimique. Des analyses sur plusieurs points ont été réalisées. La composition est indiquée dans le Tableau III-III selon la nomenclature  $Cd : Mo : S = x : y : z$ , en normalisant à z

= 8 pour la teneur en soufre. Nous avons choisi de normaliser la composition à S = 8 (car il est constaté quelquefois la présence de molybdène métallique alors que le chalcogène est entièrement engagé dans la phase de Chevrel).

Les couleurs des images de la Figure III-VI servent à illustrer les zones qui ont été étudiées par analyse ponctuelle dans le Tableau III-III (au centre de l'image, avec un grossissement typique de x20 000). Les cases blanches correspondent aux zones à petit grossissement (zones plus larges 200x200  $\mu\text{m}^2$ ). Pour tous les résultats d'analyse EDS présentés dans ce manuscrit, la procédure décrite ci-dessus a été appliquée.

Le cadmium a bien été détecté, la valeur moyenne est proche de 2 Cd par  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et de la valeur de 1,7 estimée par la quantité de coulomb. Il existe des zones plus riches en Cd que d'autres, cette différence pourrait s'expliquer par une intercalation plus forte dans des zones à l'interface liquide/phase de Chevrel. Nous remarquons globalement une évolution de la teneur en molybdène, en l'occurrence une sur-stœchiométrie en Mo. En effet, nous rappelons que la composition moyenne de la phase de départ analysée par EDS est  $\text{Mo}_{5,7}\text{S}_8$ . Toutefois, au cours de l'électrochimie, nous n'avons pas observé le développement d'une teinte bleutée à l'interface électrode/électrolyte qui témoignerait de l'oxydation du Mo dans la matrice active. De plus le potentiel en oxydation n'a pas atteint la valeur d'oxydation de la phase de Chevrel (0,400 V vs. Ag/AgCl).  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  est une phase métastable qui se décompose en Mo et  $\text{MoS}_2$ , d'où peut-être cette évolution d'une phase réactive par électrochimie.



Scan	1	2	3	4	5	6
Mo	7,8	6,8	6,6	8,2	5,8	6,7
S	8	8	8	8	8	8
Cd	2,5	2,2	2	1,3	1,8	1,9

Tableau III-III : résultats analyse EDS (résultats exprimés en pourcentage atomique)

Figure III-VI : zones analysées en EDS

## ii. Système Cd<sup>2+</sup>/ Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

Nous abordons maintenant l'étude de l'intercalation du cadmium dans la phase de Chevrel sélénée.

Des travaux antérieurs à cette thèse ont reporté que le cadmium s'intercale en deux stades par électrochimie à hauteur de 2 cations par Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> notamment par C. Boulanger [Boul. 1987] [Boul. 1988c] et [Dols. 1982], [Segh. 2009] [Levi 2009]. La composition maximale Cd<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> suggère une occupation du cation dans les deux sites 1 et 2 [Gock. 1987] dans le composé.

Les caractéristiques de l'électrode sont présentées Tableau III-IV. A partir de la masse de la phase de Chevrel formant l'électrode de travail, une charge de 3,54 C est nécessaire pour intercaler un cation Cd<sup>2+</sup> dans la maille et 7,08 C pour intercaler deux cations dans la maille.

	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	1207	g/mol
m =	22,14	mg	
n =	1,83 10 <sup>-5</sup>	mol	
Q =	3,54	C	Pour un cation
Q =	7,08	C	Pour deux cations

Tableau III-IV : tableau des caractéristiques de l'électrode Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

La voltammétrie cyclique de Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> à 0,01 mV/s est présentée Figure III-VII. Le tracé présente deux pics en réduction ainsi qu'en oxydation. Le premier pic d'intercalation à -0,353 V vs. Ag/AgCl nommé E<sub>int1</sub> correspond à l'intercalation des cations pour former le composé ternaire Cd<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> à partir de la phase binaire Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>. Cette étape correspond à la saturation des cavités 1 de la phase [Gock. 1987].

Le pic d'intercalation à -0,522 V vs. Ag/AgCl est attribué à la formation du composé ternaire Cd<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> à partir du composé ternaire pauvre en cadmium Cd<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>. Ce stade correspond à la saturation des cavités 2 de la phase de Chevrel [Yvon 1979], [Gock. 1987], [Levi 2009].

Les deux pics observés en désintercalation correspondent à la désintercalation de la phase Cd<sub>2</sub> en Cd<sub>1</sub> à -0,420 V vs. Ag/AgCl puis à la désintercalation de Cd<sub>1</sub> en phase binaire à -0,257 V vs. Ag/AgCl.

Deux stades d'intercalation sont distincts, contrairement à ce qui est observé pour la phase à base de soufre. Pour mieux comprendre le mécanisme d'intercalation du cadmium dans cette phase, nous avons déterminé la charge correspondant à chaque pic, pouvant correspondre à l'évolution de la composition des phases de Chevrel pour chaque stade.

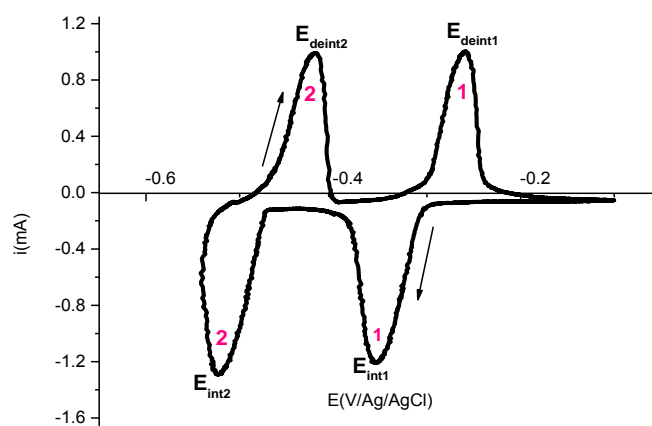


Figure III-VII : Voltammétrie cyclique de  $\text{Cd}^{2+}$  à 0,1 M dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à 0,01 mV/s à  $T_{\text{amb}}$ . En magenta sont indiqués les signaux d'intercalation/désintercalation 1 et 2

Les caractéristiques de la voltammétrie cyclique de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à 0,01 mV/s sont présentées Tableau III-V. Les valeurs de  $\Delta E$  pour les deux systèmes sont proches, montrant que la réaction électrochimique est réversible mais lente, car la valeur ne dépend pas de la vitesse de balayage tout en étant supérieure à 0,030 V. La réversibilité du processus physique d'intercalation/désintercalation pour le premier signal électrochimique est supérieure à 1 cela indique que la quantité de cations désintercalés est supérieure à la quantité de cations insérés, ils peuvent résulter des cycles précédents ou du second pic. Notons que pour le deuxième signal la réversibilité n'est pas totale car 30% des cations insérés ne sont pas désintercalés. L'irréversibilité du second stade peut s'expliquer par la présence du signal électrochimique de dépôt métallique à un potentiel proche du deuxième signal, qui n'est pas représenté sur ce tracé mais qui a été observé au cours de cycles électrochimiques exploratoires. Nous avons déterminé sa présence au cours de nos expériences à un potentiel voisin de -0,550 V vs. Ag/AgCl.

Le rapport  $Q^+_{\text{tot}}/Q^-_{\text{tot}}$  du Tableau III-V prend en compte la quantité de coulombs pour le signal 1 et 2 d'intercalation ainsi que pour les signaux de désintercalation. Il permet de tenir compte de la réversibilité du processus physique de la réaction. La réaction d'intercalation et désintercalation globale du cadmium dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  présente une bonne réversibilité physique, alors que lorsque nous prenons les signaux séparément, la réversibilité du processus physique d'intercalation/désintercalation est moins bonne.

0,01 mV/s	$E_{int}$ (V)	$E_{désint}$ (V)	$\Delta E$ (V)	$Q^+$ (C)	$Q^-$ (C)	$Q^+ / Q^-$	$Q^+_{tot} / Q^-_{tot}$
<b>Signal 1</b>	-0,353	-0,257	0,096	1,2	1	1,2	0,9
<b>Signal 2</b>	-0,522	-0,420	0,102	1,1	1,6	0,7	

Tableau III-V : caractéristiques électrochimiques du système d'intercalation  $Cd^{2+}$  à 0,1 M dans  $Mo_6Se_8$  à  $T_{amb}$  extraites à partir de la voltammétrie cyclique à 0,01 mV/s

Nous avons déterminé l'évolution du rapport  $Q^+_{tot}/Q^-_{tot}$  sur de la voltammétrie cyclique, il en ressort que ce rapport reste constant au cours de 10 cycles consécutifs.

La Figure III-VIII correspond à une chronoampérométrie (CA) à -0,386 V vs. Ag/AgCl au premier stade d'intercalation du cadmium dans  $Mo_6Se_8$ . La quantité de coulombs associée à ce tracé est de 1,7 C. D'après le Tableau III-IV avec cette quantité nous avons inséré 0,54 Cd par  $Mo_6Se_8$  correspondant à une intercalation partielle ou à un mélange de phase binaire et ternaire.

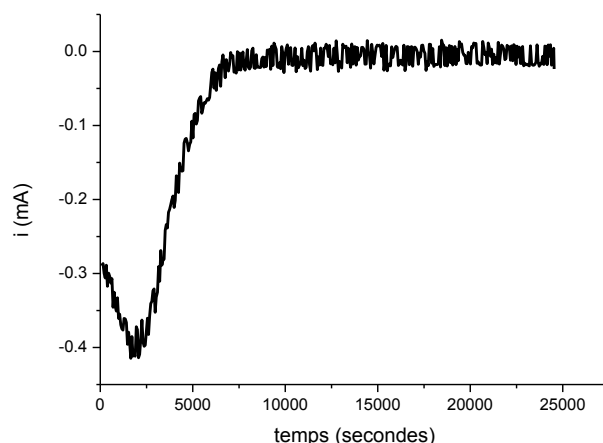


Figure III-VIII : chronoampérométrie d'intercalation de  $Cd^{2+}$  à 0,1 M dans  $Mo_6Se_8$  à -0,386 V vs. Ag/AgCl à  $T_{amb}$

Le diagramme de diffraction des rayons X réalisé après intercalation du cadmium à -0,386 V vs. Ag/AgCl correspondant au premier stade d'intercalation du cation dans  $Mo_6Se_8$  est présenté Figure III-IX qui met en évidence un mélange de phases constitué de la phase binaire de départ  $Mo_6Se_8$  ( $a = 9,546 \text{ \AA}$  et  $c = 11,209 \text{ \AA}$ ) et de la phase ternaire pauvre  $Cd_1Mo_6Se_8$  ( $a = 9,782 \text{ \AA}$  et  $c = 11,181 \text{ \AA}$ ). Les paramètres de maille proviennent des données extraites de la base de données EVA SUITE, la phase ternaire étant majoritaire. Sur la base des résultats de Yvon *et al.* [Yvon 1979] pour des phases réalisées par voie céramique et de Gocke par électrochimie [Gock. 1987], il est possible d'attribuer à ce stade électrochimique l'intercalation des cations dans la cavité 1.

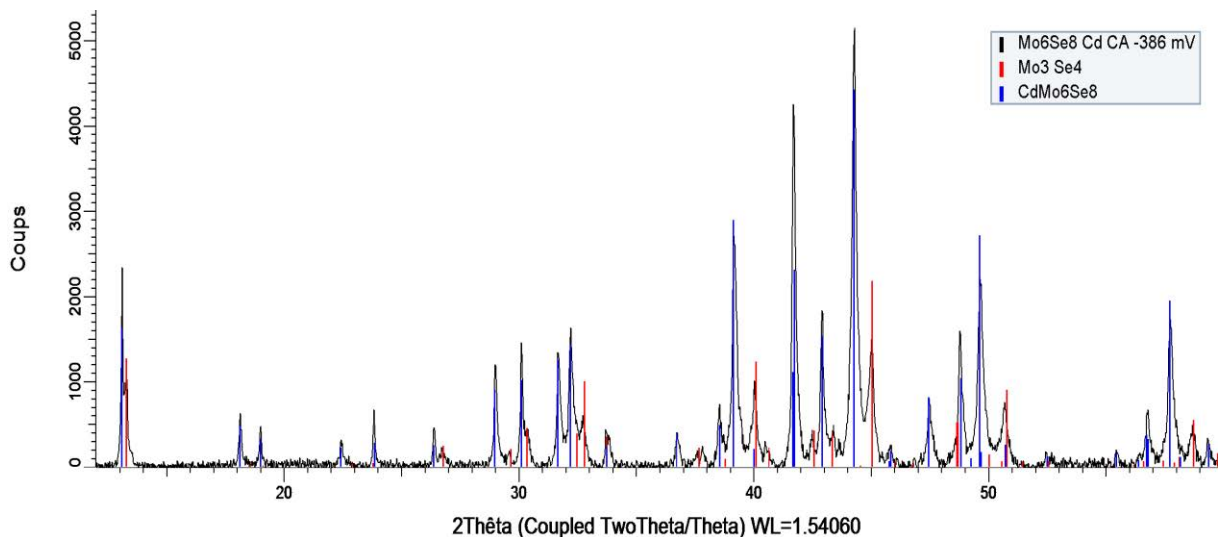


Figure III-IX : diagramme DRX après intercalation de  $Cd^{2+}$  à 0,1 M  $Mo_6Se_8$  à -0,386 V vs. Ag/AgCl à  $T_{amb}$

Le Tableau III-VI regroupe les analyses EDS réalisées après le premier stade d'intercalation de  $Cd^{2+}$  dans  $Mo_6Se_8$ , en normalisant comme précédemment la composition à S=8. La quantité de cadmium détectée est proche de 1, cette valeur est en accord avec les résultats précédents attendus par électrochimie ainsi que les observations faites en DRX. Notons une sur-stœchiométrie en Mo, qui n'est pas observée en DRX par des pics supplémentaires attribués au Mo.

<b>Mo</b>	7,2	6,9	6,6	6,8	10
<b>Se</b>	8	8	8	8	8
<b>Cd</b>	0,8	0,8	0,8	0,9	1,1

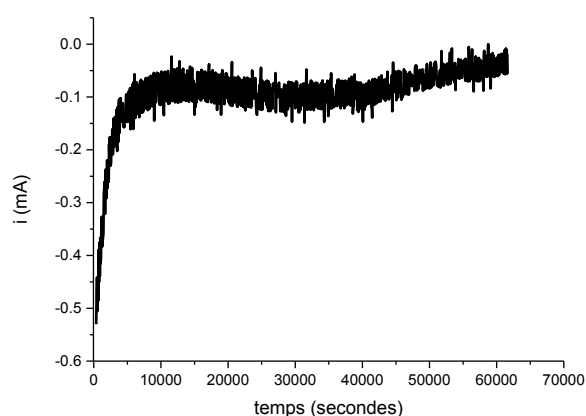
Tableau III-VI : analyse EDS de l'électrode de travail après intercalation par chronoampérométrie de  $Cd^{2+}$  à 0,1 M dans  $Mo_6Se_8$  à -0,386 V vs. Ag/AgCl à  $T_{amb}$  (résultats exprimés en pourcentage atomique)

Considérons maintenant le deuxième stade d'intercalation du cadmium dans  $Mo_6Se_8$  pour former  $Cd_2Mo_6Se_8$  à partir de  $Cd_1Mo_6Se_8$  et  $Mo_6Se_8$ , l'intercalation a été poursuivie sur la même électrode.

L'intercalation a été réalisée par chronoampérométrie à -0,555 V vs. Ag/AgCl, le tracé est présenté Figure III-X. Cette courbe présente une forme exponentielle correspondant au courant utilisé pour intercaler les cations à ce potentiel. Le courant diminue en fonction du temps car le nombre de sites vacants pour l'intercalation diminue, la réaction arrive à saturation. La quantité de charges utilisée au cours de l'intercalation est égale à 5,6 C. D'après le Tableau III-IV, plus d'un cation est inséré dans la maille. Si on tient compte de la quantité utilisée pour le stade 1, à ce stade 7,3 C sont mis en jeu globalement. La quantité pour

intercaler deux cations dans la maille est de 7,08 C. Théoriquement nous devrions donc avoir un échantillon monophasique  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

Notons une diminution du courant accentuée entre 0 et 10 000 secondes. La quantité de coulombs dans cet intervalle de temps est égale à 1,6 C, si nous ajoutons à cette quantité de coulombs celle obtenue au cours de la chronoampérométrie de la Figure III-VIII, nous obtenons une charge totale de 3,3 C. En se reportant au Tableau III-IV, cette quantité de coulombs est très proche de celle nécessaire pour intercaler un cation dans la maille. Puis le courant entre 10 000 et 63 000 secondes pourrait servir à la formation de la phase ternaire riche à partir du composé ternaire pauvre formé à la première et au début de la deuxième chronoampérométrie. La quantité de coulombs entre 10 000 et 63 000 secondes est égale à 4 C.



*Figure III-X : chronoampérométrie du deuxième stade d'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  à 0,1 M dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à -0,555 V vs. Ag/AgCl à  $T_{amb}$*

Le diagramme de DRX de l'électrode de travail après le deuxième stade d'intercalation de la Figure III-XI montre un échantillon bi-phasique. «  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  » ( $a = 10,2463 \text{ \AA}$  et  $c = 10,94610 \text{ \AA}$ ) est la phase majoritaire,  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ( $a = 9,79010 \text{ \AA}$  et  $c = 11,18830 \text{ \AA}$ ) le composé minoritaire d'après les intensités des pics à  $2\theta = 13^\circ$ , et de l'ensemble du diagramme. La structure de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  inconnue au début de ce travail a été déterminée en cours de thèse, plus de détails seront donnés chapitre VI. Ce résultat confirme les travaux de Levi *et al.* [Levi 2009] qui attribue ce signal à la saturation des cavités 1 de la phase riche, et l'occupation de la cavité 2 également. Notons que la phase binaire de départ n'est plus présente. En effet, au cours de cette seconde intercalation, le composé initial n'ayant pas réagi, accueille du cadmium pour



se transformer en un composé ternaire au cadmium. La poursuite de l'intercalation a permis l'enrichissement en cadmium de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  pour donner «  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ».

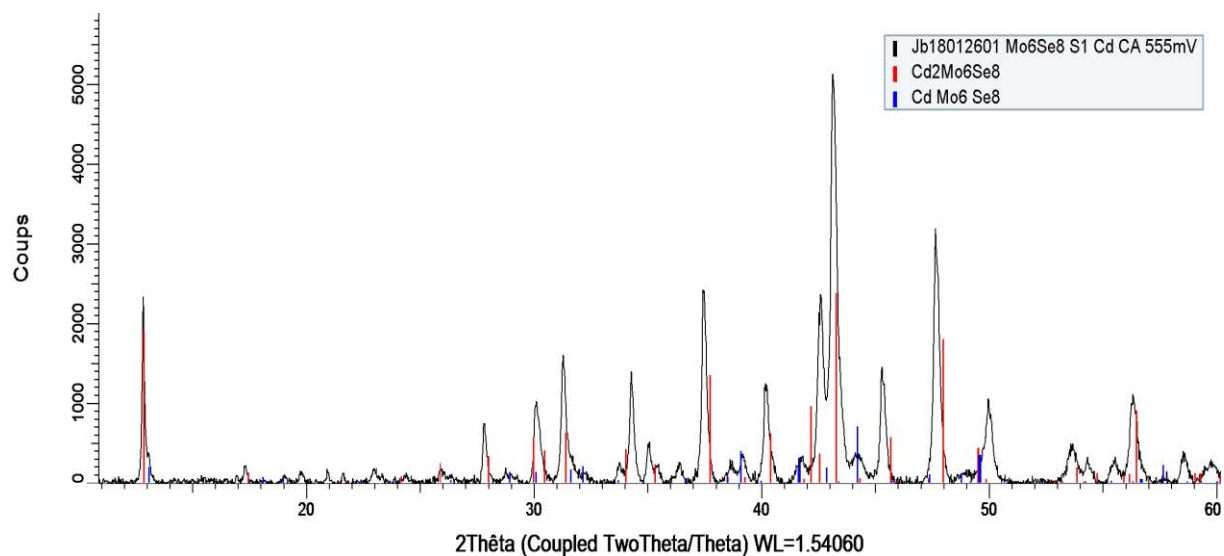


Figure III-XI : diagramme DRX après intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  à 0,1 M  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à -0,555 V vs. Ag/AgCl à  $T_{amb}$

Le Tableau III-VII présente les résultats d'analyse EDS après le deuxième stade d'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . La quantité de Cd déterminée est égale à 2, ce qui est en accord avec la valeur théorique attendue suite à l'électrochimie et observée par DRX. Nous observons comme précédemment un excès de Mo, qui toutefois n'apparaît pas sur le diagramme de diffraction des rayons X sous forme d'un pic distinct.

<b>Mo</b>	6,6	6,7	10,3	6,8	10	10,9
<b>Se</b>	8	8	8	8	8	8
<b>Cd</b>	1,8	1,8	2,6	1,7	2,2	2,4

Tableau III-VII : analyse EDS de l'électrode de travail après le deuxième stade d'intercalation (résultats exprimés en pourcentage atomique)

## **2. Conclusion intermédiaire : Observations sur l'intercalation du cadmium dans les deux systèmes sulfure et séléniure**

Nous avons mené de façon similaire l'étude de l'intercalation/désintercalation du cadmium dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , par voie électrochimique. Après avoir suivi par voltammétrie cyclique les étapes d'oxydation/réduction, l'intercalation a été menée par chronoampérométrie à potentiel imposé. L'évolution à différents stades a été suivie par analyse de composition EDS et par diffraction des rayons X afin de déterminer les phases cristallisées en présence.

Le point important à mettre en avant est que l'insertion ne se fait pas de manière graduelle (monophasique) mais bi-phasique et ceci dans les deux cas.

La quantité de charge utilisée lors des chronoampérométries est supérieure à celle déterminée par calcul, permettant d'atteindre des ternaires à 2 cadmium par entités formulaires mais l'insertion n'est pas conduite au stade complet car il reste une teneur de ternaire à 1 cadmium en fin de chronoampérométrie.

Le mécanisme d'intercalation est très différent entre les deux systèmes sulfure et séléniure. En effet, alors qu'un seul signal oxydation/réduction est observé dans le cas de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , deux signaux à des potentiels bien distincts apparaissent pour  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . La phase  $\text{Cd}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  avec différentes valeurs de  $x$ , comprises entre 1 et 2 d'après les analyses en DRX sur poudre, est obtenue à partir du binaire  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Au contraire, dans la phase  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , les deux signaux sont associés à deux cavités cristallines (cavités 1 et 2), tel que cela a déjà été observé par *Gocke et al.* [Gock. 1987]. Dans ce travail nous avons mis en évidence que le système analysé fait apparaître deux phases, une pauvre et une riche en cadmium, respectivement  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  et «  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ». La phase riche en cadmium est obtenue à partir de la phase ternaire pauvre, après consommation de la phase binaire hôte dans les conditions mises en œuvre dans ces expériences, car nous savons qu'il y a des effets cinétiques qui peuvent conduire à la phase riche directement. Ce mécanisme a fait l'objet d'une étude structurale approfondie qui sera présentée dans le chapitre VI.

Dans les deux cas, une sur-stœchiométrie en molybdène est observée. La sur-stœchiométrie en molybdène survient suite à l'électrochimie sans qu'une explication ne puisse être avancée à ce stade de l'étude. Des expériences complémentaires devraient être entreprises pour identifier le phénomène.

### 3. Autres électrolytes mono-cationiques

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats d'intercalation dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  pour les différents cations étudiés.

#### i. Insertion de $\text{Co}^{2+}$

La phase de Chevrel synthétisée par voie solide est répertoriée pour une teneur maximale en cobalt de  $\text{Co}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  [Laws. 1972]. Par électrochimie, Seghir [Segh.2009a] et [Segh. 2011] a obtenu par intercalation électrochimique le composé  $\text{Co}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

Dans le cadre d'études par synthèse en chimie du solide,  $\text{CoMo}_6\text{Se}_8$  a été indexée [Manc. 2003] par voie solide. Les travaux de Seghir [Segh. 2009a] ont cependant montré que le cobalt ne s'intercale pas dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  par électrochimie.

#### a. Système $\text{Co}^{2+}/\text{Mo}_6\text{S}_8$

Dans le cas du cobalt, nous nous attendons donc à observer un composé ternaire  $\text{Co}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  pour la phase soufrée et pas d'intercalation pour la phase sélénée si nous nous basons sur les études électrochimiques antérieures menées au Laboratoire.

A partir de la masse de l'électrode soufrée (5,2 mg) nous avons estimé qu'il faut 1,2 C pour intercaler un cation dans la maille et 2,4 C pour intercaler deux cations (Tableau III-VIII).

	$\text{Mo}_6\text{S}_8$	832	g/mol
m=	5,2	mg	
n=	$6,25 \cdot 10^{-6}$	mol	
Q=	1,2	C	Pour un cation
Q=	2,4	C	Pour deux cations

Tableau III-VIII : tableau des caractéristiques de l'électrode  $\text{Mo}_6\text{S}_8$

La Figure III-XIIa montre dans un premier temps le tracé de la voltammétrie cyclique du cobalt dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  réalisée à 0,1 mV/s dans un domaine de potentiel allant de -0,600 V à -0,200 V vs. Ag/AgCl (courbe noire). On observe d'une part deux signaux en réduction à -0,480 V et -0,600 V vs. Ag/AgCl le premier correspondant à l'intercalation du cobalt, cette observation est conforme aux travaux de S. Seghir [Segh. 2009a], le deuxième que l'on pourrait attribuer au dépôt métallique de  $\text{Co}^0$ . D'autre part en oxydation, deux signaux sont également observés à

-0,520 V et -0,300 V vs. Ag/AgCl. Le pic au plus bas potentiel est attribué à la dissolution de Co métallique, celui à -0,300 V vs. Ag/AgCl à la désintercalation de  $\text{Co}^{2+}$ .

Dans un deuxième temps, la gamme de potentiel a été réduite afin de ne pas observer le pic de déposition du métal. Le tracé en rouge (Figure III-XIIa) présente un pic en réduction à -0,460 V vs. Ag/AgCl attribué à l'intercalation du cobalt, et un pic dédoublé en oxydation dans une gamme de potentiel de -0,370 V à -0,300 V vs. Ag/AgCl.

L'insertion menée par chronopotentiométrie pour  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à -0,1 mA pendant 15 700 secondes met en évidence un potentiel correspondant à un plateau (-0,430 V vs. Ag/AgCl) (Figure III-XIIb) traduisant une insertion en mode bi-phasique. Ce potentiel correspond à un potentiel de début de l'intercalation Figure III-XIIb. 1,57 C ont été enregistrés au cours de la chronopotentiométrie, valeur largement supérieure à la quantité nécessaire pour intercaler un cation dans cette électrode (1,2 C). Si cette charge est exclusivement dédiée à l'intercalation cela conduirait à un composé de formule  $\text{Co}_{1,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$  mais elle peut également servir à déposer du cobalt métal voire l'intercalation de protons comme signalé par Göcke pour le nickel [Gock 1987].

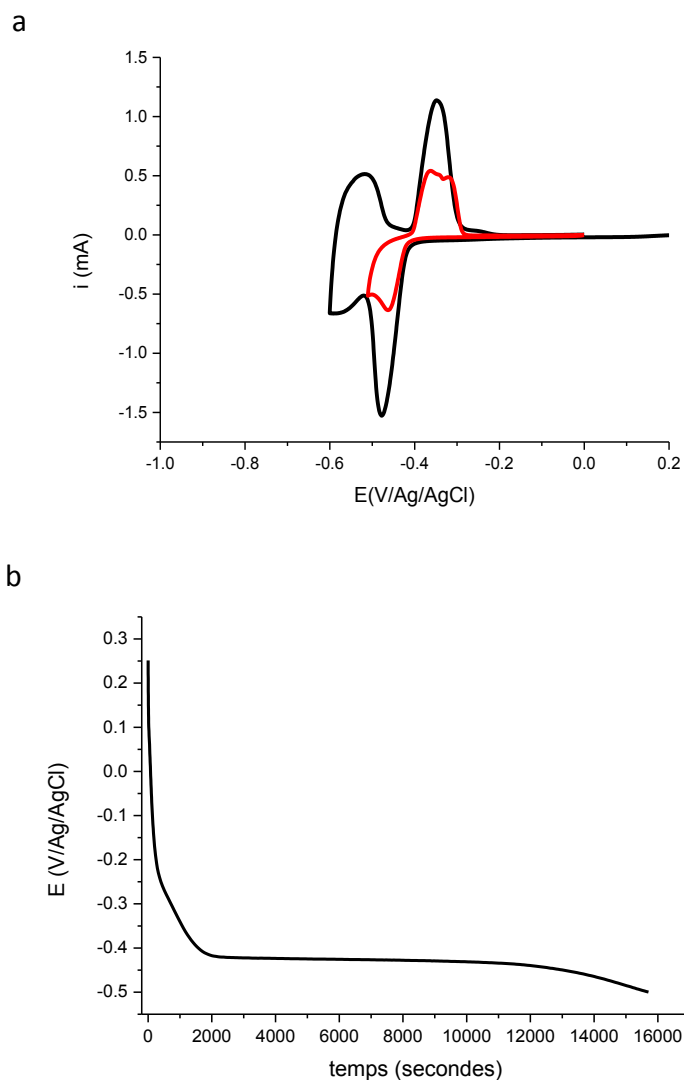


Figure III-XII : voltammétrie cyclique du cobalt réalisées à 0,1 mV/s dans : a)  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  Intercalation par b) chronopotentiométrie de  $\text{Co}^{2+}$  à 0,1 M dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à -0,1 à  $T_{amb}$

Le Tableau III-IX regroupe des valeurs obtenues à partir de la Figure III-XIIa, nous pouvons apprécier le décalage en potentiel des pics intercalation/désintercalation ainsi que le rapport  $Q^+/Q^-$  qui rend compte de la réversibilité physique de l'intercalation/désintercalation, ici le rapport est supérieur à 1, cela sous-entend que plus de cations ont été désinsérés qu'insérés ou qu'une réaction parallèle a lieu.

V Balayage mV/s	$E_{int}$ (V)	$E_{désint}$ (V)	$\Delta E$ (V)	$Q^+$ (C)	$Q^-$ (C)	$Q^+/Q^-$
0,1	-0,45	-0,32	0,13	0,68	0,85	1,25

Tableau III-IX : caractéristiques électrochimiques de l'électrode de travail  $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$

### b. Système $\text{Co}^{2+}/\text{Mo}_6\text{Se}_8$

Passons maintenant à la phase sélénée, la voltammétrie cyclique de  $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  (Figure III-XIIIa) présente un signal en réduction ( $-0,800$  V vs. Ag/AgCl) et, un pic important à  $-0,150$  V avec un épaulement préalable  $-0,4$  V. La chronoampérométrie (Figure III-XIIIb) à  $-0,850$  V vs. Ag/AgCl présente une forme classique exponentielle. La quantité de coulombs mis en jeu est de  $3,4$  C. En s'appuyant sur la forme de la voltammétrie cyclique (présence d'une boucle de nucléation) et du potentiel fixé pour la chronoampérométrie, nous pouvons affirmer que la quantité de coulombs a servi à déposer du  $\text{Co}^0$  à la surface de l'électrode sélénée. En effet le début du dépôt métallique se produit à partir de  $-0,600$  V vs. Ag/AgCl (Figure III-XIIIa).

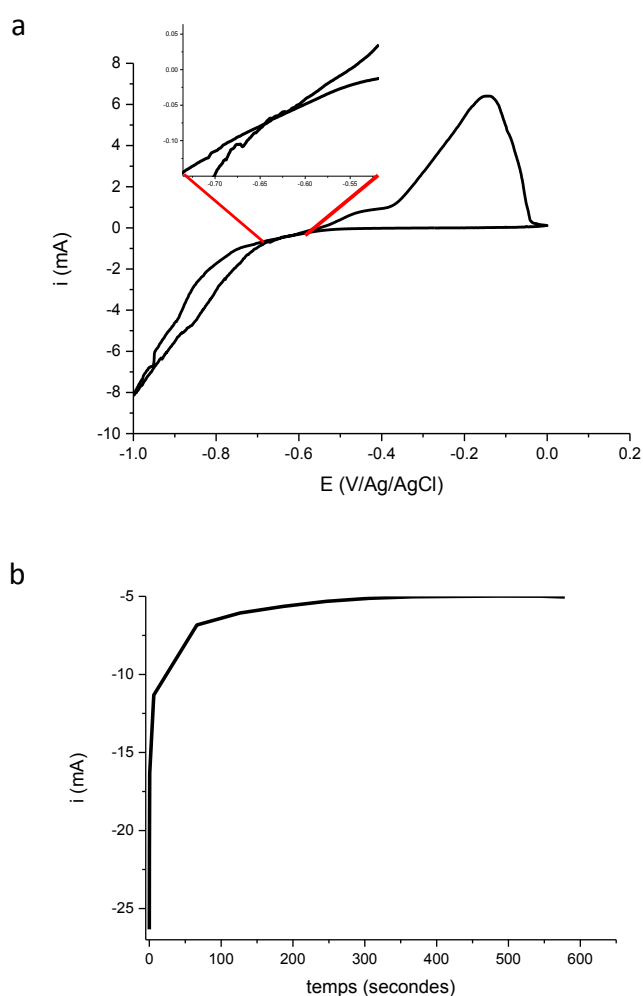


Figure III-XIII : voltammétrie cyclique du cobalt réalisées à  $0,1$  mV/s dans : a)  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  Intercalation par b)) chronoampérométrie à  $-0,850$  V dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $T_{amb}$

L'analyse du diagramme de diffraction des rayons X Figure III-XIVa après chronopotentiométrie montre que l'électrode  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  est majoritairement formée de la phase binaire de départ, des phases secondaires sont présentes telles que  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  et  $\text{Co}^0$ .

L'intercalation du cation dans la phase ne s'est pas produite après la réalisation de la chronopotentiométrie. Des mesures DRX ultérieures ont été réalisées et répétées pour ce mélange, pour chacun des essais d'intercalation il en est ressorti que le cobalt ne s'intercale pas dans la phase soufrée, en opposition avec les travaux de Seghir [Segh. 2009a] et [Segh. 2011], cette différence peut trouver son origine dans la mode de synthèse de la poudre de départ.

Le diagramme de DRX de  $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  Figure III-XIV b après électrochimie montre un échantillon bi-phasique formé de la phase binaire de départ  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ( $a = 9,543 \text{ \AA}$  et  $c = 11,209 \text{ \AA}$ ) et de  $\text{Co}^0$ , ce résultat en accord avec les travaux de Seghir [Segh. 2009a] et [Segh. 2011].

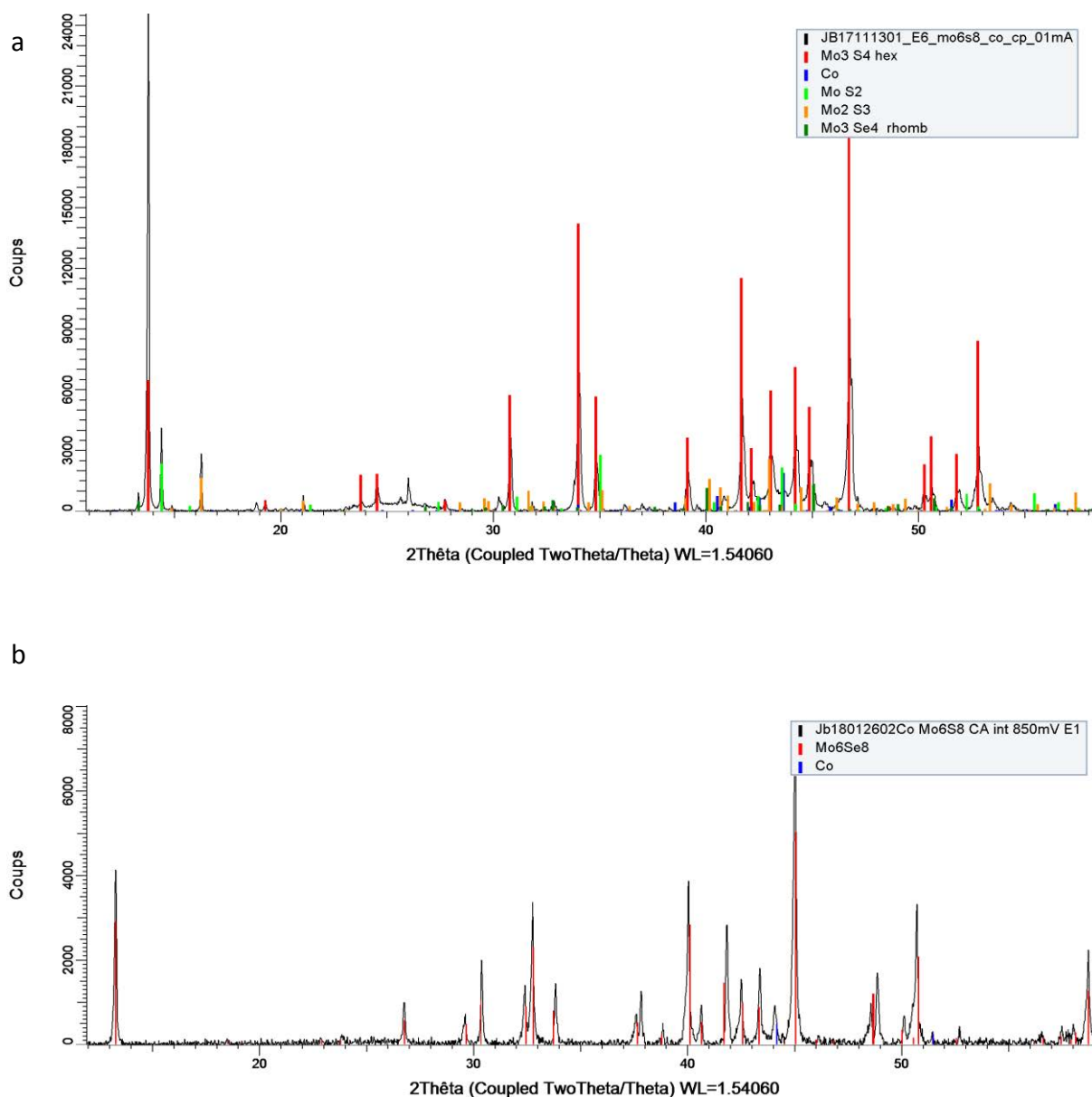


Figure III-XIV : diagramme DRX après intercalation de  $Co^{2+}$  à 0,1 M dans a)  $Mo_6S_8$  b)  $Mo_6Se_8$  à  $T_{amb}$

Les résultats du Tableau III-X montrent que le cobalt n'a pas été détecté pour la phase soufrée ce qui n'est pas cohérent avec la voltampérométrie cyclique mais l'est avec le diagramme de DRX. En revanche, la quantité importante analysée pour la phase sélénée montre bien qu'il s'agit de cobalt sous la forme métallique en lien avec les observations DRX.

Les résultats EDS et DRX pour  $Mo_6S_8$  ne sont pas en accord avec la littérature qui rapporte que le cobalt s'insère dans la phase soufrée par électrochimie à hauteur de 1 Co par  $Mo_6S_8$  [Seghir, 2009a], [Segh. 2011]. Ceci peut s'expliquer d'une part par la présence de  $MoS_2$  détecté par DRX qui perturbe le processus d'intercalation, d'autre part par la taille des grains de la phase qui peuvent influencer sur la réactivité de la phase.



<b>Mo</b>	6,5	6,2	6,1	5,9	<b>Mo</b>	6,2	5,5	5,2	6,2
<b>S</b>	8	8	8	8	<b>Se</b>	8	8	8	8
<b>Co</b>	0	0	0	0	<b>Co</b>	3,2	6,8	4,7	4

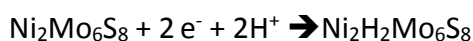
Tableau III-X : analyses EDS de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  après intercalation de cobalt (résultats exprimés en pourcentage atomique)

## ii. Insertion de $\text{Ni}^{2+}$

La littérature indique que le nickel peut s'intercaler par voie solide ou électrochimique dans les phases  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

Concernant  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  une composition de  $\text{Ni}_{1,25}\text{Mo}_6\text{S}_8$  [Beli. 2000] est obtenue en se référant au composé obtenu par voie solide.

Schramm rapporte [Schr. 1986] la formation d'un bronze hydrogéné par électrochimie suivant :



Les travaux de thèse de Seghir, supputent également la formation de  $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  par électrochimie.

Par électrochimie, Seghir [Segh. 2009a] n'a pas observé de signal électrochimique d'intercalation du nickel dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ce qui est en désaccord avec les travaux de Schramm [Schr. 1986], de Schöllhorn [Scho. 1979] ainsi que de Boulanger [Boul. 1987].

$\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  obtenu par voie solide, a été indexé par Chevrel *et al.* [Chev.1971].

### a. Système $\text{Ni}^{2+}/\text{Mo}_6\text{S}_8$

Les expériences ont été menées sur une électrode de travail formée de 2,61 mg de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . A partir de cette masse, il faut appliquer 0,61 C pour arriver à intercaler un cation par  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et 1,22 C pour intercaler deux cations (Tableau III-XI).

	$\text{Mo}_6\text{S}_8$	832	g/mol
m=	2,61	mg	
n=	$3 \cdot 10^{-6}$	mol	
Q=	0,61	C	Pour un cation
Q=	1,22	C	Pour deux cations

Tableau III-XI : tableau des caractéristiques de l'électrode  $\text{Mo}_6\text{S}_8$

La Figure III-XVa montre que le nickel présente un signal en intercalation et désintercalation. Ce résultat est en accord avec les travaux de Seghir [Segh. 2009a]. Le potentiel limite pour l'intercalation de  $\text{Ni}^{2+}$  est  $-0,450 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , la désintercalation du nickel se produit à  $-0,330 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . Dans le cas du nickel, le potentiel d'intercalation et celui de formation d'un bronze de formule  $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  [Schr. 1986] sont très proches. Nous pouvons voir un signal en désintercalation peu intense à  $-0,400 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  correspondant à la dissolution du bronze synthétisé.

La courbe correspondant à la chronoampérométrie réalisée à  $-0,450 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  pour intercaler le nickel est reportée sur la Figure III-XVb. Ici le facteur limitant n'est pas le temps mais la quantité de coulombs. La réaction a été arrêtée lorsque la quantité de coulombs déterminée par le calcul théorique est atteinte. Dans le cas présent, la valeur de 1C a été prédéfinie pour avoir la composition de plus d'un Ni par unité formulaire.

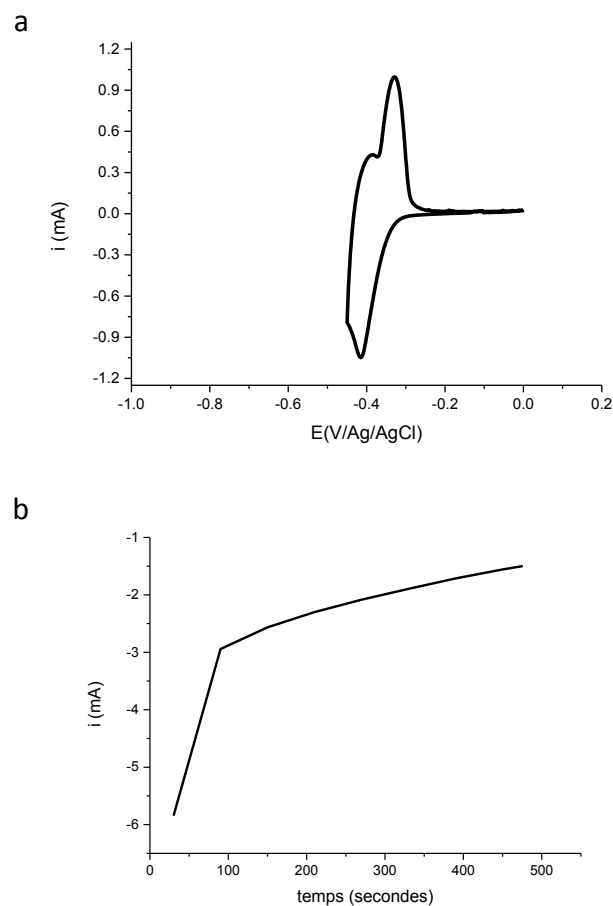


Figure III-XV : CV du nickel réalisées à  $0,1 \text{ mV/s}$  dans : a)  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  Intercalation par b) chronoampérométrie de  $\text{Ni}^{2+}$  à  $0,1 \text{ M}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à  $-0,450 \text{ V}$  à  $T_{amb}$

Le Tableau III-XII regroupe les données extraites de la voltammétrie cyclique de Ni<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (Tableau III-XXI). La réaction électrochimique est réversible car ΔE est indépendant de la vitesse de balayage. La réversibilité physique entre intercalation/désintercalation est quasi-totale (Q<sup>+</sup>/Q<sup>-</sup> proche de 1) pour une vitesse de balayage de 1mV/s (courbe non montrée dans ce manuscrit), alors que ce n'est pas le cas pour une vitesse de 0,1 mV/s.

V Balayage mV/s	E <sub>int</sub> (V)	E <sub>désint</sub> (V)	ΔE (V)	Q <sup>+</sup> (C)	Q <sup>-</sup> (C)	Q <sup>+</sup> / Q <sup>-</sup>
1	-0,7	-0,1	0,6	0,91	0,95	0,96
0,1	-0,21	-0,8	0,59	0,15	0,3	0,5

Tableau III-XII : caractéristiques électrochimiques du système Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> pour l'intercalation du nickel à 1 et 0.1 mV/s

#### b. Système Ni<sup>2+</sup>/Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

La Figure III-XVIa représente la voltammétrie cyclique à 0,1 mV/s de Ni<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>. L'intercalation et la désintercalation du nickel se fait en un seul stade entre -0,600 V et -0,750 V et à -0,250 V vs. Ag/AgCl respectivement. Le début de signal observé à partir de -0,750 V vs. Ag/AgCl correspond au début de dépôt métallique, au cours des essais électrochimiques nous avons constaté que la dissolution du métal débute en oxydation à -0,700 V vs. Ag/AgCl. Notons que ce résultat est analogue aux résultats de Schöllhorn [Scho. 1977], [Scho. 1979], [Scho. 1980] ainsi que Boulanger [Boul. 1987] mais contredit les observations de Seghir [Segh. 2009] qui a observé que le nickel ne s'intercalait pas dans la phase sélénée. Une explication possible pourrait être le mode de synthèse de la phase binaire car les deux phases utilisées ont été synthétisées à deux températures différentes 1350°C et 1400°C, nous remarquons que la phase synthétisée à 1400°C présente une meilleure réactivité.

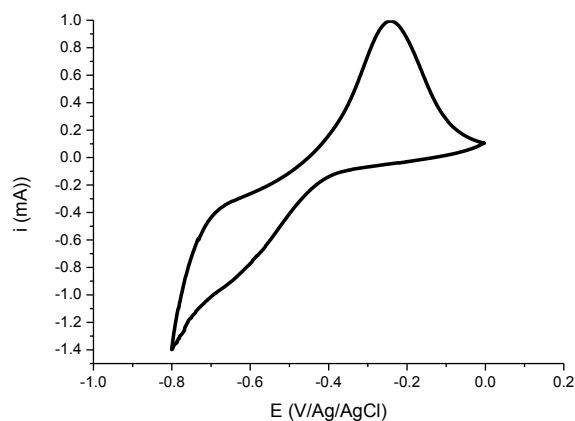
La masse de phase de Chevrel formant l'électrode de travail est égale à 4,8 mg, pour intercaler un cation par Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> il faut appliquer une charge de 0,77 C et 1,54 C pour insérer deux cations (Tableau III-XIII).

	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	1207	g/mol
m=	4.8	mg	
n=	4 10 <sup>-6</sup>	mol	
Q=	0.77	C	Pour un cation
Q=	1.54	C	Pour deux cations

Tableau III-XIII : tableau des caractéristiques de l'électrode Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

Le nickel a été intercalé dans la phase sélénée par chronopotentiométrie à -0,1 mA pendant 237 800 secondes (Figure III-XVIb). Le tracé présente une évolution montrant des accidents pouvant provenir de la présence de bulles de dihydrogène à la surface de l'électrode à -0,600 V vs. Ag/AgCl. Néanmoins, le système se rapproche d'une insertion de type III biphasique, ce potentiel est dans la gamme de potentiel du signal d'intercalation du cation. La quantité de charge utilisée au cours de l'intercalation est égale à 24 C, cette valeur est très supérieure à celle déterminée à partir de la masse d'électrode. Les facteurs provoquant cette différence significative entre la pratique et la théorie peuvent être des réactions de réduction se produisant en parallèles du phénomène d'insertion [Schr. 1986].

a



b

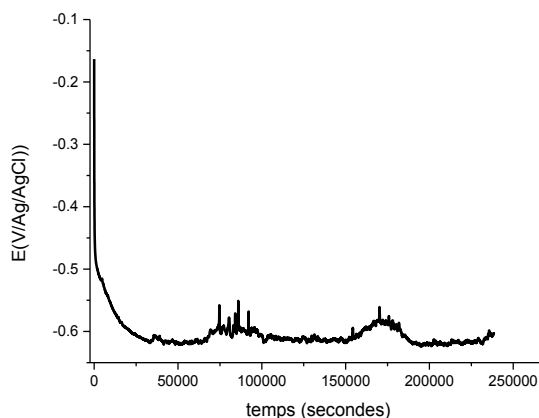


Figure III-XVI : voltammétrie cyclique du nickel réalisée à 0,1 mV/s dans : a)  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Intercalation par b) chronopotentiométrie à -0,1 mA dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $T_{amb}$

Les données extraites de la voltammétrie cyclique de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  dans  $\text{Ni}^{2+}$  regroupées dans le Tableau III-XIV indiquent que l'intercalation et la désintercalation ne sont pas totalement réversibles, le rapport  $Q^+/Q^-$  est inférieur à 1. Cela sous-entend que la quantité de cations

insérés est supérieure à celle désinsérée ou que la quantité de coulombs pour la réaction cathodique est surestimée par la présence de réactions supplémentaires.

V Balayage mV/s	E <sub>int</sub> (V)	E <sub>désint</sub> (V)	ΔE (V)	Q <sup>+</sup> (C)	Q <sup>-</sup> (C)	Q <sup>+</sup> /Q <sup>-</sup>
0,1	-0,8	-0,22	0,58	1,3	2	0,65

Tableau III-XIV : caractéristiques électrochimiques caractéristiques du système Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> pour l'intercalation du nickel à 0.1 mV/s

Les diagrammes de diffraction de rayons X correspondant aux deux systèmes soufré et sélénié sont présentés sur la Figure III-17. L'exploitation du diagramme DRX Figure III-XVIIa de l'électrode Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> après intercalation montre le seul ternaire Ni<sub>1,38</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> avec la présence de nickel métallique. La phase binaire de départ n'est plus présente, une phase Ni<sub>1,38</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (a = 9,477 Å et c = 10,210 Å) est identifiée par indexation à partir du diagramme de la base de données EVA PDC 00-00022, la présence de Ni<sup>0</sup> est détectée (représenté par le point bleu). Le Ni<sup>0</sup> s'est déposé car le potentiel déterminé est proche de celui du dépôt métallique. Ce dépôt métallique a eu lieu après que toute la phase binaire a été intercalée.

Pour la phase séléniée, le diagramme de DRX de Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> après intercalation de Ni<sup>2+</sup> est représenté Figure III-XVIIb, où nous observons un échantillon biphasique constitué majoritairement de Ni<sub>1,25</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (a = 9,618 Å et c = 11,416 Å) et de la phase binaire de départ Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (a = 9,561 Å et c = 11,135 Å). L'intercalation n'a pas été conduite jusqu'à l'insertion complète de toutes les cristallites présentes à l'électrode. Les pics représentés par des étoiles représentent les pics attribués au support du diffractomètre.

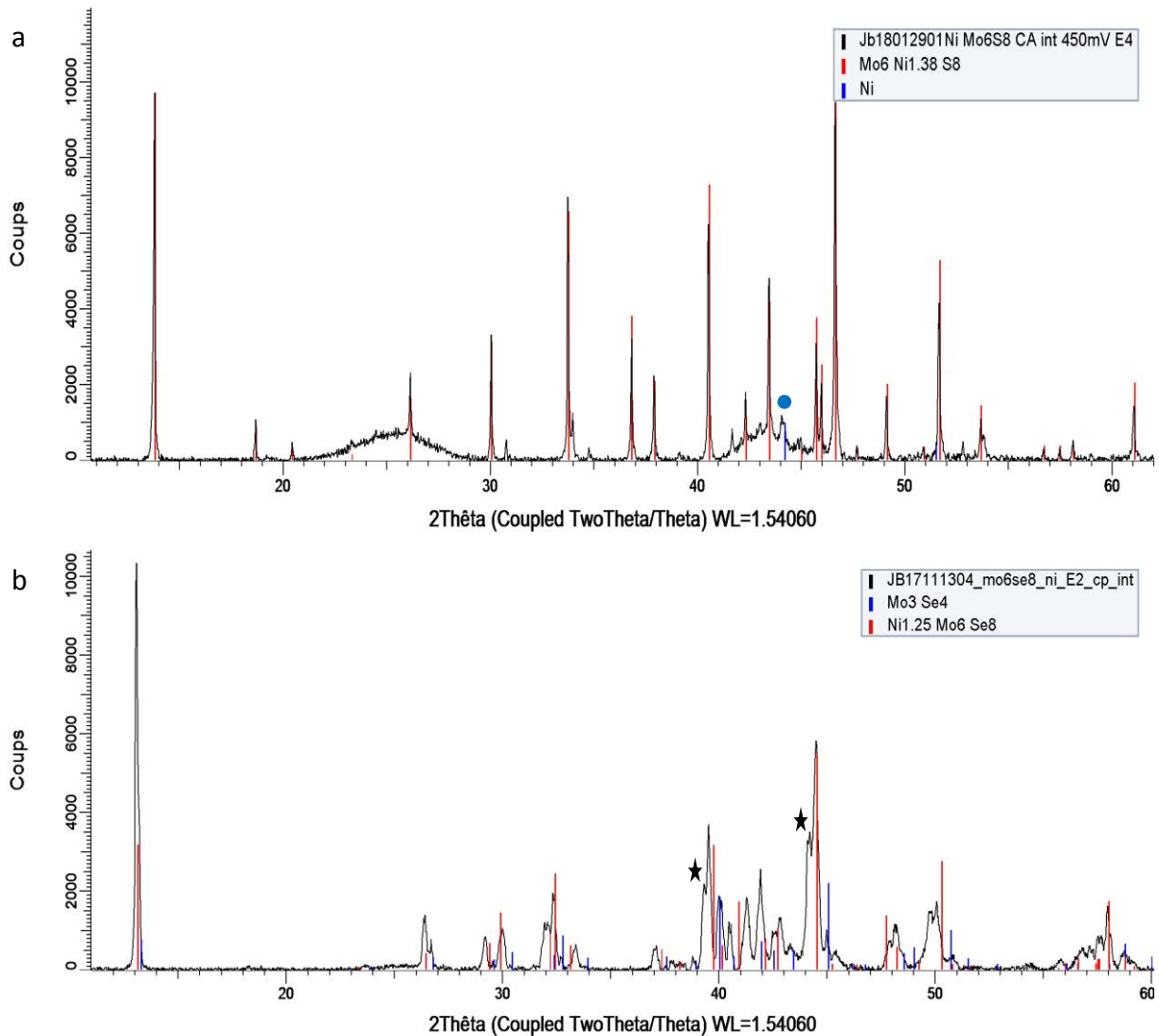


Figure III-XVII : diagrammes de DRX après intercalation de  $Ni^{2+}$  à 0,1 M dans a)  $Mo_6S_8$  b)  $Mo_6Se_8$  à  $T_{amb}$ . L'étoile indique les pics correspondant au porte-échantillon en alliage d'aluminium ; les étoiles représentent le support du diffractomètre

Les résultats des analyses EDS du Tableau III-XV présentent deux phases ayant la même concentration en nickel mais cela correspond à une teneur globale traduisant la présence de nickel dans les phases de Chevrel mais aussi de Ni métallique sur l'électrode. Il est par conséquent difficile d'extrapoler sur les teneurs respectives pour chacune des phases sulfurée et sélénée. Pour  $Mo_6S_8$  nous avons détecté du  $Ni^0$  et une phase ternaire à hauteur de 1,38 Ni par  $Mo_6S_8$  (d'après la diffraction des rayons X). Notons également une légère sur-stœchiométrie en molybdène. Pour la phase sélénée l'analyse DRX montre la présence d'une phase ternaire de composition  $Ni_{1,25}Mo_6Se_8$ .

<b>Mo</b>	7,3	5,7	6,4	5,8	<b>Mo</b>	6,3	6,2	6,7	6,6
<b>S</b>	8	8	8	8	<b>Se</b>	8	8	8	8
<b>Ni</b>	2,3	1,7	2,1	2,0	<b>Ni</b>	1,9	1,6	1,8	2,4

Tableau III-XV : analyses EDS en % atomique de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  après intercalation de nickel (résultats exprimés en pourcentage atomique)

### iii. Insertion de $\text{Zn}^{2+}$

Le zinc peut s'intercaler dans les phases  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

Dans la littérature il a été reporté une phase ternaire au zinc de composition  $\text{Zn}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  obtenue par électrochimie [Dols. 1982], [Boul. 1988], [Levi 2009], [Chae 2016]. Kaidi et al. ont obtenu un composé de formule  $\text{Zn}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  à partir d'une couche mince élaborée par dépôt PLD [Kaid. 1999].

Levi [Levi 2009] a synthétisé par électrochimie les composés  $\text{Zn}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Zn}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

#### a. Système $\text{Zn}^{2+}/\text{Mo}_6\text{S}_8$

L'électrode de travail  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  utilisée pour étudier l'intercalation du zinc pèse 5,04 mg, en tenant compte du nombre d'électrons, il faut appliquer une charge de 1,17 C pour intercaler un cation par unité formulaire et donc 2,34 pour 2  $\text{Zn}^{2+}$  (Tableau III-XVI).

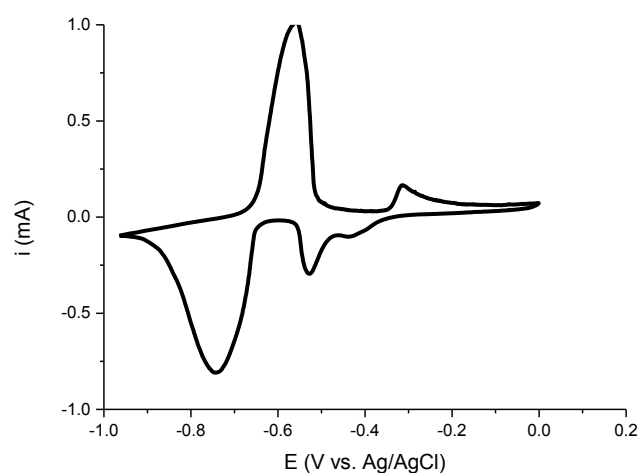
	$\text{Mo}_6\text{S}_8$	832	g/mol
m=	5,04	mg	
n=	$6 \cdot 10^{-6}$	mol	
Q=	1,17	C	Pour un cation
Q=	2,34	C	Pour deux cations

Tableau III-XVI : tableau des caractéristiques de l'électrode  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$

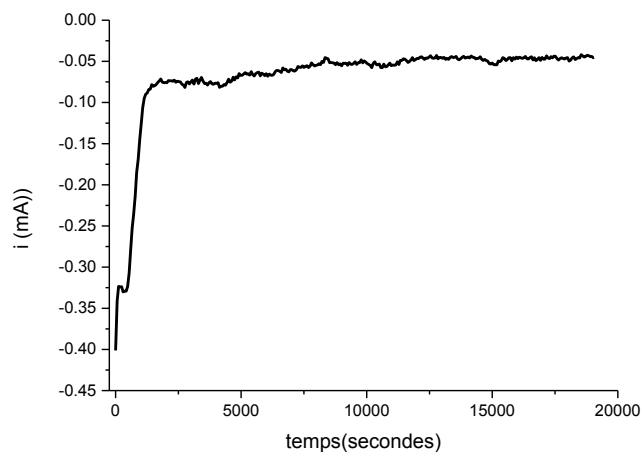
La Figure III-XVIIIa représente la voltammétrie cyclique de  $\text{Zn}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Le tracé présente trois signaux en réduction, un de faible intensité à -0.427 V, un signal d'intensité moyenne à -0.520 V et un signal intense à -0,736 V vs. Ag/AgCl et deux signaux en oxydation à -0,560 V et -0,310 V vs. Ag/AgCl correspondant à la désintercalation du zinc. Notons que Boulanger [Boul. 1987] et Seghir [Segh. 2009a] ont reporté deux signaux d'intercalation et désintercalation pour ce système mais pour une vitesse plus lente, or plus la vitesse de balayage est lente mieux les signaux sont définis. Le potentiel d'intercalation du pic le plus intense passe de -0,834 V à

1mV/s à -0,736 V à 0,1mV/s, le potentiel de désintercalation de -0,600 V vs. Ag/AgCl à 1mV/s à -0,620 V vs. Ag/AgCl. Le système devient plus rapide lorsque la vitesse de balayage diminue. La chronoampérométrie de la Figure III-XVIIIb correspond à l'intercalation du zinc dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> à -0,680 V pendant 19 000 secondes. La quantité de coulombs a été fixée à 1,3C, correspondant à un composé final Zn<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>.

a



b



*Figure III-XVIII Voltammétries cycliques du zinc à 0,1 M réalisées à 0,1 mV/s dans : a) Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> Intercalation par b) chronoampérométrie de Zn<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> à E = -0,680 V vs. Ag/AgCl à T<sub>amb</sub>*

Le Tableau III-XVII compare les caractéristiques du système du système Zn<sup>2+</sup> pour Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> à 1 et à 0,1 mV/s. Le système est plus rapide et présente une meilleure réversibilité physique à petite vitesse. Cette différence vient du temps de réaction qui est plus long les pics électrochimiques sont de plus mieux définis.



V Balayage mV/s	E <sub>int</sub> (V)	E <sub>désint</sub> (V)	ΔE(V)	Q <sup>+</sup> (C)	Q <sup>-</sup> (C)	Q <sup>+</sup> /Q <sup>-</sup>
1	-0,834	-0,521	0,3	0,16	0,32	0,5
0,1	-0,736	-0,560	0,18	0,5	0,45	1,1

Tableau III-XVII : caractéristiques électrochimiques de l du système  $Mo_6Se_8$  pour l'intercalation du zinc à 1 et 0.1 mV/s

b. Système  $Zn^{2+}/Mo_6Se_8$

La Figure III-XIX a présente la voltammétrie cyclique de  $Zn^{2+}$  dans  $Mo_6Se_8$ , avec deux signaux en intercalation très rapprochés ainsi que deux signaux en désintercalation ayant la même forme. Le système se comporte de façon identique aux travaux de Seghir [Segh.2009].

L'électrode de travail sélénisée pèse 6,12 mg, il faut donc 0,98 C pour intercaler un cation, 1,96 C pour deux cations par  $Mo_6Se_8$  (Tableau III-XVIII).

	$Mo_6Se_8$	1207	g/mol
m=	6,12	mg	
n=	$5 \cdot 10^{-6}$	mol	
Q=	0,98	C	Pour un cation
Q=	1,96	C	Pour deux cations

Tableau III-XVIII : tableau des caractéristiques de l'électrode  $Mo_6Se_8$

L'intercalation du zinc dans la phase sélénisée a été réalisée suivant une chronopotentiométrie à -0,2 mA pendant 11 350 secondes ; nous observons deux plateaux à des potentiels très proches, si nous nous référons à la Figure III-XIX a nous constatons la présence de deux pics en réduction très rapprochés. Un plateau de 500 à 5 000 secondes puis un autre plateau de 6 000 à 11 000 secondes. Ils sont proches de -0,650 V vs. Ag/AgCl. Dolscheid [Dols. 1982] au cours de ses travaux de thèse a mis en évidence la présence de deux plateaux pour l'intercalation du zinc dans la phase sélénisée également. La quantité de coulombs utilisée au cours de la chronopotentiométrie est de 2,3 C (quantité mesurée à la fin de la mesure), la charge injectée est légèrement supérieure à celle de 1,99 C pour arriver à insérer 2 cations.

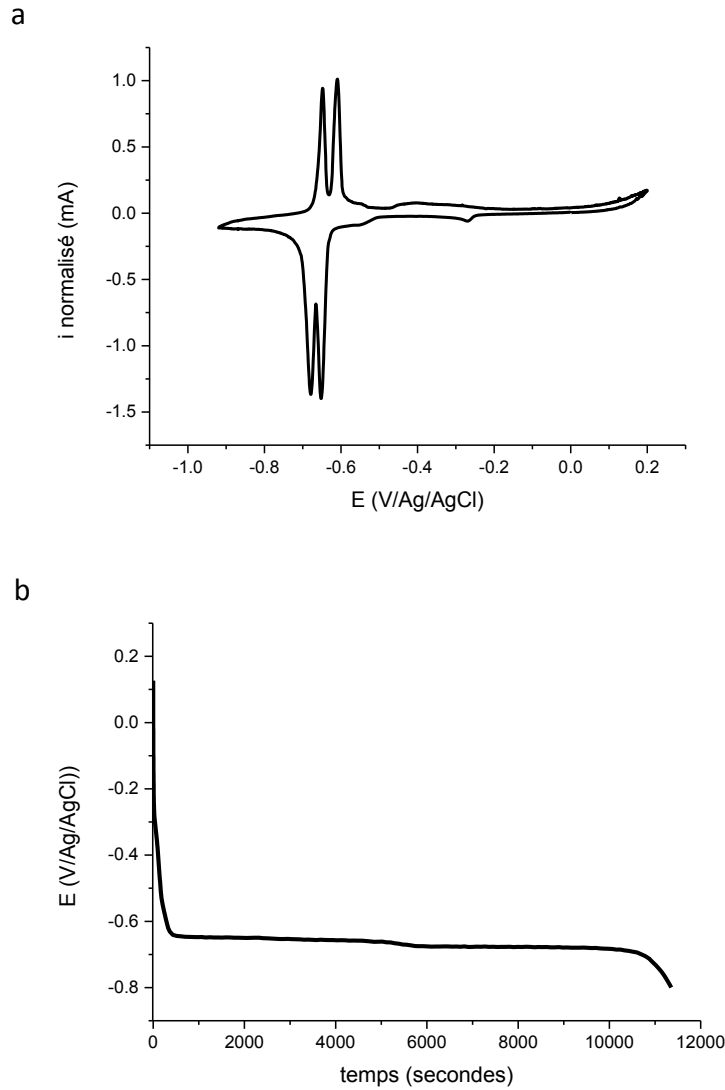


Figure III-XIX : Voltammétries cycliques du zinc à 0,1 M réalisées à 0,1 mV/s dans : a)  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  b) chronopotentiométrie à -0,2 mA dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $T_{amb}$

Le système d'intercalation/désintercalation du zinc dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  n'est pas un système réversible, comme on peut le voir d'après le rapport  $Q^+/Q^-$  du Tableau III-XIX qui montre une valeur inférieure à 1.

V Balayage mV/s	$E_{int}$ (V)	$E_{désint}$ (V)	$\Delta E$ (V)	$Q^+$ (C)	$Q^-$ (C)	$Q^+/Q^-$
0,1	-0,65 / -0,67	-0,6 / -0,63	0,05 / 0,04	1,12	1,96	0,51

Tableau III-XIX : caractéristiques électrochimiques du système  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  pour l'intercalation du zinc à 0.1 mV/s

L'analyse du diagramme de DRX représenté Figure III-XX a après intercalation montre que l'échantillon est formé de  $\text{Zn}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $a = 9,545 \text{ \AA}$  et  $c = 10,296 \text{ \AA}$ ) de  $\text{Zn}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $a = 9,783 \text{ \AA}$  et  $c = 10,618 \text{ \AA}$ ) et d'une phase minoritaire  $\text{MoS}_2$ . Rappelons que les paramètres de maille proviennent des diagrammes de référence obtenus à partir de la base de données EVA

Zn<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> PDC 00-00035 et la phase Zn<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> a été indexée par analogie, à partir du composé ternaire Li<sub>4</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> PDC 00-00069. MoS<sub>2</sub> est apparu après le traitement électrochimique.

Le diagramme de DRX de Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (Figure III-XX b) met en évidence après intercalation un mélange bi-phasique. L'échantillon est majoritairement constitué de Zn<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> ( $a = 9,910 \text{ \AA}$  et  $c = 10,732 \text{ \AA}$ ) PDC 00-00172 et minoritairement de la phase de départ Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> ( $a = 9,545 \text{ \AA}$  et  $c = 10,210 \text{ \AA}$ ) PDC 00-00066.

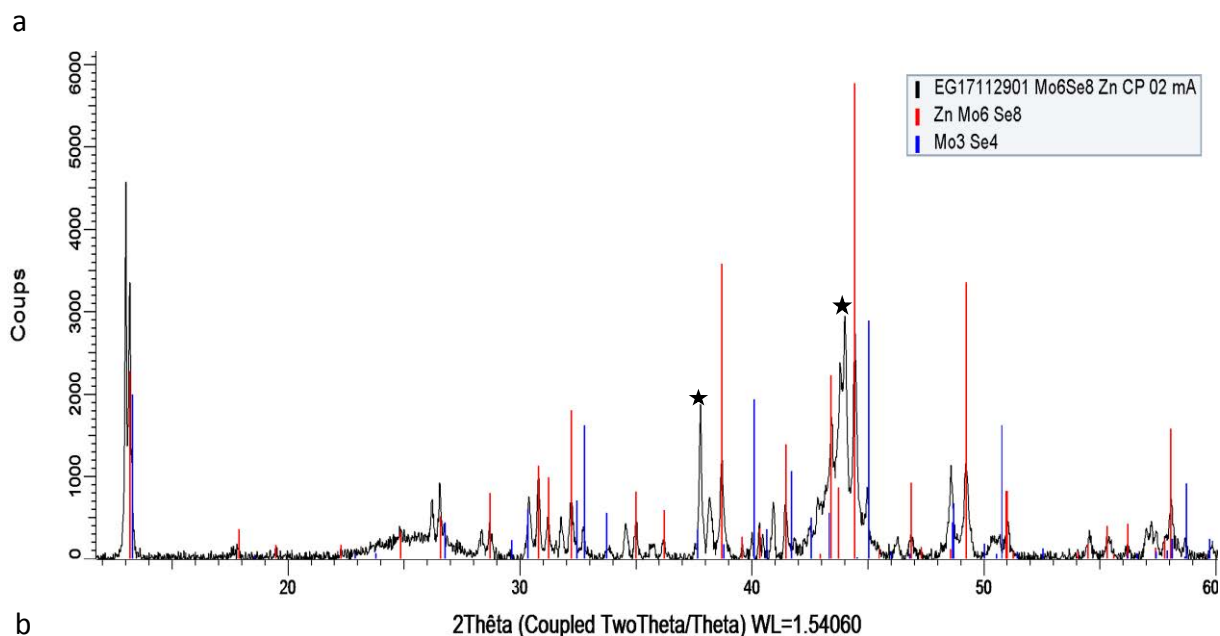
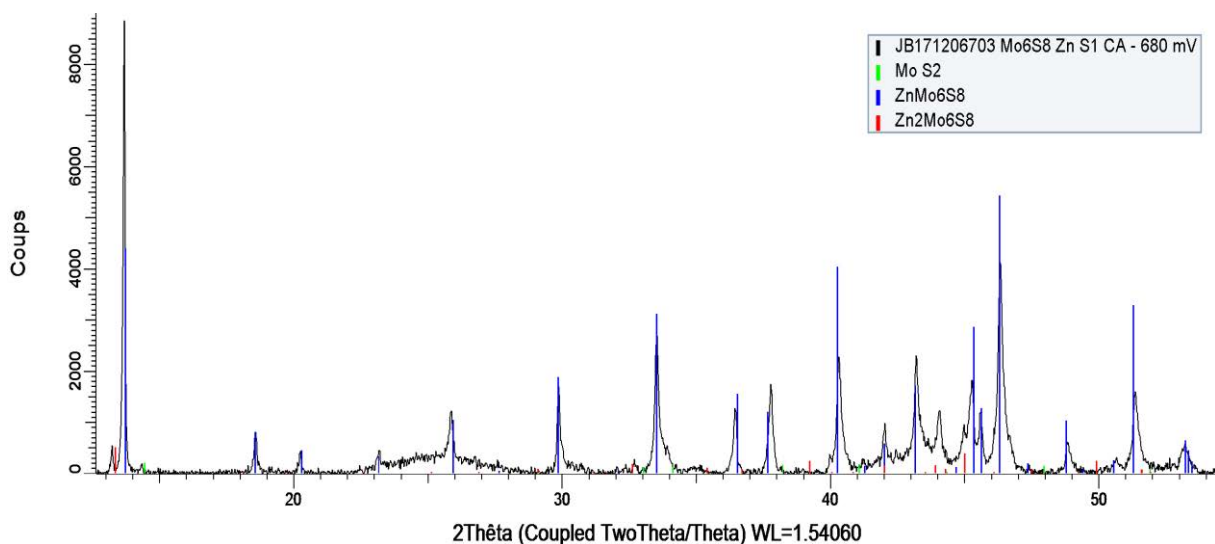


Figure III-XX : diagramme DRX après intercalation de Zn<sup>2+</sup> à 0,1 M dans a) Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> b) Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> à T<sub>amb</sub>. Les étoiles correspondent au porte-échantillon

Nous allons comparer la quantité de coulombs théorique déterminée à partir de la masse de l'électrode de travail pour intercaler un cation dans la maille à celle obtenue à partir des courbes de chronoampérométrie et de chronopotentiométrie de l'intercalation du zinc dans

Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> respectivement. Nous avons déterminé qu'il fallait 1,17 C pour intercaler un cation dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. D'après la chronoampérométrie de la Figure III-XVIII b, nous avons déterminé expérimentalement 1,3C, par DRX nous obtenons un composé biphasique majoritairement constitué de Zn<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, minoritairement de Zn<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et d'une impureté MoS<sub>2</sub>. Nous concluons pour cette phase que 0,13 C ont servi à former la phase Zn<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (correspondant à la différence entre 1,3 C et 1,17 C).

En ce qui concerne la phase séléninée, par le calcul nous avons déterminé qu'il faut 0,98 C pour intercaler un cation dans la maille, par chronopotentiométrie nous comptabilisons 2,3C, quantité largement suffisante pour former un composé ternaire riche. Or par DRX nous obtenons un mélange bi-phasique constitué de la phase binaire de départ Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> et d'un composé ternaire pauvre Zn<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>. Nous remarquons que les coulombs comptabilisés n'ont pas seulement servi à réaliser la réaction d'intercalation. Une ou plusieurs réactions parasites se produisant en parallèle pourraient expliquer ce résultat, et notamment être à l'origine de la sur-stœchiométrie de molybdène observé en analyse EDS (Tableau III-XX).

Le Tableau III-XX présente les résultats de l'analyse EDS après intercalation électrochimique de Zn<sup>2+</sup> dans la phase soufrée et séléninée. La quantité de zinc détectée dans le cas de la phase séléninée est supérieure à celle de la phase soufrée. Or d'après l'analyse de DRX, nous avons observé la présence de deux phases ternaires Zn<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et Zn<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> alors que pour la phase séléninée seule une phase ternaire Zn<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> et la phase binaire de départ ont été détectées. Dans le cas Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>, nous observons une sur-stœchiométrie de molybdène.

<b>Mo</b>	6,8	6,8	6,8	6,8	<b>Mo</b>	9,8	8,8	7,2	6,9
<b>S</b>	8	8	8	8	<b>Se</b>	8	8	8	8
<b>Zn</b>	0,8	1,1	1,2	0,7	<b>Zn</b>	3,9	3,5	2,2	2,7

Tableau III-XX : analyses EDS de Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> après intercalation de zinc (résultats exprimés en pourcentage atomique)

#### 4. Observations sur l'intercalation de cations d'électrolytes mono-cationiques

Le Tableau III-XXI récapitule les résultats suite à l'intercalation d'électrolytes mono-cationiques dans la phase de Chevrel soufrée. La totalité des cations étudiés présentent un signal électrochimique, cependant l'intercalation électrochimique n'est pas observée dans la totalité des cas. En effet le cobalt ne s'est pas intercalé dans la phase  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Concernant les autres cations  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , les compositions de DRX sur poudre sont en cohérence avec les analyses EDS. La comparaison entre la quantité de coulombs théorique et expérimentale permettant de remonter à la composition attendue est en accord avec les résultats DRX mis à part dans le cas du cobalt où la quantité de coulombs enregistrée par chronopotentiométrie n'a pas servi ni à intercaler le cobalt ni à le déposer à la surface de l'électrode de travail. Un mauvais contact électrique dans l'électrode de travail peut expliquer cette perte de charge.

Electrolyte	$\text{Mo}_6\text{S}_8$			
	Electrochimie	Composition	EDS	Insertion
	$Q_{\text{exp}} / Q_{\text{th}}$	DRX	$\text{M}^{2+}\text{-Mo-S}$	
$\text{Cd}^{2+}$	1,2 C / 2 C	$\text{Mo}_6\text{S}_8$ $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$ $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$	2-6,5-8	CA -0,645 V
$\text{Co}^{2+}$	1,2 C / 1,57 C	$\text{Mo}_6\text{S}_8$	0-6-8	CP -0,1 mA
$\text{Ni}^{2+}$	0,61 C / 1 C	$\text{Ni}_{1,38}\text{Mo}_6\text{S}_8$ Ni	2-6,2-8	CA -0,700 V
$\text{Zn}^{2+}$	1,17 C / 1,3 C	$\text{MoS}_2$ $\text{Zn}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$ $\text{Zn}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$	0,9-6,8-8	CA -0,680 V

Tableau III-XXI : tableau récapitulatif suite à l'intercalation d'électrolytes mono-cationiques à 0,1 M dans les phases de Chevrel  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à  $T_{\text{amb}}$  où  $\text{M}^{2+}$  représente le cation inséré

Le Tableau III-XXII regroupe les résultats suite à l'intercalation d'électrolytes mono-cationiques dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Nous remarquons en premier lieu que le système  $\text{Cd}^{2+}/\text{Mo}_6\text{Se}_8$  présente deux signaux en intercalation ainsi qu'en désintercalation contrairement aux autres cations qui ne présentent qu'un signal. Au cours du premier stade d'intercalation du système

$\text{Cd}^{2+}/\text{Mo}_6\text{Se}_8$  nous obtenons un composé bi-phasique à base de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  et  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  puis après le deuxième signal de ce même système la composition de l'électrode de travail est  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  et  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , ce résultat est en accord avec les travaux de Levi *et al.* [Levi 2009]. Nous constatons également que le cobalt ne s'intercale pas, et nous observons un dépôt métallique de  $\text{Co}^0$  sur la surface de l'électrode confirmant en cela les travaux de Seghir [Segh. 2009a].

Concernant le nickel et le zinc l'intercalation ne se fait qu'en un seul stade. A la fin de l'intercalation, nous constatons qu'elle n'a pas été totale en témoigne la présence de la phase binaire en fin d'intercalation.

Electrolyte	$\text{Mo}_6\text{Se}_8$						
	Electrochimie		Composition DRX		EDS $\text{M}^{2+}$ -Mo-Se		Int
	$Q_{\text{exp}}/Q_{\text{th}}$ Signal 1	$Q_{\text{exp}}/Q_{\text{th}}$ Signal 2	Signal 1	Signal 2	Signal 1	Signal 2	CP -0,1 mA
$\text{Cd}^{2+}$	3,54 C/1,7C	3,54 C/5,6 C	$\text{Mo}_6\text{Se}_8$ $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$	$\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$ $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$	0,9-7-8	2-7,5-8	CP -0,1 mA
$\text{Co}^{2+}$	/3,4 C		$\text{Mo}_6\text{Se}_8$ Co		5-6-8		CA -0,850 V
$\text{Ni}^{2+}$	0,77 C/24 C		$\text{Mo}_6\text{Se}_8$ $\text{Ni}_{1,25}\text{Mo}_6\text{Se}_8$		2-6,5-8		CP -0,1 mA
$\text{Zn}^{2+}$	0,98 C/ 2,3 C		$\text{Mo}_6\text{Se}_8$ $\text{Zn}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$		3-7,5-8		CP -0,2 mA

Tableau III-XXII : tableau récapitulatif suite à l'intercalation d'électrolytes mono-cationiques à 0,1 M dans les phases de Chevrel  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $T_{\text{amb}}$  où  $\text{M}^{2+}$  représente le cation inséré

En règle générale les analyses de DRX et de MEB-EDS sont en bon accord et ont permis de déterminer de façon assez précise la nature des phases constituant l'échantillon. Notons toutefois que, dans certains cas, une sur-stœchiométrie de molybdène après électrochimie est observée. Son origine n'est pas encore élucidée mais pourrait provenir de réactions se produisant en parallèle de l'intercalation électrochimique.

Ces résultats obtenus après intercalation dans les électrolytes mono-cationiques, serviront de point de départ pour l'étude de l'intercalation dans des électrolytes bi-cationiques. En effet,

en superposant les voltammétries cycliques des éléments seuls, nous pourrions prédire l'ordre d'intercalation des cations dans le mélange.

Les chapitres ci-après s'intéresseront à l'étude d'intercalation d'électrolytes bi et tri-cationiques dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Les mélanges bi et tri-cationiques ont été réalisés à partir des quatre cations présentés ci-dessus. Par ces électrolytes nous essayons de nous rapprocher au mieux des lixiviats issus de l'industrie du recyclage d'appareils électroniques.

Dans cette nouvelle partie, nous pourrions étudier la sélectivité au cours de l'intercalation dans des électrolytes multi cationiques dépendant de la phase de Chevrel utilisée.

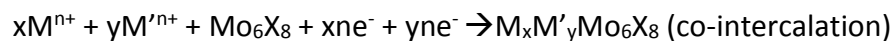




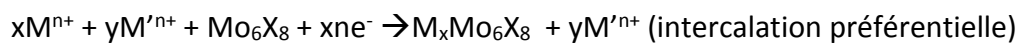
IV. Intercalation dans les phases de Chevrel à partir d'électrolytes bicationiques



Dans une optique de compréhension de la sélectivité possible de l'intercalation d'un cation par rapport à un ou d'autres, il convenait de se pencher sur l'étude du comportement électrochimique de la phase soufrée et sélénée en milieu électrolytique bi-cationique de manière à préciser le mode d'intercalation (co-intercalation ou intercalation préférentielle). L'intercalation réalisée dans un électrolyte multi-cationique  $M^{2+}/M'^{2+}$  peut, en effet, sur le plan conceptuel soit conduire à la formation d'un composé ternaire ou d'un composé quaternaire d'après les réactions suivantes où M et M' sont des cations métalliques distincts:



ou



Pour que la co-intercalation puisse être effective, deux conditions nous semblent devoir être remplies.

D'une part les cations M et M', doivent posséder des coefficients de diffusion dans la matrice  $Mo_6X_8$ , égaux ou très proches ; leur rayon ionique et charge ne peuvent être trop différents. Cela ne peut être réalisable qu'avec des cations dont le rayon est inférieur à 1 Å pour les phases de Chevrel.

D'autre part, les valeurs des potentiels normaux des systèmes doivent être voisines, en effet l'insertion de même que la désinsertion d'un cation M dans une matrice donnée se développent dans un domaine de potentiel spécifique à la nature du cation, à la matrice et des paramètres chimiques de l'électrolyte à traiter. Sinon dans le cas contraire, la formation préférentielle d'un ternaire par rapport à l'autre est provoquée lors de l'exploration cathodique.

L'ensemble de ces conditions est suffisamment restrictif pour que la co-intercalation n'ait pas été beaucoup étudiée contrairement aux phénomènes de sur-intercalation. Il existe, dans la littérature quelques exemples de synthèse de composés quaternaires selon ce schéma. P. Dolscheid [Dols. 1987] a réalisé quelques tentatives de réduction du binaire  $Mo_6Se_8$  dans des électrolytes mixtes contenant deux des cations métalliques  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Sur les six possibilités, seul le mélange  $Cd^{2+}/Ni^{2+}$  conduit à la réalisation d'une phase quaternaire,  $Cd_xNi_yMo_6Se_8$ . Dans tous les autres cas, la différence des potentiels d'insertion des deux

cations est trop importante et seule une insertion mono-cationique correspondant au métal le plus noble est constatée.

Il faut également signaler l'existence pour la phase soufrée d'un bronze hydrogéné  $Ni_xH_yMo_6S_8$  obtenu par Schramm [Schr. 1986].

Une vingtaine d'années plus tard, S. Seghir [Segh. 2009] et [Segh. 2010] ont complété ces études d'intercalation bi-cationique sur les systèmes  $Cd^{2+}/Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}/Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}/Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}/Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}/Cu^{2+}$  pour  $Mo_6S_8$  et  $Mo_6Se_8$  et de manière plus succincte seulement en mode transfert à travers la jonction électrochimique sur les systèmes  $Co^{2+}/Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}/Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}/Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}/Mn^{2+}$  avec les mêmes réseaux hôtes.

Une première approche directe des possibilités de sélectivité peut être entreprise à partir du classement des potentiels normaux des systèmes redox pour les différentes matrices et les différents stades des réactions électrochimiques d'intercalation. Ainsi sur chaque mélange étudié ont été menées des études analytiques par voltampérométrie à partir des électrolytes aqueux de cations de métaux lourds à 0,1 M pour chaque espèce présente en solution. Les courbes seront analysées par comparaison avec les courbes obtenues dans le cas de solutions mono-cationiques. Il n'est pas certain que les systèmes redox propres à chaque métal soient maintenus à leur valeur de potentiel. En effet on peut envisager dans le cas de mélange des co-intercalations se développant dans des domaines de potentiels dépendant dans ce cas de la nature des deux cations.

Cette approche sera complétée par des études chronoampérométriques et chronopotentiométriques suivies de contrôle par diffraction des rayons X et analyse EDS.

Comme support expérimental, nous avons choisi des mélanges synthétiques associant l'ion cadmium, ce cation étant notre élément de référence, et représentatifs d'une thématique industrielle. Nous allons aussi nous intéresser à d'autres cations présents dans des mélanges issus de l'industrie tels que Ni-Zn (bain de traitement de surface), le nickel, le cadmium, le zinc et le cobalt sont présents dans les lixiviats d'accumulateurs.

Le but de cette étude est d'apporter des éléments de compréhension des mécanismes complexes d'intercalation électrochimique en mode bi-phasique dans les phases de Chevrel soufrée et sélénée.

## 1. Mélange $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$

Le comportement électrochimique de ce mélange bi-cationique équimolaire a été étudié par S. Seghir [Segh. 2009a] et [Segh. 2010] pour la phase de Chevrel soufrée et sélénée, dans le contexte de la Jonction Electrochimique de Transfert (JET). Les résultats du transfert montrent que pour  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et à une faible densité de courant, une co-intercalation est observée avec une sélectivité de 45% alors que pour une densité de courant plus élevée le cadmium s'intercale majoritairement, il a été observé également une sélectivité proche de 100%. Concernant la phase  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , seul le cadmium est intercalé indépendamment de la densité de courant. Sur la base de ces travaux, une sélectivité du cadmium par rapport au cobalt est attendue dans la phase sélénée et la phase soufrée.

Prévision des comportements électrochimiques :

La superposition des voltampérogrammes (Figure IV-1a) du cobalt et du cadmium, pris isolément, pour la phase soufrée montre que le cobalt présente un potentiel d'intercalation/désintercalation plus élevé que celui du cadmium. Ainsi il est attendu que ce soit le cobalt qui s'intercale avant le cadmium, d'autant plus le dépôt métallique de Co à -0,625 V vs. Ag/AgCl se produit avant le potentiel d'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$ .

En ce qui concerne la phase sélénée (Figure IV-1b), la superposition des voltammétries cycliques montre que le potentiel du dernier signal d'insertion du cadmium est supérieur au potentiel de dépôt métallique du cobalt. Dans ce mélange, seul le cadmium devrait s'intercaler. En effet, suite à l'étude des électrolytes mono-cationiques il a été démontré que le cobalt ne s'intercale pas dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

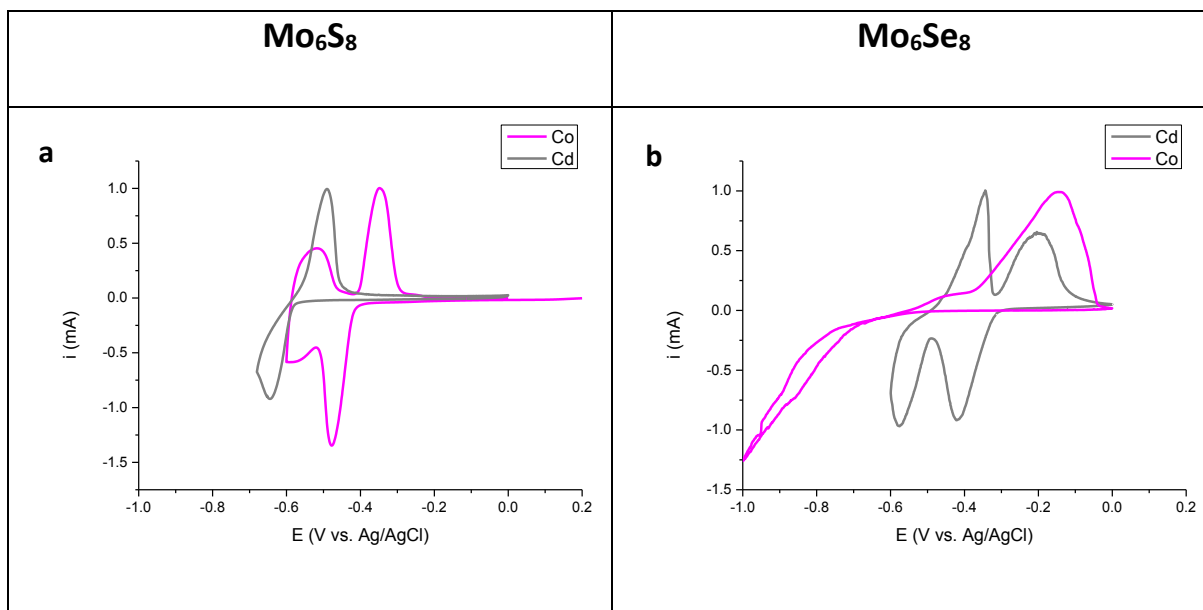


Figure IV-I : superposition des voltammétries cycliques de  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  enregistrées à 0,1 mV/s sur des solutions mono-cationiques à  $T_{\text{amb}}$  a - dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et b – dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$

### i. $\text{Mo}_6\text{S}_8$

Les caractéristiques de l'électrode sont présentées dans le Tableau IV-I. Ce dernier indique la quantité de coulombs nécessaire pour intercaler un ou deux cations par entité  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à partir de la masse de phase de Chevrel.

	$\text{Mo}_6\text{S}_8$	832	g/mol
m =	3,6	Mg	
n =	$4,3 \cdot 10^{-6}$	Mol	
Q =	0,84	C	Pour un cation
Q=	1,68	C	Pour deux cations

Tableau IV-I : données de l'électrode de travail  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  pour l'électrolyte  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$

La voltammétrie cyclique de la Figure IV-II b réalisée à 0,1 mV/s, sur un électrolyte bi-cationique, présente deux signaux en intercalation à -0,500 V et -0,720 V vs. Ag/AgCl, néanmoins masqués par la présence de dépôt de cadmium métal du fait d'une exploration cathodique à un potentiel trop bas. En comparant la Figure IV-II b à la Figure IV-II a, nous remarquons que les potentiels observés correspondent à ceux des deux éléments présents de façon isolée (représenté par une ligne noire pour le cadmium, par une ligne en pointillés magenta pour le cobalt). La même observation peut être faite pour les signaux en

désintercalation. La forme et l'intensité du signal visible au-delà de  $-0,800$  V vs. Ag/AgCl correspond à un dépôt métallique. La dissolution du dépôt métallique est visible à  $-0,520$  V vs. Ag/AgCl. En tenant compte de la valeur du potentiel de dépôt métallique, il n'est pas possible à ce stade de dire avec certitude quel élément se dépose sous forme métallique.

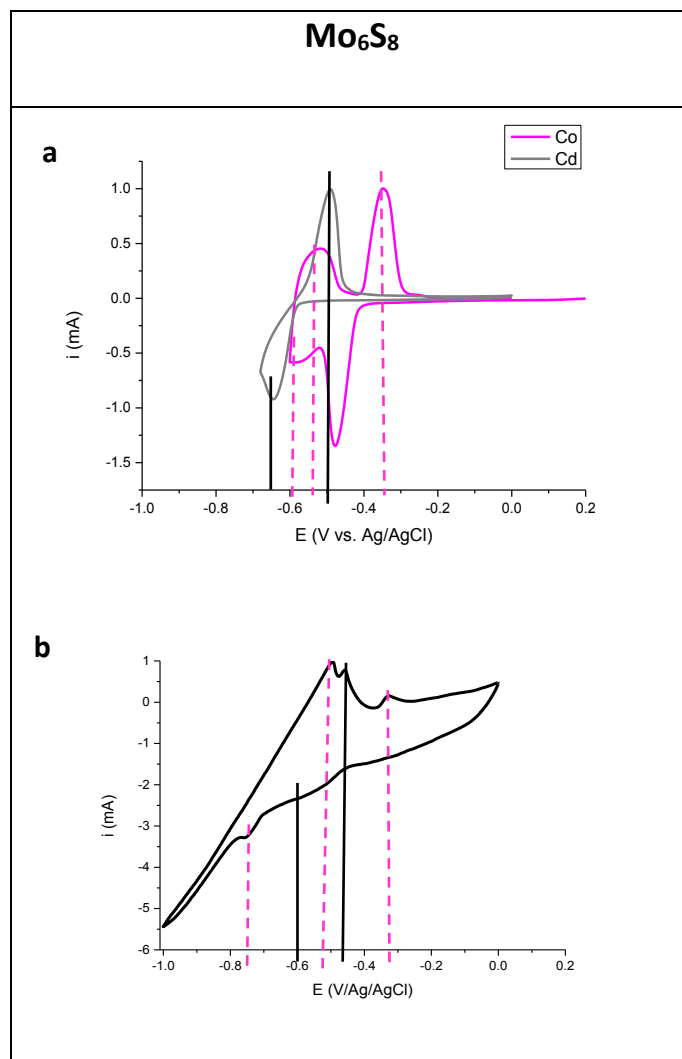


Figure IV-II : intercalation d'un électrolyte bi-cationique  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  à 0,1 M dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  : a superposition des signaux enregistrés à 0,1 mV/s sur des solutions mono-cationiques à 0,1 M ; b courbe expérimentale obtenue avec les solutions bi-cationiques à 0,1 mV/s à  $T_{\text{amb}}$

Une tentative d'intercalation de  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  a été réalisée par chronoampérométrie à  $-0,750$  V vs. Ag/AgCl, en se référant à la Figure IV-II b. Ce potentiel correspond au deuxième pic présent en réduction. A ce potentiel, nous pouvons faire plusieurs hypothèses soit élaboration de 2 ternaires (correspondant à la succession des pics) ou transformation du produit de la première insertion en un seul produit final. Le tracé de la chronoampérométrie (Figure IV-III) se stabilise à  $-0,05$  mA partir de 500 secondes. Nous avons fixé le temps de la réaction d'intercalation par chronoampérométrie pour atteindre 0,9 C, correspondant à la

valeur de la charge théorique pour obtenir la composition visée de 1 cation  $M^{2+}$  insérée. Nous n'avons pas fixé 1,8 C qui correspond à la charge nécessaire pour intercaler deux cations puisque suite à d'autres manipulations nous n'avons pas réussi à obtenir un composé ternaire de formule  $M_2Mo_6S_8$  avant le dépôt métallique. De plus, nous pouvons voir Figure IV-III que le courant se stabilise, traduisant que la réaction d'intercalation atteint ses limites. Cependant, il a été montré dans la littérature que dans  $Mo_6S_8$ , 2  $Cd^{2+}$  peuvent être intercalés dans un électrolyte mono-cationique [Boul. 1987], [Boul.1988c] et [Schr. 1981].

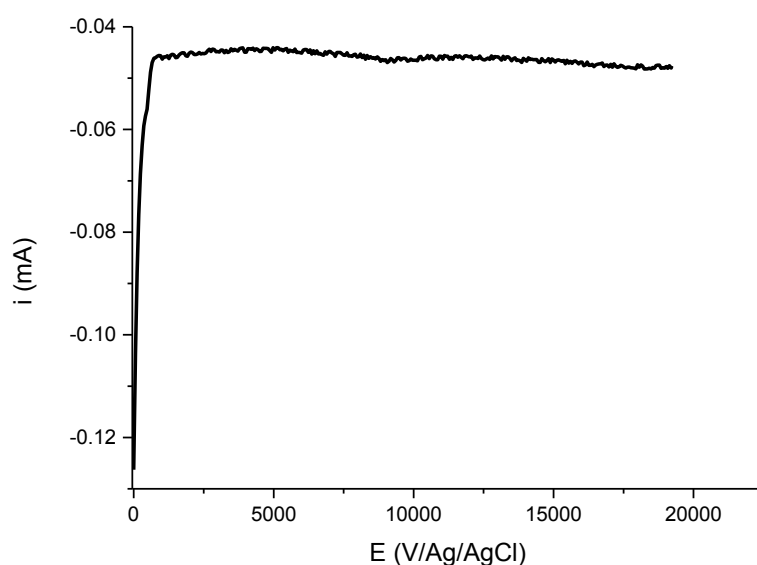


Figure IV-III : Chronoampérométrie d'intercalation dans le mélange  $Cd^{2+}/Co^{2+}$  à 0,1 M à -0,750 V vs. Ag/AgCl à  $T_{amb}$

Le diagramme obtenu par DRX après intercalation par chronoampérométrie dans l'électrolyte bi-cationique  $Co^{2+}/Cd^{2+}$  dans  $Mo_6S_8$  montre un ensemble de trois phases. La présence de  $Mo_6S_8$  ( $a = 9,200 \text{ \AA}$  et  $c = 10,880 \text{ \AA}$ ) est détectée, indiquant que l'intercalation n'a pas été complète. Par affinement suite à des mesures réalisées en capillaire aux grands instruments qui seront présentées dans le chapitre VI, deux phases ternaires ont été identifiées, d'une part  $Cd_1Mo_6S_8$  ( $a = 9,411722(5) \text{ \AA}$  et  $c = 10,74191(9) \text{ \AA}$ ) les paramètres de maille de la phase ternaire  $Cd_1Mo_6S_8$  ont été déterminés par affinement de Rietveld et seront présentés en détail dans le chapitre VI, d'autre part  $Cd_{1,65}Mo_6S_8$  ( $a = 9,8185 \text{ \AA}$  et  $c = 10,5648 \text{ \AA}$ ). Par souci de précision, les paramètres de maille obtenus depuis la base de données EVA ne présenteront pas d'écart-type contrairement à ceux obtenus suite à des affinements de Rietveld.

Ce résultat est en accord avec la charge appliquée en chronoampérométrie car nous avons imposé une charge pour obtenir un composé final  $Cd_1Mo_6S_8$ . En comparant les diagrammes



de DRX théoriques des phases ternaires au cadmium et au cobalt obtenus à partir de la base de données EVA SUITE, nous pouvons affirmer qu'aucune phase ternaire au cobalt n'est présente. En effet, l'absence d'un pic de diffraction à  $2\theta = 18,5^\circ$  justifie cette observation. A titre indicatif qui permettra d'appréhender l'analyse des diagrammes de DRX dans la suite du chapitre, notons que contrairement au composé sélénié, pour le composé soufré, il n'est pas possible de différencier les diagrammes de DRX des phases ternaires au nickel et au cobalt obtenus à partir de la base de données car les pics de diffraction sont relativement proches et se superposent dans la majorité des cas. Cependant, il est possible de discriminer le composé ternaire au cadmium en comparaison avec ceux au nickel, zinc et cobalt.

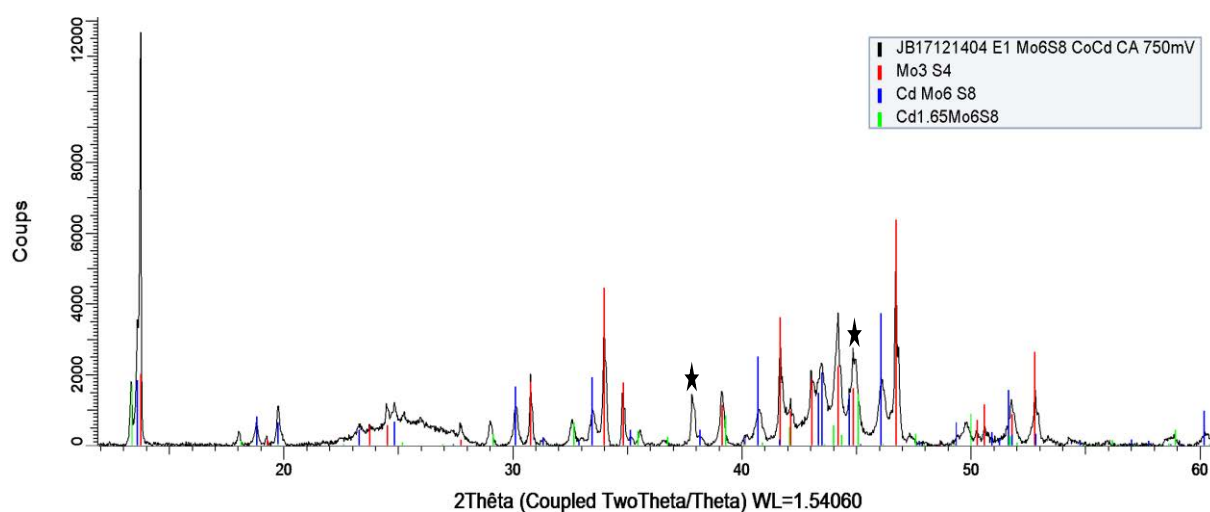


Figure IV-IV : diagramme de DRX après intercalation par chronoampérométrie à  $-0,750V$  vs.  $Ag/AgCl$ . Les pics signalés par \* correspondent au support du porte-échantillon du diffractomètre

Les résultats de l'analyse élémentaire réalisée par EDS dans différentes zones sur l'échantillon intercalé indiquées dans le Tableau IV-II révèlent peu, ou pas, de présence de cobalt. Si la quantité moyenne de cadmium détectée est en accord avec les composés indexés en DRX, on observe des zones plus riches en cadmium que d'autres. L'intercalation n'est pas uniforme. L'analyse des phases du système, ainsi que la composition moyenne déterminée en EDS, montrent en moyenne qu'un cation  $Cd^{2+}$  a été intercalé, ce qui est en bon accord avec le nombre de coulombs imposé (0,9 C).

Élément	% atomique							Moyenne du % atomique	Composition
	<b>Mo</b>	38,47	49,48	37,73	38,63	41,09	39,74	41,93	<b>41,01</b>
<b>S</b>	51,08	49,33	52,01	50,95	51,53	53,58	51,85	<b>51,48</b>	<b>8</b>
<b>Cd</b>	10,42	1,16	10,25	10,39	7,35	6,65	6,17	<b>7,48</b>	<b>1,2</b>
<b>Co</b>	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,05	<b>0,03</b>	<b>0</b>

Tableau IV-II : Analyse EDS de l'électrode après intercalation, résultats exprimés en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition moyenne

Nous nous attendions à observer en premier l'intercalation du cobalt suivie par celle du cadmium, or le résultat montre l'inverse ; ceci pourrait s'expliquer par le fait que le cobalt puisse avoir une sphère de solvation plus importante que le cadmium, rendant son intercalation difficile.

De plus, nous n'observons pas les mêmes résultats que Seghir [Segh. 2009a] pour l'intercalation de  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , la différence peut venir de la nature de l'électrode de travail. En effet, dans mon cas, l'électrode de travail est plus fine comparée à celle utilisée pour les travaux de Seghir. L'intercalation électrochimique sera d'autant plus compliquée à réaliser si la poudre formant l'électrode de travail est pressée.

Pour comparaison S. Seghir qui n'a pas imposé de facteur limitant au cours de la réaction électrochimique obtient un composé quaternaire  $\text{Co}_{1,2}\text{Cd}_{1,85}\text{Mo}_6\text{S}_8$  après une intercalation à -0,650 V vs. Ag/AgCl, alors que dans ce travail après une intercalation à -0,750 V vs. Ag/AgCl le composé obtenu d'après les analyses EDS et DRX a une formule moyenne  $\text{CdMo}_6\text{S}_8$  cette différence s'explique par le fait que dans mon cas j'ai bloqué la réaction à 1 cadmium intercalé par  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

## ii. Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

La voltammétrie cyclique Figure IV-V b présente deux signaux en réduction, le premier est compris entre -0,300 V et -0,450 V vs. Ag/AgCl, le deuxième présente un maximum à -0,550 V vs. Ag/AgCl. En comparant ce tracé à la Figure IV-V a, les potentiels observés correspondent à la courbe du cadmium dans une solution mono-cationique. Deux pics en oxydation à -0,250 V et -0,420 V vs Ag/AgCl sont attribués à la désintercalation du cadmium. Le pic présent à partir de -0,700 V, indique le début d'un dépôt métallique, confirmé par la présence de la boucle de nucléation. Une boucle de nucléation traduit la germination du dépôt métallique. Plus concrètement cela se traduit par une courbe électrochimique au cours de laquelle le balayage de retour coupe le tracé aller à un potentiel supérieur. La dissolution du métal est caractérisée par le pic à -0,650 V vs Ag/AgCl.

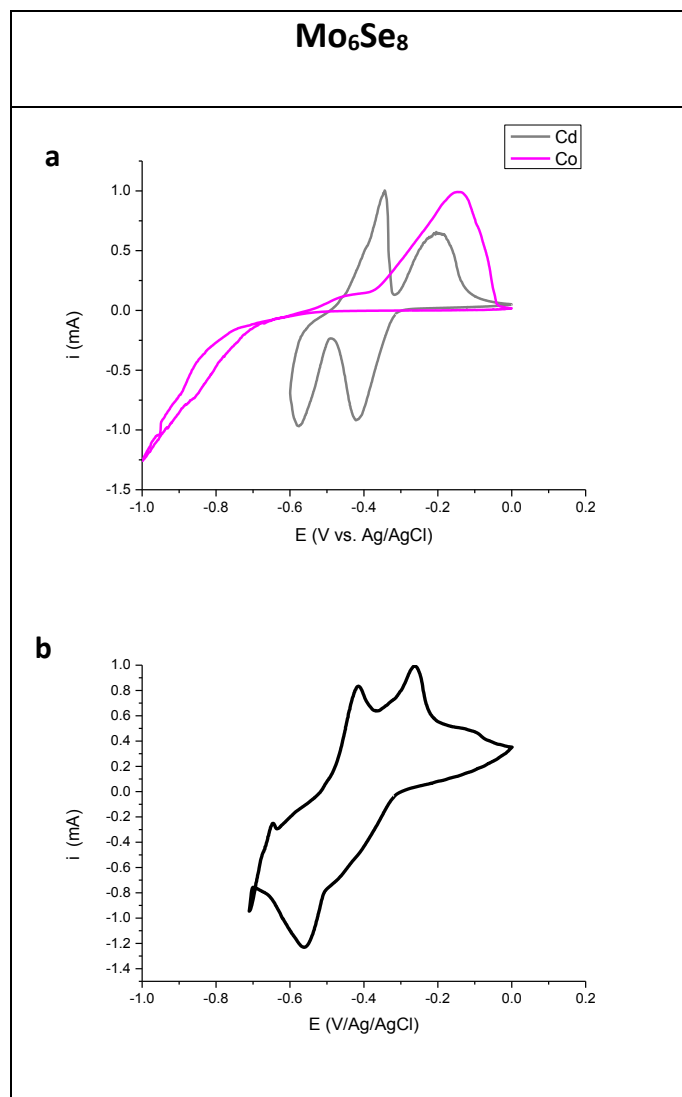


Figure IV-V : intercalation d'un électrolyte bi-cationique  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  à 0,1 M dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  : a superposition des signaux enregistrés à 0,1 mV/s sur des solutions mono-cationiques à 0,1 M ; b courbes expérimentales obtenues avec les solutions bi-cationiques à 0,1 mV/s à  $T_{\text{amb}}$

Le Tableau IV-III indique les caractéristiques de l'électrode sélénée, ainsi que la quantité de coulombs à titre indicatif nécessaire pour intercaler un cation ou deux cations, ces quantités seront fixées au cours l'intercalation par chronopotentiométrie et ou chronoampérométrie en fonction du composé final visé.

	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	1207	g/mol
m =	7,4	mg	
n =	6,13 10 <sup>-6</sup>	mol	
Q =	1,18	C	Pour un cation
Q =	2,36	C	Pour deux cations

Tableau IV-III : données de l'électrode de travail Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> pour l'électrolyte Co<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>

En intégrant le tracé de la voltammétrie cyclique de la Figure IV-VI, 0,8 C ont été utilisés pour l'intercalation et 0,73 C pour la désintercalation conduisant à un rapport Q<sup>+</sup>/Q<sup>-</sup> égal à 0,91. Cette valeur proche de 1 indique que la réversibilité physique de l'intercalation/désintercalation est bonne mais pas totale.

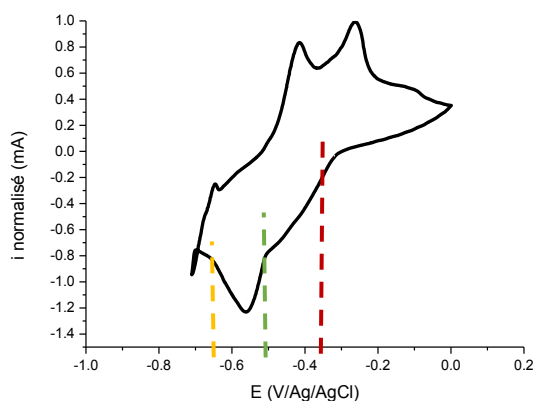


Figure IV-VI : voltammétrie cyclique de Co<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> à 1mV/s

Le suivi électrochimique du potentiel lors de l'intercalation menée en solution Co<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> à 0,1 M dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> présentée Figure IV-VII a été réalisée à -0,1 mA. Le cobalt ne s'intercale pas dans la phase sélénée, le signal électrochimique pouvant être observé correspondrait au dépôt métallique de Co<sup>0</sup> à la surface de l'électrode.

Le tracé de la chronopotentiométrie de la Figure IV-VII, montre un plateau (insertion biphasique, type III) à -0,350 V vs. Ag/AgCl de 5000 secondes représenté par les pointillés rouges. La quantité de coulombs associée à ce plateau qui correspond au premier potentiel d'intercalation du cadmium est égal à 0,5 C.

Les lignes en pointillés verts et jaunes de la Figure IV-VII, montrent un intervalle de potentiel au cours duquel sa valeur n'est pas constante (domaine monophasique, réaction type I). Cet intervalle dure environ 6000 secondes entre (6000 et 12000 s), correspondant à 0,6 C déterminé par le calcul. En se reportant à la Figure IV-VII, cet intervalle de potentiel correspond à la zone du deuxième pic d'intercalation du cadmium.

En prenant en compte la durée totale de la chronopotentiométrie d'intercalation de  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $-0,1$  mA, 1,25 C ont été déterminés, valeur légèrement supérieure à 1,18 C nécessaire pour intercaler un seul cation par  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Nous pouvons constater ici que la réaction s'est arrêtée avant d'atteindre le potentiel de dépôt métallique voisin de  $-0,700$  V vs. Ag/AgCl (Figure IV-VI). En raisonnant en termes de potentiels et plateaux observés en électrochimie, nous nous attendions à obtenir un composé  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , or, nous constatons que la réaction s'arrête avant d'avoir atteint la charge nécessaire pour intercaler deux cations dans la maille. La question qui se pose ici est : peut-on prédire un composé de formule  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  suite à l'intercalation dans un électrolyte bi-cationique. Il se peut que les potentiels d'intercalation/désintercalation soient décalés entre l'électrolyte mono et bi-cationique.

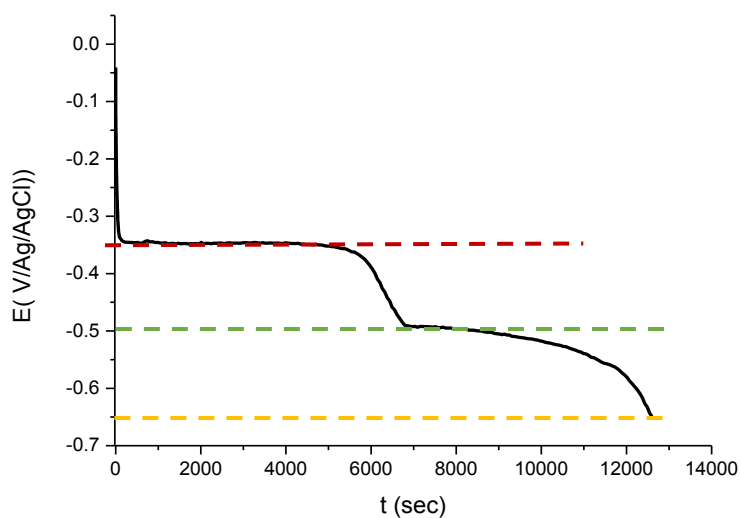


Figure IV-VII : Intercalation par chronopotentiométrie de  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  à  $0,1$  M dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $-0,1$  mA à  $T_{\text{amb}}$

Le diagramme de DRX (Figure IV-VIII) de l'électrode de travail après intercalation par chronopotentiométrie à  $-0,1$  mA ne montre plus la phase binaire de départ, toute la phase binaire a été intercalée pour former une phase ternaire. L'échantillon est monophasique constitué de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ( $a = 9,79010$  Å et  $c = 11,18830$  Å), ce résultat traduit que l'intercalation

du cadmium n'est pas totale. Les diagrammes de DRX issus de la base de données permettent de distinguer la phase ternaire  $\text{CdMo}_6\text{Se}_8$  de celle de  $\text{CoMo}_6\text{Se}_8$  (obtenu par synthèse à l'état solide) à partir des premiers pics de diffraction compris entre  $13^\circ < 2\theta < 14^\circ$ . En effet le diagramme de la phase ternaire au cadmium ne présente qu'un seul pic de diffraction dans cette zone alors que la phase ternaire au cobalt présente deux pics d'intensité identique. L'absence de ces deux pics permet d'affirmer sans ambiguïté que seul le cadmium s'est inséré pour conduire à une phase ternaire. Nous observons la présence de  $\text{Co}^0$ .

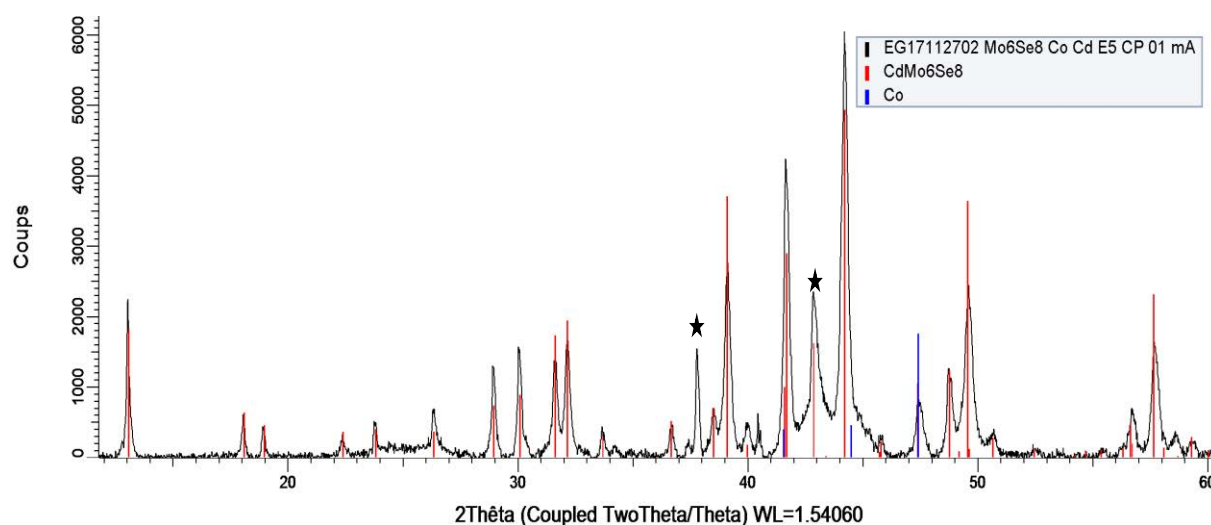


Figure IV-VIII : diagramme de DRX après intercalation par chronopotentiométrie de  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $-0,1\text{mA}$ . Les pics signalés par \* correspondent au porte-échantillon

Si d'après Gocke *et al.* [Gock. 1987], nous devrions obtenir une phase ternaire de composition maximale  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , comme la courbe chronopotentiométrique pouvait le suggérer, nos conditions expérimentales fixées (charge correspondant à 1 cation) ne peuvent logiquement pas atteindre ce taux d'autant plus que la présence de cobalt métallique ampute la charge dédiée à l'insertion de cations. Il pourrait être avancé que le signal donné par l'électrode correspond aux cristallites de surface et qu'après une mise en équilibre naturel, l'ion cadmium diffuse dans l'ensemble des cristallites conduisant dans ce cas à une phase unique ternaire comportant un ion cadmium.

Concernant le cadmium, la littérature [Levi 2009] indique que le premier pic correspond au signal du cadmium qui s'intercale dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  pour former  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  et qu'au cours du deuxième signal d'intercalation la phase  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  se transforme en  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

La Figure IV-IX présente la morphologie de l'échantillon après intercalation. La phase de Chevrel est répartie de façon uniforme à la surface de l'électrode. Les résultats de l'analyse

EDS sont présentés Tableau IV-IV, où une légère sur-stœchiométrie de molybdène est observée. Après intercalation, le cadmium et le cobalt sont détectés, notons cependant que la proportion de cadmium est trois fois supérieure à celle de cobalt. En se reportant au diagramme de DRX de la Figure IV-VIII, nous remarquons la présence de pics de diffraction attribués au cobalt métallique, par conséquent le cobalt détecté par EDS est vraisemblablement du cobalt métallique à la surface de l'électrode, observé par DRX. Toutefois nous n'observons pas des pics de diffraction montrant la présence de cadmium métallique à la surface de l'électrode malgré la forte teneur de cadmium détectée par EDS. Les résultats regroupés dans le Tableau IV-IV confirment en partie les résultats antérieurs de Seghir [Segh. 2009] et mettent en évidence un phénomène d'intercalation du seul cadmium par stade, avec la formation puis la transformation de la phase  $Cd_1Mo_6Se_8$ . Ce mécanisme fera l'objet d'une étude approfondie dans le chapitre VI.

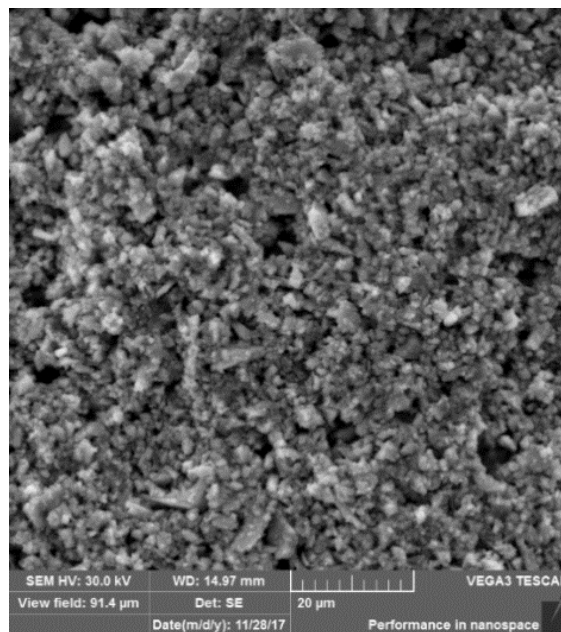


Figure IV-IX : échantillon observé par MEB



Elément	% atomique						Moyenne du % atomique	Composition atomique
	<b>Mo</b>	47,97	35,53	39,78	36,47	36,74	44,27	<b>40,13</b>
<b>Se</b>	35,65	40,29	36,89	40,61	43,02	35,70	<b>38,7</b>	<b>8</b>
<b>Cd</b>	12,54	18,55	18,06	15,63	14,62	14,29	<b>15,61</b>	<b>3,2</b>
<b>Co</b>	3,84	5,63	5,27	7,28	5,63	5,75	<b>5,57</b>	<b>1,1</b>

Tableau IV-IV : Analyse EDS de l'électrode après intercalation, résultats exprimés en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition atomique

## 2. Mélange Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>

Au cours des essais de transfert dans la JET, dans le cadre des travaux de S. Seghir [Segh.2009], il a été démontré que dans le cas de Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> le nickel et le cadmium se co-intercalent, mais de manière préférentielle pour le cadmium. Pour Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>, l'intercalation du cadmium présente une sélectivité totale dans le transfert, du fait de la non intercalation du nickel dans cette phase sélénée.

Prévision des comportements électrochimiques :

La représentation des voltamogrammes de l'insertion du nickel et du cadmium dans la phase soufrée montre que le nickel de la Figure IV-X a présente un potentiel d'intercalation/désintercalation plus élevé (240 mV d'écart entre les systèmes) que celui du cadmium. Dans ce mélange, le nickel devrait de fait s'intercaler préférentiellement avant le cadmium si nous nous référons aux potentiels des pics d'intercalation, de plus le dépôt métallique de Ni<sup>0</sup> se produirait avant le potentiel d'intercalation de Cd<sup>2+</sup>.

En ce qui concerne la phase sélénée (Figure IV-X b), la superposition des voltammétries cycliques des électrolytes mono-cationiques montre que le potentiel d'intercalation du nickel est présent dans la même gamme de potentiel que les deux signaux d'intercalation du cadmium. Notons que le nickel s'intercale et se désintercale en un stade, alors que le cadmium présente deux stades d'intercalation/désintercalation. Dans ce mélange, une co-intercalation de nickel et cadmium est par conséquent attendue.

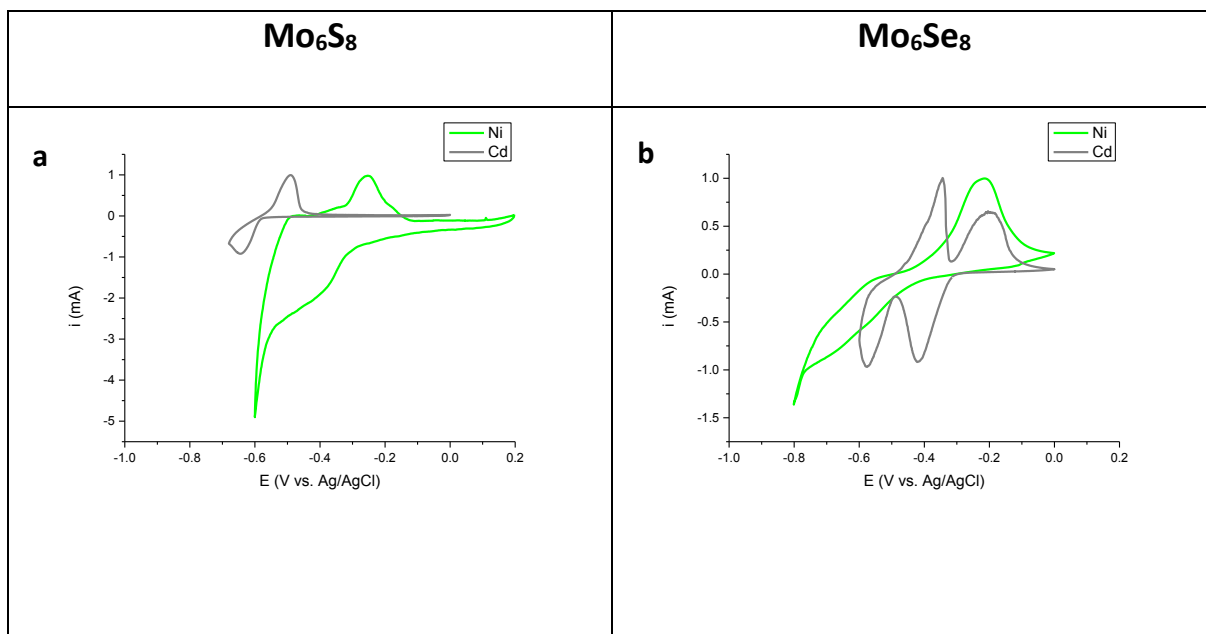
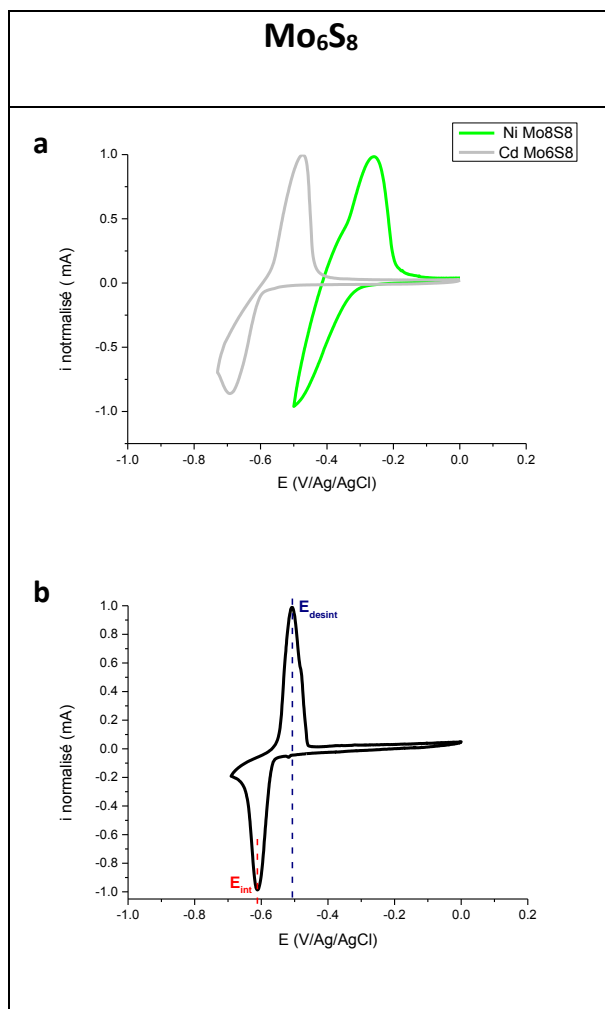


Figure IV-X : intercalation d'un électrolyte bi-cationique Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> à 0,1 M dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> à 0,1 mV/s :  
a – b superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques

### i. Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

La Figure IV-XI b présente la voltammétrie cyclique d'intercalation à une vitesse de 0,1 mV/s dans un électrolyte bi-cationique Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>, le tracé présente un signal en intercalation à -0,600 V vs. Ag/AgCl et un autre en désintercalation à -0,500 V vs. Ag/AgCl ainsi qu'une réversibilité physique du processus d'intercalation/désintercalation de 83 % (rapport Q<sup>+</sup>/Q<sup>-</sup>) qui est considérée bonne. En se reportant à la Figure IV-X a, ces potentiels sont situés entre les valeurs des pics d'intercalation pour le cadmium et pour le nickel. Néanmoins, la forme du voltampérogramme laisse penser qu'il s'agirait plutôt du signal correspondant à l'intercalation de Cd<sup>2+</sup> car le nickel se dépose à un potentiel inférieur à -0,600 V vs. Ag/AgCl.



**Figure IV-XI** : intercalation d'un électrolyte bi-cationique Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> à 0,1 M dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> : a superposition des signaux enregistrés à 0,1 mV/s sur des solutions mono-cationiques à 0,1 M ; b courbes expérimentales obtenues avec les solutions bi-cationiques à 0,1 mV/s à T<sub>amb</sub>

Le Tableau IV-V regroupe la masse de l'électrode ainsi que la quantité de coulombs nécessaire pour intercaler un ou deux cations par unité formulaire.

	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	832	g/mol
m =	1,9	Mg	
n =	2,2 10 <sup>-6</sup>	Mol	
Q =	0,44	C	Pour un cation
Q =	0,88	C	Pour deux cations

Tableau IV-V : données de l'électrode de travail Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> pour l'électrolyte Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>

Le Tableau IV-VI expose les potentiels des pics d'intercalation/désintercalation ainsi que la quantité de coulombs attribuée à chaque signal pour des cycles réalisés à 1 et à 0,1 mV/s (seule la courbe à 0,1 mV/s est représentée dans ce manuscrit). Nous notons que le système électrochimique n'est pas réversible puisque  $\Delta E$  dépend de la vitesse. A faible vitesse de balayage, la valeur  $\Delta E$  diminue de moitié. Cependant la réversibilité physique d'intercalation/désintercalation est meilleure à vitesse plus élevée : nous pouvons considérer que la réaction a moins de temps pour se développer, donc les cations diffusent moins à l'intérieur des cristallites dans les canaux, le temps de diffusion cationique dans le solide étant réduit à cette vitesse. Cela signifie qu'au contraire, à petite vitesse (0,1 mV/s) les cations insérés ne sont pas totalement désintercalés en fin de cycle.

V Balayage mV/s	E <sub>int</sub> (V)	E <sub>désint</sub> (V)	$\Delta E$ (V)	Q <sup>+</sup> (C)	Q <sup>-</sup> (C)	Q <sup>+</sup> /Q <sup>-</sup>
<b>1</b>	-0,68	-0,45	0,23	0,44	0,4	1,1
<b>0,1</b>	-0,62	-0,5	0,12	0,6	0,7	0,86

Tableau IV-VI : comparaison des signaux électrochimiques à 1 et 0,1 mV/s caractéristiques du système Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> à 1 et 0,1 mV/s

L'intercalation dans l'électrolyte bi-cationique a été conduite en mode chronoampérométrie à -0,600 V vs. Ag/AgCl, cette valeur a été déterminée à partir de la Figure IV-XI b pendant le temps nécessaire pour atteindre 1 C, valeur devant conduire à l'intercalation de 2 cations. La valeur de -0,600 V vs. Ag/AgCl correspond au potentiel

maximum du pic d'intercalation. Le tracé de l'intensité mesurée en fonction du temps présente une forme exponentielle communément observée lors des chronoampérométries. Le solide après l'intercalation a été analysé par DRX (Figure IV-XII). Le diagramme de DRX présente un ensemble de trois phases, la phase binaire de départ  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $a = 9,202 \text{ \AA}$  et  $c = 10,876 \text{ \AA}$ ), une première phase ternaire  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $a = 9,41722(5) \text{ \AA}$  et  $c = 10,74191(9) \text{ \AA}$ ) et une autre phase ternaire  $\text{Cd}_{1,75}\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $a = 9,763 \text{ \AA}$  et  $c = 10,618 \text{ \AA}$ ). La présence de la phase binaire de départ indique que l'intercalation n'a pas été réalisée sur la totalité des cristallites. Il est constaté l'absence d'impuretés telles que  $\text{MoS}_2$ . La comparaison des diagrammes de DRX des phases ternaires du cadmium et du nickel de la base de données EVA SUITE, permet d'affirmer qu'aucune phase ternaire en quantité suffisante au nickel n'a été formée pour être détectée par DRX (absence d'un pic de diffraction à  $2\theta = 18,5^\circ$ ).

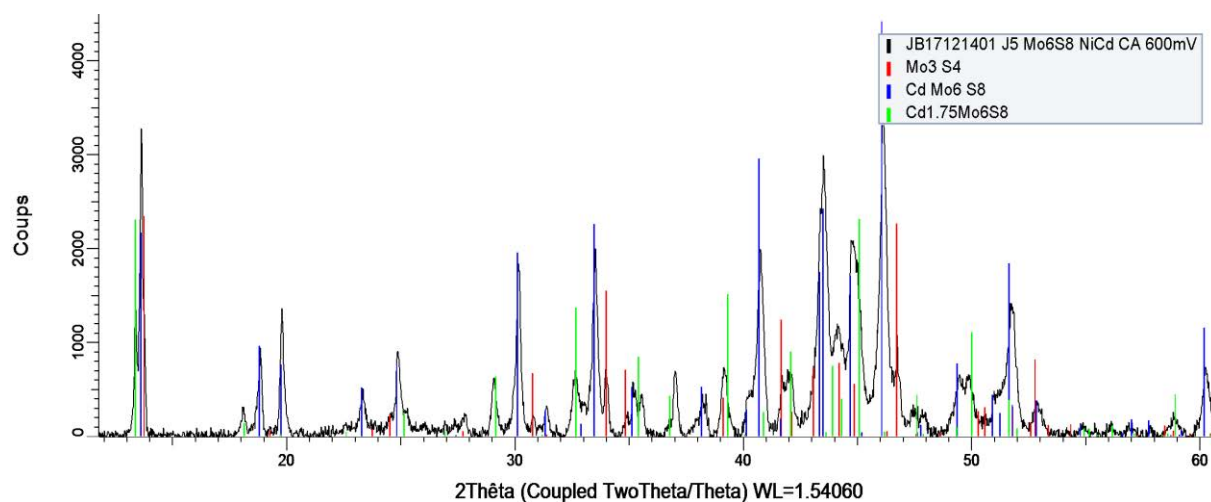


Figure IV-XII : diagramme de DRX après intercalation par chronoampérométrie de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à -0,600V vs. Ag/AgCl à  $T_{\text{amb}}$

L'analyse élémentaire dont les résultats se trouvent dans le Tableau IV-VII montre une teneur en cadmium (1,5) largement supérieure à celle du nickel, toutefois inférieure à la valeur visée de 2. Ces résultats ne confirment pas les prévisions d'après la superposition des voltammétries obtenues sur des solutions mono-cationiques qui montre que le nickel s'intercalerait avant le cadmium. La présence majoritaire de cadmium, pourrait en partie s'expliquer par le coefficient de diffusion (Tableau I-XIV) du cadmium  $D = 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  qui est supérieur à celui du nickel  $D = 1,69 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Néanmoins cette différence de coefficients de diffusion n'est vraisemblablement pas suffisante pour expliquer à elle seule les résultats.

Elément	% atomique						Moyenne du % atomique	Composition
<b>Mo</b>	38,83	39,35	36,57	39,82	37,37	37,42	<b>38,23</b>	<b>6</b>
<b>S</b>	52,57	49,17	52,08	49,76	52,28	52,23	<b>51,35</b>	<b>8</b>
<b>Cd</b>	7,82	10,95	10,81	9,9	9,87	9,79	<b>9,86</b>	<b>1,5</b>
<b>Ni</b>	0,78	0,53	0,54	0,52	0,48	0,57	<b>0,57</b>	<b>0,1</b>

Tableau IV-VII : Analyse EDS de l'électrode après intercalation, résultats exprimés en pourcentage atomique, les résultats en noir en gras représentent la composition moyenne, en bleu gras la composition atomique

## ii. Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

La voltammétrie cyclique du mélange bi-cationique dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> est représentée Figure IV-XIII b. Ce tracé présente trois pics d'intercalation à -0,400 V, -0,500 V et -0,550 V vs. Ag/AgCl. Le premier et le deuxième pic correspondent à l'intercalation du cadmium dans la phase, le pic à -0,550 V au signal d'intercalation du nickel. De plus, nous pouvons observer la présence d'un signal en réduction et oxydation présentant un maximum à -0,800 V et -0,650 V vs. Ag/AgCl correspondant respectivement au dépôt métallique et à la dissolution d'un métal. Il s'agit d'un dépôt de Cd<sup>0</sup>, car le nickel se dépose après -0,800 V vs. Ag/AgCl si nous nous référons à la Figure IV-X b. Nous savons par ailleurs que le cadmium métallique se dépose vers -0,700 V vs. Ag/AgCl.

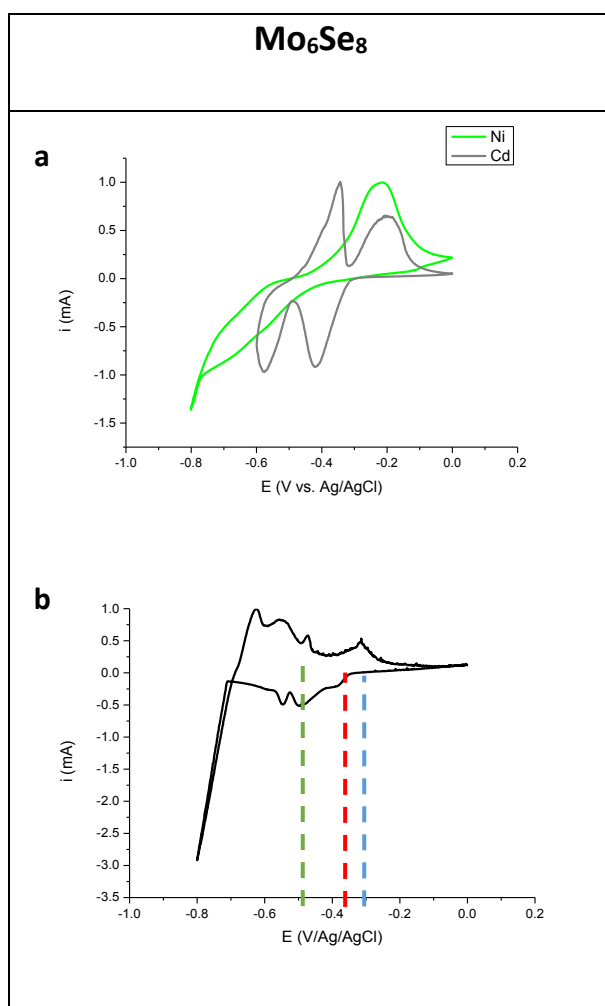


Figure IV-XIII : intercalation d'un électrolyte bi-cationique Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> à 0,1 M dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> à 0,1 mV/s : a superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques ; b courbes expérimentales obtenues avec les solutions bi-cationiques

Le Tableau IV-VIII regroupe les données de l'électrode nécessaires à l'exploitation électrochimique. Nous devons appliquer une charge de 1,19 C pour intercaler un cation par entité formulaire et 2,38 C pour 2 cations de charge +2.

	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	1207	g/mol
m =	7,5	mg	
n =	6,21 10 <sup>-6</sup>	mol	
Q=	1,19	C	Pour un cation
Q=	2,38	C	Pour deux cations

Tableau IV-VIII : données de l'électrode de travail Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> pour l'électrolyte Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>

L'intercalation de Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> s'est faite par chronopotentiométrie à -0,1 mA déterminé à partir de la Figure IV-XIII b, ce courant correspond au début du premier pic d'intercalation.

La chronopotentiométrie d'intercalation réalisée dans Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> est présentée Figure IV-XIV. Le tracé présente 3 plateaux. Cela traduit que cet exemple possède trois systèmes d'insertion successifs a priori de type III (bi-phasique). Le premier système à -0,370 V vs. Ag/AgCl en bleu qui très court, le deuxième plateau en rouge dure 6000 secondes à -0,410 V vs. Ag/AgCl, pour terminer le dernier plateau en vert à -0,520 V vs. Ag/AgCl dure 1000 secondes. Les potentiels correspondant aux trois plateaux de la Figure IV-XIV coïncident avec ceux de la Figure IV-XIII b. La quantité de coulombs associée à la chronopotentiométrie est égale à 1,15 C. D'après le Tableau IV-VIII, 1,19 C sont nécessaires pour intercaler un cation dans la maille, on peut donc s'attendre à ce que près d'un cation ait été inséré.



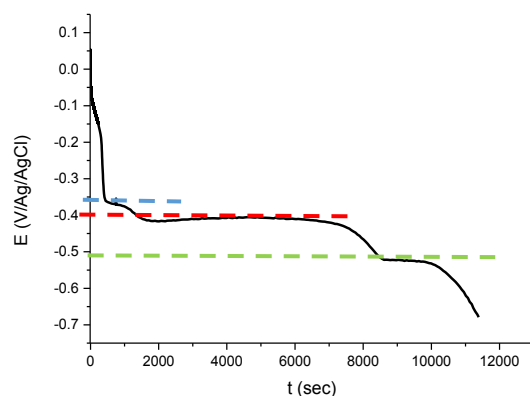


Figure IV-XIV : chronopotentiométrie d'intercalation de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $-0,1\text{mA}$

L'électrode a été analysée par DRX après intercalation (Figure IV-XV), nous obtenons un système bi-phasique constitué de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ( $a=9,545 \text{ \AA}$  et  $c=11,209 \text{ \AA}$ ) et d'un composé isotype de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ( $a=9,79010 \text{ \AA}$  et  $c=11,18830 \text{ \AA}$ ). Toutefois les paramètres de maille de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  et  $\text{Ni}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  étant proches, il n'est pas possible ici d'exclure soit la présence d'un composé quaternaire, soit la présence de deux phases ternaires, l'une à base de cadmium, l'autre à base de nickel. La présence de la phase ternaire indique que l'intercalation a eu lieu au cours de la chronopotentiométrie, cependant elle n'a pas été maximale puisque la phase de départ est présente et nous notons également qu'il n'y a pas de phase ternaire  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Notons de plus l'absence d'impuretés telles que  $\text{Cd}^\circ$  et  $\text{Ni}^\circ$ .

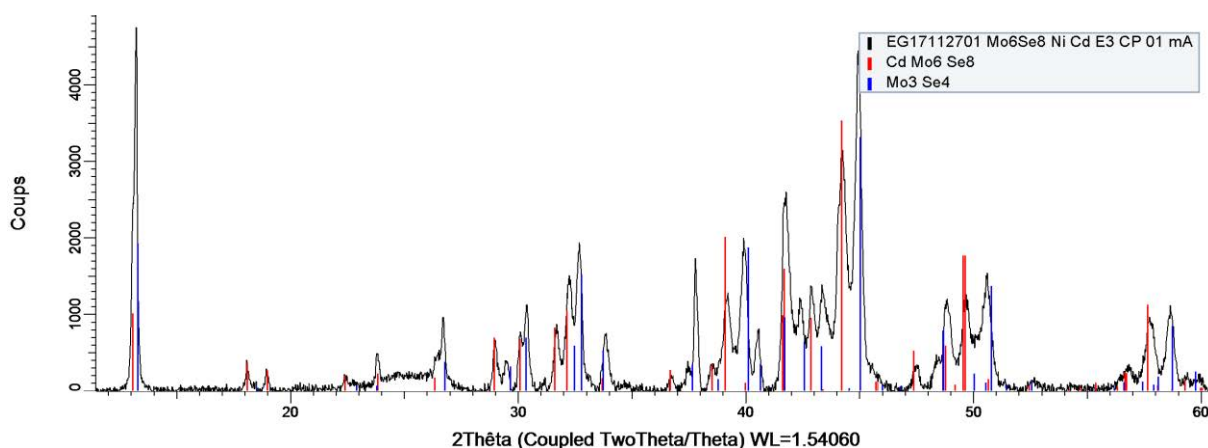


Figure IV-XV : diagramme de DRX après intercalation par chronopotentiométrie à  $-0,1 \text{ mA}$  de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$

Les résultats d'analyse EDS suite à l'intercalation de Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> sont présentés Tableau IV-IX. Dans ce mélange, le cadmium est détecté en majorité devant le nickel. Ce résultat est en accord avec les observations à partir des voltammétries mono-cationiques. La teneur est proche de celle déterminée à partir de la quantité de coulombs.

Elément	% atomique						Moyenne du % atomique	Composition atomique
<b>Mo</b>	41,48	40,90	38,54	38,66	38,91	37,02	<b>39,25</b>	<b>6,1</b>
<b>Se</b>	50,29	51,09	51,79	53,07	49,79	50,58	<b>51,1</b>	<b>8</b>
<b>Cd</b>	6,33	6,75	7,86	6,50	8,35	9,46	<b>7,54</b>	<b>1,2</b>
<b>Ni</b>	1,9	1,26	1,82	1,77	2,95	2,94	<b>2,1</b>	<b>0,3</b>

Tableau IV-IX : résultats de l'analyse EDS de l'électrode après intercalation exprimés en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition atomique

### 3. Mélange Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>

Pour apporter des éléments de réponse à la séparation des cations du mélange Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>, S. Seghir [Segh. 2009a] a réalisé des essais électrochimiques dans un électrolyte aqueux équimolaire 0,1 M. Les essais dans la phase sélénée ont échoué, alors que dans la phase soufrée, des informations ont été extraites. Il est ressorti de cette étude sur la phase soufrée que le cobalt s'intercale préférentiellement par rapport au nickel.

Prévision des comportements électrochimiques :

La Figure IV-XVIa représente les voltampérogrammes du nickel et du cobalt pris séparément pour la phase soufrée. Le nickel et le cobalt s'intercalent et se désintercalent en un seul stade dans des gammes de potentiels très similaires. Le potentiel d'intercalation du nickel est légèrement plus élevé que celui du cobalt. Les pics de désintercalation de Ni<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> se superposent en revanche. Etant donnée la proximité des potentiels mis en jeu, dans ce mélange, une co-intercalation des deux éléments est attendue.

En ce qui concerne la phase sélénée, la superposition des voltammétries cycliques de la Figure IV-XVIb montre que le potentiel d'intercalation du nickel est supérieur au potentiel du pic de

réduction du cobalt (correspondant au dépôt métallique), pour rappel le cobalt ne s'intercale pas dans le binaire sélénié. Concernant la désintercalation, le cobalt présente un pic d'oxydation (dissolution du métal) à un potentiel plus faible comparé à la désinsertion du nickel. Dans ce mélange seul le nickel s'intercalera.

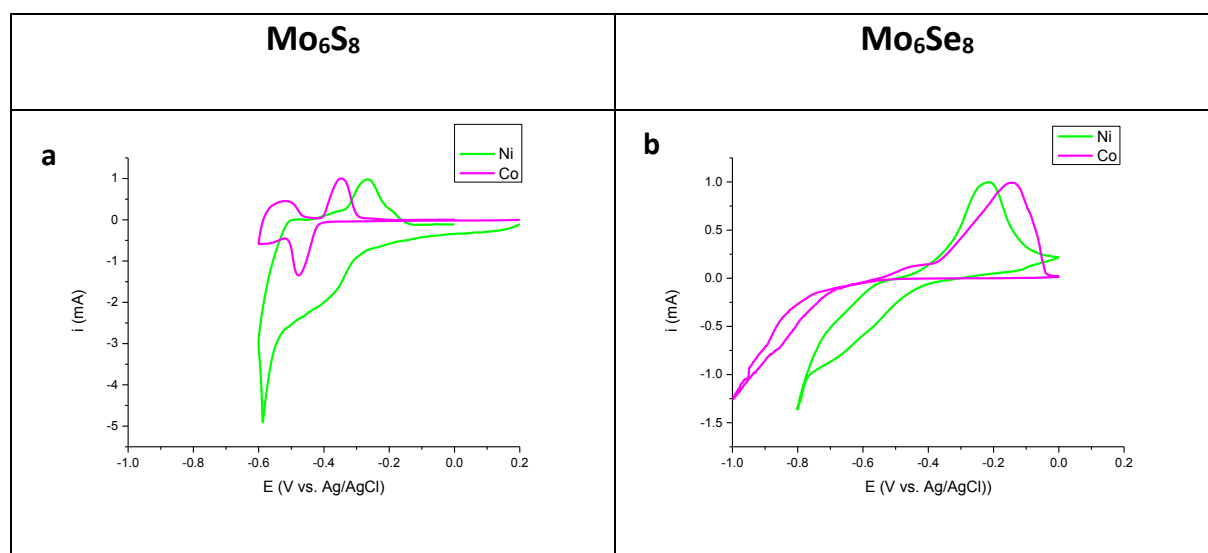


Figure IV-XVI : intercalation d'un électrolyte bi-cationique  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  à 0,1 M dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à 0,1 mV/s: a – b superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques

#### i. $\text{Mo}_6\text{S}_8$

La voltammétrie cyclique d'intercalation de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  présentée Figure IV-XVII b présente un seul signal en réduction à -0,450 V vs. Ag/AgCl, notons que le signal d'intercalation est dans la gamme de potentiel d'intercalation du nickel et du cobalt de la Figure IV-XVI a, avant la présence d'un dépôt métallique à - 0,650 V vs. Ag/AgCl. Lors du balayage anodique, plusieurs signaux sont observables, à -0,350 V, -0,250 V et -0,200 V vs. Ag/AgCl. Ils permettent de faire l'hypothèse d'une co-intercalation. Remarquons que pour les électrolytes mono-cationiques, les potentiels de désintercalation des deux éléments étudiés se superposent alors que pour le mélange bi-cationique les signaux sont séparés. Ceci suggère que dans un mélange, les potentiels évolueraient en comparaison à un électrolyte mono-cationique. On peut noter le dépôt de métal justifié par le signal en réduction présentant un maximum à - 0,700 V vs. Ag/AgCl, la dissolution du métal correspond au pic d'oxydation à -0,600 V vs. Ag/AgCl. D'après la forme de la voltammétrie cyclique et le nombre de signaux, il semblerait que le mélange présente plus de signaux électrochimiques que les cations pris séparément.

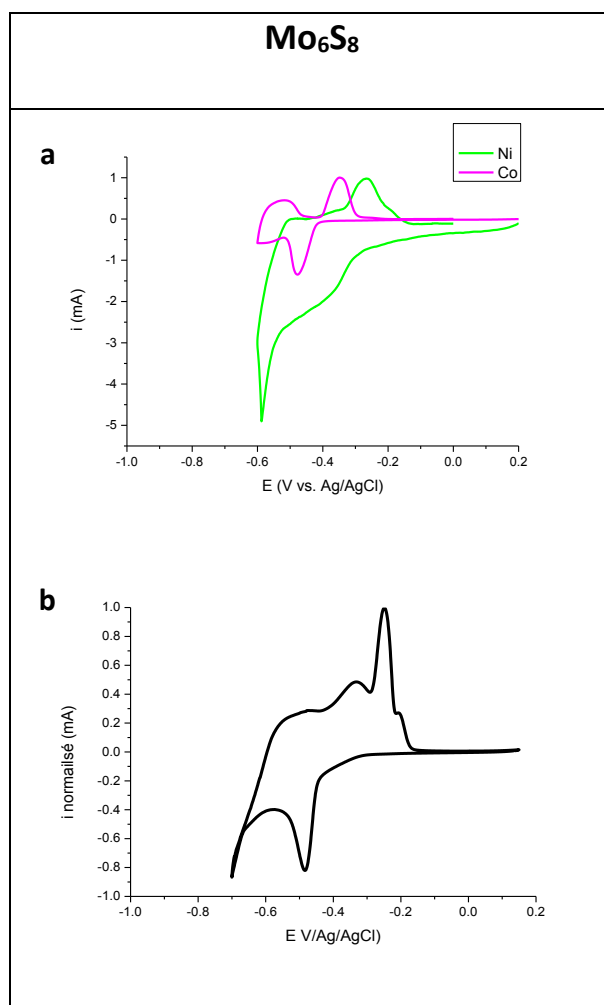


Figure IV-XVII : intercalation d'un électrolyte bi-cationique Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> à 0,1 M dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> à 0,1 mV/s: a superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques; b courbes expérimentales obtenues avec les solutions bi-cationiques à 0,1 M à 0,1 mV/s à T<sub>amb</sub>

Le Tableau IV-X indique la masse de l'électrode de travail, la quantité de matière correspondante et la quantité de coulombs à appliquer lors de l'intercalation pour obtenir un composé ternaire.

	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	832	g/mol
m =	4,3	mg	
n =	5,17 10 <sup>-6</sup>	mol	
Q =	1	C	Pour un cation
Q =	2	C	Pour deux cations

Tableau IV-X : données de l'électrode de travail Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> pour l'électrolyte Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>

Le Tableau IV-XI regroupe les informations extraites de l'exploitation de la voltammétrie cyclique de la Figure IV-XVIc. La réversibilité physique de la réaction d'intercalation/désintercalation n'est pas totale ( $Q^+/Q^- < 1$ ), les cations intercalés ne sont pas totalement désintercalés, sur la base d'un raisonnement où  $Q^-$  est exclusivement dédié à l'intercalation.

L'intercalation de Ni<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> a été faite par chronoampérométrie à -0,700 V vs. Ag/AgCl et pour une charge fixée à 1 C. Les informations regroupées dans le Tableau IV-XI ont permis de fixer la quantité maximale de coulombs pour obtenir un composé ternaire à 1.

V Balayage mV/s	E <sub>int</sub> (V)	E <sub>désint</sub> (V)	ΔE (V)	Q <sup>+</sup> (C)	Q <sup>-</sup> (C)	Q <sup>+</sup> /Q <sup>-</sup>
0,1	-0,47	-0,24	0,23	0,56	0,7	0,8

Tableau IV-XI : données électrochimiques de du système Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> à 0,1 M pour Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> à 0,1 mV/s

Le diagramme de diffraction des rayons X de la Figure IV-XVIII a été réalisé après intercalation par chronoampérométrie dans Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> à -0,700 V vs. Ag/AgCl. Ce potentiel a été fixé à partir de la voltammétrie cyclique de la Figure IV-XVII b. Nous observons un système bi-phasique. La phase binaire de départ est présente en même temps qu'une phase ternaire. A l'issue de la chronoampérométrie le composé ternaire Ni<sub>1,38</sub>/Co<sub>1,38</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> ( $a = 9,478 \text{ \AA}$  et  $c = 10,210 \text{ \AA}$ ) a été obtenu. L'intercalation n'a pas été totale puisque Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> ( $a = 9,202 \text{ \AA}$  et  $c = 10,877 \text{ \AA}$ ) est présent en fin de manipulation. Rappelons que d'après la base de données EVA d'où proviennent les diagrammes théoriques de Ni<sub>1,38</sub>/Co<sub>1,38</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, il n'est pas possible de différencier les diagrammes ternaires du cobalt et du nickel pour la phase soufrée, qui se superposent, et donc qu'il n'est pas possible de dire à partir des diagrammes de DRX quel cation a été inséré. L'analyse EDS donnera plus d'informations à ce sujet.

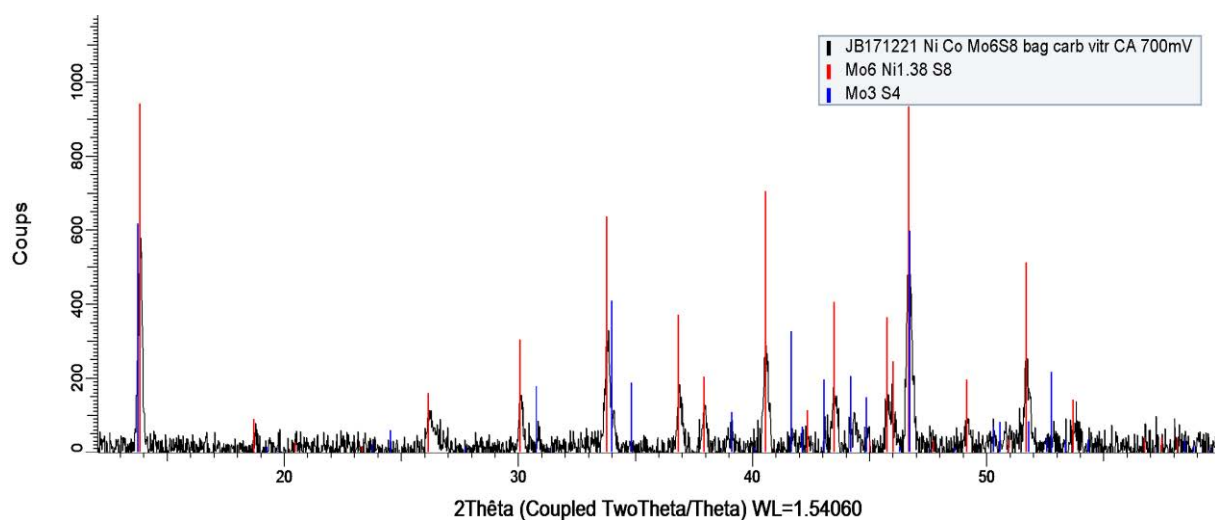


Figure IV-XVIII : diagramme de DRX après intercalation par CA à -0,7 V de Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

Les analyses EDS (Tableau IV-XII) détectent peu de Co, ce résultat est en faveur de l'intercalation préférentielle du nickel. On remarque que la quantité de nickel varie d'un point d'analyse à l'autre, indiquant une intercalation inhomogène. Malgré des zones très riches en nickel, on note l'absence de pics de Ni<sup>0</sup> métallique en DRX. La diffraction des rayons X ne présentera des pics de nickel métallique que si ce composé est présent au moins en quantité d'environ 5 à 10 % dans l'échantillon avec une qualité de cristallisation suffisante. De petits agrégats localisés de Ni ne sont pas observés par MEB-EDS.

Élément	% atomique					Moyenne du % atomique	Composition
<b>Mo</b>	39,74	35,73	30,35	25,30	34,35	<b>33,1</b>	<b>7,5</b>
<b>S</b>	40,25	41,34	38,96	30,94	43	<b>35,51</b>	<b>8</b>
<b>Ni</b>	19,59	22,66	30,31	43,26	22,39	<b>27,64</b>	<b>6</b>
<b>Co</b>	0,42	0,27	0,38	0,50	0,27	<b>0,37</b>	<b>0,1</b>

Tableau IV-XII : Analyse EDS de l'électrode après intercalation, résultats exprimés en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition atomique

## ii. Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

L'intercalation de Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> à 0,1mV/s est présentée Figure IV-XIX b. Un seul signal en intercalation et désintercalation est observé à -0,900 V et -0,200 V vs. Ag/AgCl respectivement. Le pic en réduction ne permet pas de déterminer à quel élément il est associé, cependant le potentiel du pic en oxydation est proche de celui du nickel. Rappelons que le cobalt ne s'intercale pas dans la phase sélénée.

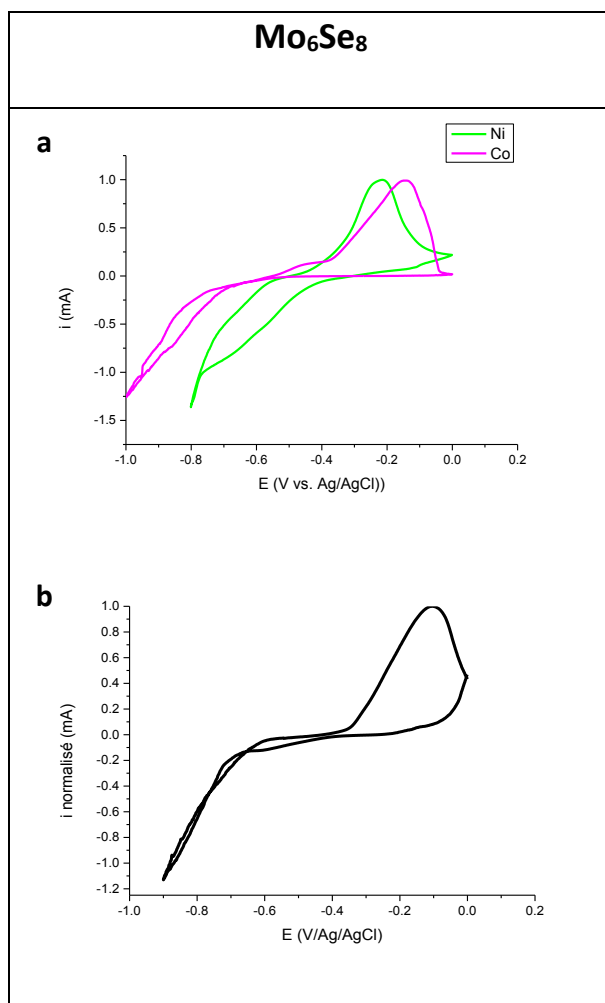


Figure IV-XIX : intercalation d'un électrolyte bi-cationique Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> à 0,1 M dans et Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> : a superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques à 0,1 mV/S ; b courbe expérimentale obtenue avec la solutions bi-cationique à 0,1 mV/s à T<sub>amb</sub>

Le Tableau IV-XIII regroupe la masse de l'électrode de travail ainsi que la charge à appliquer au cours de l'intercalation pour obtenir le composé M<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> et M<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (où M = Ni et ou Co).

	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	1207	g/mol
m =	7,4	mg	
n =	6,16 10 <sup>-6</sup>	mol	
Q =	1,19	C	Pour un cation
Q =	2,38	C	Pour deux cations

Tableau IV-XIII : données de l'électrode de travail Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> pour l'électrolyte Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>

La Figure IV-XX représente le tracé de la chronopotentiométrie réalisée pour intercaler Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>. La quantité de coulombs nécessaire pour intercaler un cation est de 1,19 C, le temps de réaction à -0,1 mA dans ce cas est de 3 h environ. Dans les cas précédents nous avons constaté que nous n'obtenons pas le composé M<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>, afin de ne pas déposer de métal nous avons choisi de fixer la quantité pour obtenir le composé final M<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>. Or, lors du tracé de la courbe au bout de 3 h (10 800 secondes) le signal donné par la chronopotentiométrie ne présente pas de plateau. Nous avons donc laissé l'intercalation se faire pendant trois jours au bout desquels on observe deux parties distinctes. Une partie où le potentiel diminue de façon continue entre 0 et 12 000 secondes correspondant théoriquement à la formation d'une solution solide (type I). La deuxième partie est représentée par un plateau à -0,556 V vs. Ag/AgCl (pointillés rouges) entre 12 000 et 252 000 secondes, domaine d'existence de 2 phases (type III), ces deux phases peuvent être la phase binaire de départ (Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>) et une phase ternaire (M<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>) ou alors deux phases ternaires (M<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> et M<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>). La gamme de potentiel correspond au potentiel auquel le pic d'intercalation est observé Figure IV-XIX b avant le dépôt métallique. La quantité de coulombs correspondant au tracé de la chronopotentiométrie est égale à 26, nous nous attendons par conséquent à observer un dépôt métallique de nickel d'après la Figure IV-XIX a.



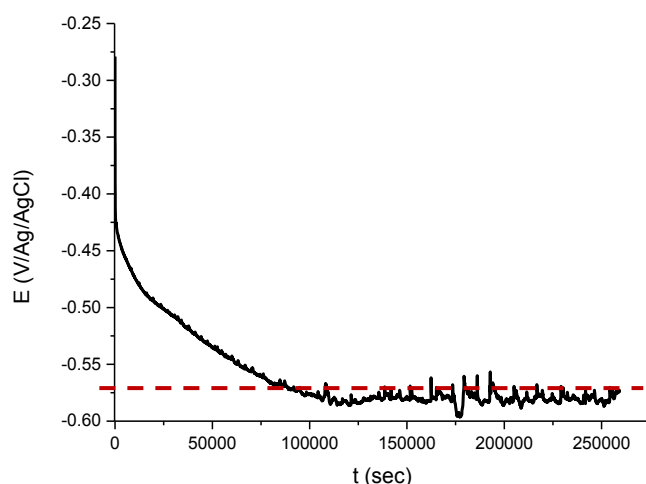


Figure IV-XX : chronopotentiométrie d'intercalation de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  à 0,1 M réalisée à -0,1 mA dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $T_{\text{amb}}$

Le diagramme de DRX après intercalation du nickel par chronopotentiométrie est représenté Figure IV-XXI. L'échantillon est monophasique ; la phase indexée correspond au composé ternaire  $\text{Ni}_{1,2}\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ( $a = 9,650 \text{ \AA}$  et  $c = 11,250 \text{ \AA}$ ). Le pic de carbone provient de la pastille en graphite servant de support d'électrode de travail. L'intercalation a été totale puisque  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  n'est pas détectée. Nous pouvons affirmer ici en nous appuyant sur les diagrammes de DRX provenant de la base de données que dans cet électrolyte seul le nickel s'intercale, ce qui est cohérent avec le fait que le cobalt ne s'intercale pas dans la phase sélénée. Rappelons qu'au cours de la chronopotentiométrie, nous avons enregistré une charge de 26 C or, d'après la théorie 1,9 C suffisent pour former la phase. Les 24,1 C restants ont servi à déposer du nickel métallique à la surface de l'électrode de travail (indexé en vert).

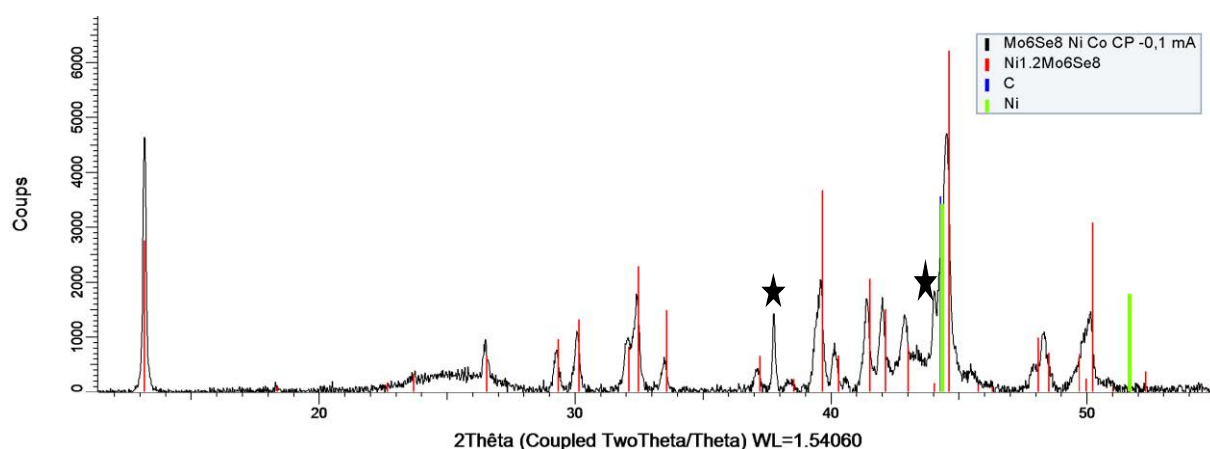


Figure IV-XXI : diagramme de DRX après intercalation par chronopotentiométrie à -0,1 mA de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Les pics signalés par \* correspondent au porte-échantillon

Les résultats de l'analyse EDS regroupés dans le Tableau IV-XIV montrent que le molybdène est en léger excès et que la présence de nickel est prédominante en comparaison à celle du cobalt. La forte teneur en Nickel résulte du dépôt métallique de Ni° à la surface de l'électrode. Le faible taux de cobalt peut montrer un faible taux de cobalt co-intercalé.

Elément	% atomique						Moyenne du % atomique	Composition
<b>Mo</b>	39	38,61	36,70	38,22	34,18	35,27	<b>37</b>	<b>6,4</b>
<b>Se</b>	47,93	46,61	46,45	47,90	44,30	43,28	<b>46,08</b>	<b>8</b>
<b>Ni</b>	12,87	14,45	16,14	13,57	20,82	20,74	<b>16,43</b>	<b>2,8</b>
<b>Co</b>	0,2	0,34	0,71	0,30	0,70	0,72	<b>0,49</b>	<b>0,1</b>

Tableau IV-XIV : Analyse EDS de l'électrode après intercalation, valeurs exprimées en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition atomique

#### 4. Mélange Zn<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>

L'électrolyte bi-cationique Zn<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> a également fait l'objet d'une étude antérieure menée par S. Seghir [Segh. 2009a] pour les phases Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>. Les résultats du transfert sur JET ont montré pour les deux phases une sélectivité avec une insertion préférentielle du cadmium. Prévion des comportements électrochimiques :

La superposition des voltamogrammes, Figure IV-XXIIa, obtenus pour des solutions mono-cationiques de cadmium et de zinc pour la phase soufrée montre que le cadmium présente un signal en intercalation/désintercalation à -0,700 V et -0,500 V vs. Ag/AgCl respectivement. Le système avec le zinc présente trois signaux en réduction un de faible intensité à -0,420 V, un autre d'intensité moyenne à -0,550 V et un signal intense à -0,750 V vs. Ag/AgCl et deux signaux en oxydation avec une intensité maximale à -0,600 V et -0,300 V vs. Ag/AgCl. L'étude des électrolytes mono-cationiques a montré que les deux cations s'intercalent dans la matrice Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. Compte tenu de la gamme de potentiel spécifique à chaque système, le zinc devrait occuper les sites avant que ne commence l'intercalation du cadmium. Néanmoins il y a un petit recouvrement des systèmes d'insertion.

En ce qui concerne la phase sélénée (Figure IV-XXIIb), la superposition des voltammétries cycliques montre que les potentiels des pics de réduction et oxydation relatif à l'intercalation du cadmium sont supérieurs à ceux du zinc. Le démarrage du système  $Zn^{2+}/Mo_6Se_8$  a lieu après que soit terminé le système  $Cd^{2+}/Mo_6Se_8$ . Une intercalation préférentielle du cadmium par rapport à celle du zinc est par conséquent attendue. De plus il faut remarquer que le dépôt métallique de cadmium se produit avant le potentiel d'intercalation du zinc  $-0,700$  V vs. Ag/AgCl.

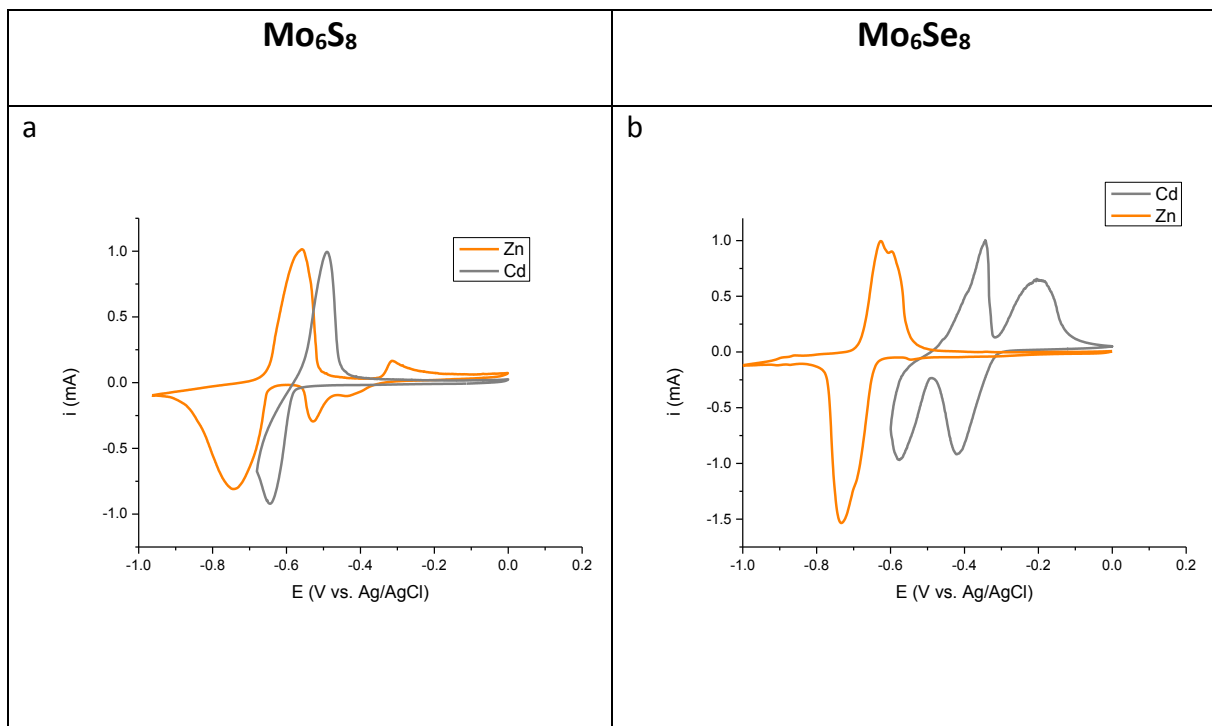


Figure IV-XXII : intercalation d'un électrolyte bi-cationique  $Zn^{2+}/Cd^{2+}$  à 0,1 M à 0,1mV/s dans  $Mo_6S_8$  et  $Mo_6Se_8$  : a –b superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques

**i. Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>**

La courbe de voltammétrie cyclique à 0,1 mV/s de la Figure IV-XXIII b présente un pic d'intercalation à -0,620 V vs. Ag/AgCl et de désintercalation à -0,550 V vs. Ag/AgCl, qui compte tenu des potentiels peut être attribué au système d'insertion du cadmium.

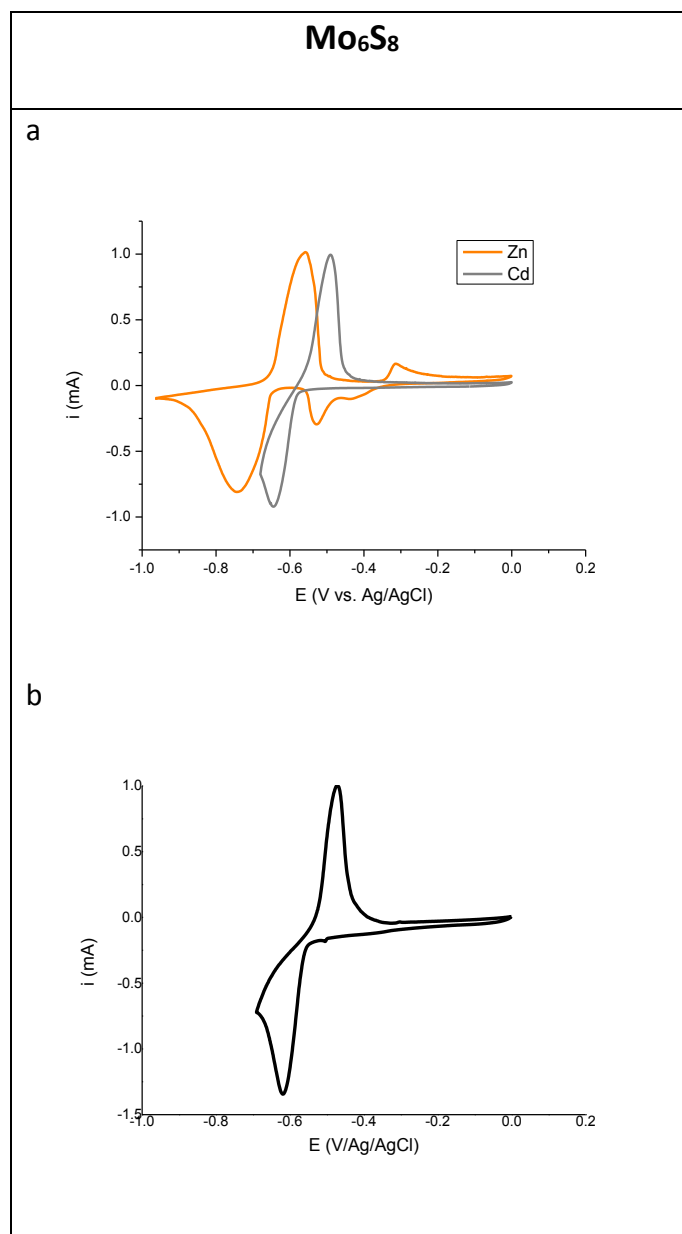


Figure IV-XXIII : intercalation d'un électrolyte bi-cationique Zn<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> à 0,1 M à 0,1mV/s dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>: a – superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques ; b – courbes expérimentales obtenues avec les solutions bi-cationiques à T<sub>amb</sub>

Le Tableau IV-XV indique la masse de l'électrode de travail, la quantité de matière correspondante et la quantité de coulombs à appliquer lors de l'intercalation pour obtenir un composé ternaire.

	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	832	g/mol
m =	2,3	mg	
n =	2,7 10 <sup>-6</sup>	mol	
Q =	0,53	C	Pour un cation
Q=	1,06	C	Pour deux cations

Tableau IV-XV : données de l'électrode de travail Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> pour le mélange Zn<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>

A partir des données fournies par le Tableau IV-XVI, la réaction électrochimique de Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> dans une solution Zn<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> n'est pas réversible si nous comparons la valeur ΔE pour les cycles à 1 et 0,1 mV/s. Le rapport Q<sup>+</sup>/Q<sup>-</sup> informe que la réaction d'intercalation/désintercalation n'est pas réversible également. Ce phénomène peut s'expliquer par le piégeage des cations dans la maille provoquant des phénomènes irréversibles tels que reportés par Levi *et al.* [Levi 2009].

V Balayage mV/s	E <sub>int</sub> (V)	E <sub>désint</sub> (V)	ΔE (V)	Q <sup>+</sup> (C)	Q <sup>-</sup> (C)	Q <sup>+</sup> /Q <sup>-</sup>
<b>1</b>	-0,7	-0,43	0,27	0,06	0,1	0,6
<b>0,1</b>	-0,62	-0,45	0,17	0,1	0,5	0,2

Tableau IV-XVI : données électrochimiques caractéristiques du système Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> pour le mélange Zn<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>

La chronoampérométrie réalisée à -0,624 V vs. Ag/AgCl a duré 12 000 secondes avec comme paramètre limitant la quantité de coulombs égale à 1 C, correspondant à la charge nécessaire pour intercaler deux cations par Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>.

Suite à la chronoampérométrie d'intercalation réalisée à -0,624 V vs, Ag/AgCl, l'échantillon présente en DRX une composition tri-phasique majoritairement constitué de Cd<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (a=9.41722(5) Å et c=10.74191(9) Å) et de la phase binaire de départ Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (a=9.202 Å et c=10.877 Å), minoritairement de Zn<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (a=9.545 Å et c=10.296 Å) (pas indexé ici car très faible proportion). Les diagrammes de DRX des ternaires à base de cadmium et de zinc permettent de différencier les deux composés). La présence du pic de diffraction à 2θ = 18,5°

(représenté par la flèche verte) correspondant à la phase au zinc montre bien la présence des deux composés ternaires dans le diagramme de DRX.

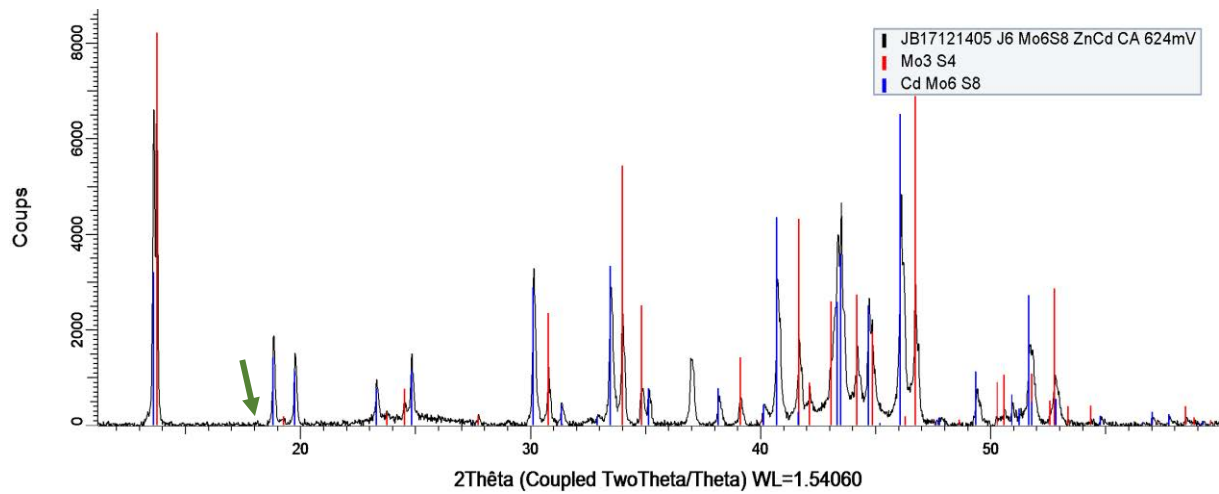


Figure IV-XXIV : diagramme de DRX après intercalation par chronoampérométrie à  $-0,624$  V de  $Zn^{2+}/Cd^{2+}$  à  $0,1$  M dans  $Mo_6S_8$  à  $T_{amb}$

L'analyse EDS détecte majoritairement du cadmium et très peu de Zn. Notons que la teneur en cadmium varie, d'un endroit à l'autre, montrant que l'intercalation ne se fait pas de façon homogène. Dans ce mélange équimolaire en zinc et en cadmium, le cadmium s'intercale majoritairement devant le zinc d'après le diagramme de DRX, à hauteur de 0,6 cadmium par  $Mo_6S_8$ .

Elément	% atomique							Moyenne du % atomique	Composition atomique
<b>Mo</b>	44,84	40,74	43,36	39,46	45,06	39,54	41,49	<b>42,07</b>	<b>6,2</b>
<b>S</b>	54,27	52,85	54,63	53,36	51,85	54,86	53,49	<b>53,61</b>	<b>8</b>
<b>Cd</b>	0,86	6,39	2	7,14	3,02	5,56	4,97	<b>4,28</b>	<b>0,6</b>
<b>Zn</b>	0,04	0,02	0	0,04	0,07	0,04	0,05	<b>0,04</b>	<b>0</b>

Tableau IV-XVII : résultats analyse EDS, résultats exprimés en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition atomique

## ii. Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

Nous abordons maintenant les essais d'intercalation de Zn<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>.

La Figure IV-XXV b représente la voltammétrie cyclique de Zn<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> à 0,1 M dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> à une vitesse de balayage de 0,1 mV/s. Sur les courbes nous avons représenté les pics d'intercalation du cadmium par des lignes en pointillés en noir et celles du zinc par des lignes oranges. En comparant la partie a et b, nous pouvons attribuer les signaux en intercalation à -0,400 et -0,520 V vs. Ag/AgCl au cadmium, le signal d'intercalation à -0,730 V vs. Ag/AgCl au zinc. Concernant les signaux en désintercalation, le pic à -0,560 V vs. Ag/AgCl correspond à la désintercalation du zinc de la phase sélénée, ceux à -0,720 et -0,350 V vs. Ag/AgCl à la désintercalation du cadmium. Nous constatons que dans ce mélange bi-cationique, les signaux électrochimiques correspondent à la somme des signaux dans les électrolytes mono-cationiques.

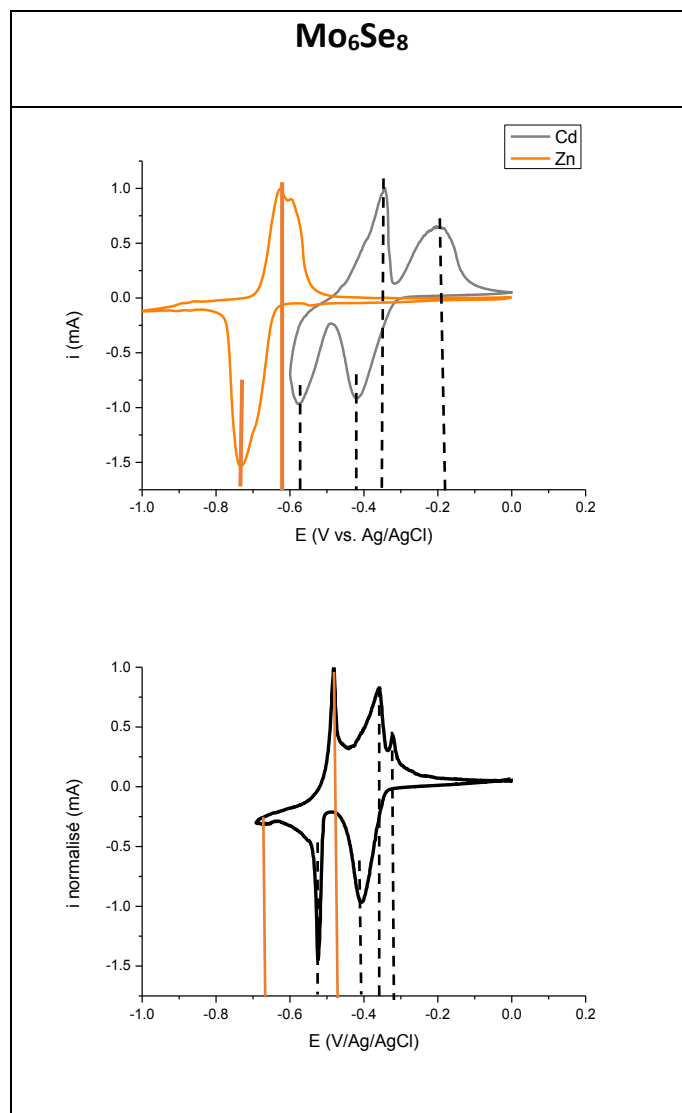


Figure IV-XXV : intercalation d'un électrolyte bi-cationique  $Zn^{2+}/Cd^{2+}$  à 0,1 M à 0,1mV/s dans  $Mo_6Se_8$  : a – superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques ; b – courbe expérimentale obtenue en solution bi-cationique à 0,1 M à 0,1 mV/s à  $T_{amb}$

Le Tableau IV-XVIII montre que l'électrode de travail a une masse de 5,6 mg de phase de Chevrel sélénée, la quantité de coulombs à appliquer pour obtenir un composé ternaire  $M_1Mo_6Se_8$  (où M est un cation) est de 0,9C et 1,8 C pour un composé ternaire  $M_2Mo_6Se_8$ .



	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	1207	g/mol
m =	5,6	Mg	
n =	4,6 10 <sup>-6</sup>	Mol	
Q =	0,9	C	Pour un cation
Q =	1,8	C	Pour deux cations

Tableau IV-XVIII : données de l'électrode de travail Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> pour le mélange Zn<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>

Le Tableau IV-XIX regroupe des informations extraites des voltammétries cycliques à 1 et 0,1 mV/s. La réaction n'est pas réversible puisque  $\Delta E$  varie avec la vitesse. Notons par ailleurs que la réversibilité du processus physique entre intercalation/désintercalation est meilleure à 1mV/s par rapport à 0,1 mV/s.

V Balayage mV/s	E <sub>int</sub> (V)	E <sub>désint</sub> (V)	Q <sup>+</sup> (C)	Q <sup>-</sup> (C)	Q <sup>+</sup> /Q <sup>-</sup>
<b>1</b>	-0,48/ -0,55	-0,45/ -0,38/ -0,3	0,19	0,23	0,83
<b>0,1</b>	-0,4/ -0,53	-0,31/ -0,35/ -0,47	0,19	0,3	0,63

Tableau IV-XIX : données électrochimiques tirées à partir des voltammétries réalisées sur Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> pour le mélange Zn<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>

L'essai d'intercalation de Zn<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> a été réalisé par chronopotentiométrie à -0,1 mA. Le tracé de la Figure IV-XXVI présente une forte diminution du potentiel en début de courbe entre 0 et 250 secondes. Nous observons tout d'abord l'évolution du potentiel entre -0,380 V et -0,460 V vs. Ag/AgCl pendant 500 secondes dans la zone comprise entre les tirets bleus et verts correspondant à une réaction d'insertion de type IIb pseudo-biphasique. Puis une deuxième variation de potentiel entre -0,460 V et -0,510 V vs. Ag/AgCl représentant une réaction de type I (solution solide) est observée. Entre 3 000 et 3 500 secondes le potentiel se stabilise à -0,510 V vs. Ag/AgCl (partie jaune), indiquant une réaction de type IIb avec l'existence de deux phases cristallines indépendantes soit M<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> et M<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (où M = Cd et/ou Zn). En se reportant à la Figure IV-XXV b, ce potentiel correspond au deuxième signal d'intercalation du cation dans la phase. Pour terminer entre 3 500 et 4 500 secondes le potentiel diminue (zone entre tirets jaunes et rouges), réaction de type IIb.

En se reportant à la Figure IV-XXV b, nous remarquons que les plateaux à -0,400/-0,450 V et -0,510 V vs. Ag/AgCl correspondent au potentiel des pics auquel l'intensité est maximale. Ces deux plateaux sont attribués à l'intercalation des cations dans la phase. Le premier plateau est attribué à l'intercalation d'un cation dans le site 1, le deuxième à l'intercalation dans le site 2 (Figure IV-XXV b). En conclusion sur la base de cette courbe chronopotentiométrique, l'intercalation se fait sous forme de solution solide et sous forme multiphasique. La charge correspondant à cette expérience est égale à 0,45C soit la moitié de la valeur théorique de 0,9 C pour insérer un cation. Cela correspondrait à un composé  $M_{0,5}Mo_6Se_8$ .

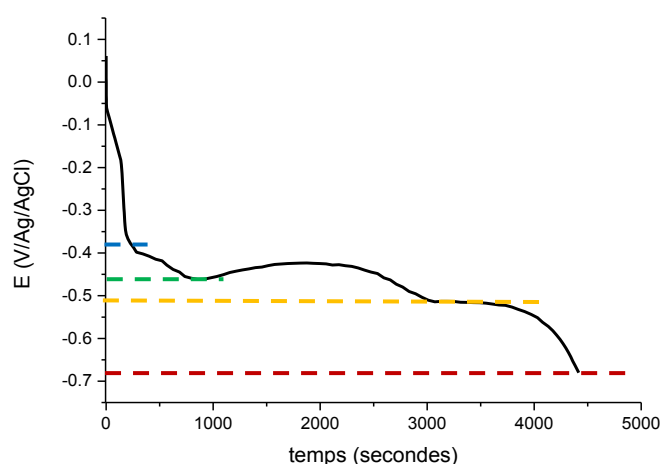


Figure IV-XXVI : chronopotentiométrie réalisée à -0,1 mA pour l'intercalation dans la phase  $Mo_6Se_8$  d'un électrolyte  $Zn^{2+}/Cd^{2+}$  à 0,1 M à  $T_{amb}$

Le diagramme de DRX de la Figure IV-XXVII réalisé après chronopotentiométrie à -0,1 mA dans l'électrolyte bi-cationique  $Zn^{2+}/Cd^{2+}$  montre un échantillon bi-phasique, composé de  $Mo_6Se_8$  ( $a = 9,545 \text{ \AA}$  et  $c = 11,210 \text{ \AA}$ ) et  $CdMo_6Se_8$  ( $a = 10,2463 \text{ \AA}$  et  $c = 10,94610 \text{ \AA}$ ). L'hypothèse émise dans le paragraphe à propos du plateau observé en chronopotentiométrie ne se vérifie pas car nous devrions avoir un mélange de deux phases ternaires  $Cd_1Mo_6Se_8$  et  $Cd_2Mo_6Se_8$ . La superposition des diagrammes de DRX de la base de données EVA SUITE permet d'exclure la présence de phase ternaire au zinc par l'absence de pics de diffraction à  $2\theta = 18,8^\circ$  et  $24,9^\circ$  caractéristiques de ce ternaire.

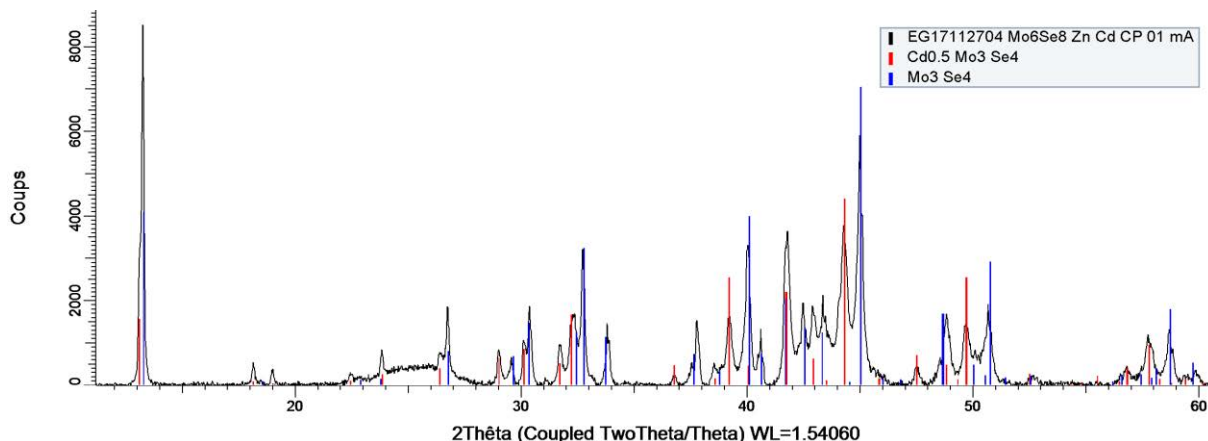


Figure IV-XXVII : diagramme de DRX après intercalation par CP à -0,1 mA de  $Zn^{2+}/Cd^{2+}$  dans  $Mo_6Se_8$

L'analyse EDS (Tableau IV-XX) montre la présence majoritaire de cadmium que nous attribuons à une phase ternaire du fait de l'absence de  $Cd^0$  détecté en diffraction des rayons X. Nous constatons une teneur en cadmium à hauteur de 1,1 Cd par  $Mo_6Se_8$ , en accord avec les observations DRX. Cependant la charge utilisée au cours de l'intercalation est insuffisante pour former le composé  $Cd_{1,1}Mo_6Se_8$  si nous supposons que la réaction d'intercalation se fait sur la totalité des cristallites constituant l'électrode de travail, ce qui peut suggérer une intercalation en surface de l'électrode. La quantité de zinc détectée en EDS ne peut pas être prise en compte car la précision de l'EDS est de 10%.

Élément	% atomique						Moyenne du % atomique	Composition atomique
<b>Mo</b>	42,15	39,52	42,60	40,89	42,21	41,12	<b>41,41</b>	<b>6,4</b>
<b>Se</b>	50,05	52,96	51,60	50,67	50,21	51,60	<b>51,18</b>	<b>8</b>
<b>Cd</b>	7,73	7,18	5,58	8,01	7,10	6,79	<b>7,06</b>	<b>1,1</b>
<b>Zn</b>	0,07	0,34	0,21	0,43	0,48	0,49	<b>0,34</b>	<b>0,05</b>

Tableau IV-XX : résultats de l'analyse EDS exprimés en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition atomique

## 5. Mélange Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>

Nous allons ici développer cette partie pour apporter des informations inédites sur la réactivité des phases de Chevrel dans ce mélange bi-cationique qui n'a jamais été reporté dans la littérature.

Prévision des comportements électrochimiques :

Lorsque les potentiels d'intercalation du nickel et du zinc (Figure IV-XXVIII), issus de voltampérogrammes résultant d'électrolytes mono-cationiques tracés à la même vitesse de balayage sont comparés nous envisageons une intercalation de nickel prioritaire pour les deux binaires. La courbe verte est située bien avant le début de l'intercalation du zinc. Le zinc s'intercale en effet à des potentiels plus cathodiques, de plus le dépôt de nickel métallique devrait se produire avant les pics d'intercalation du zinc.

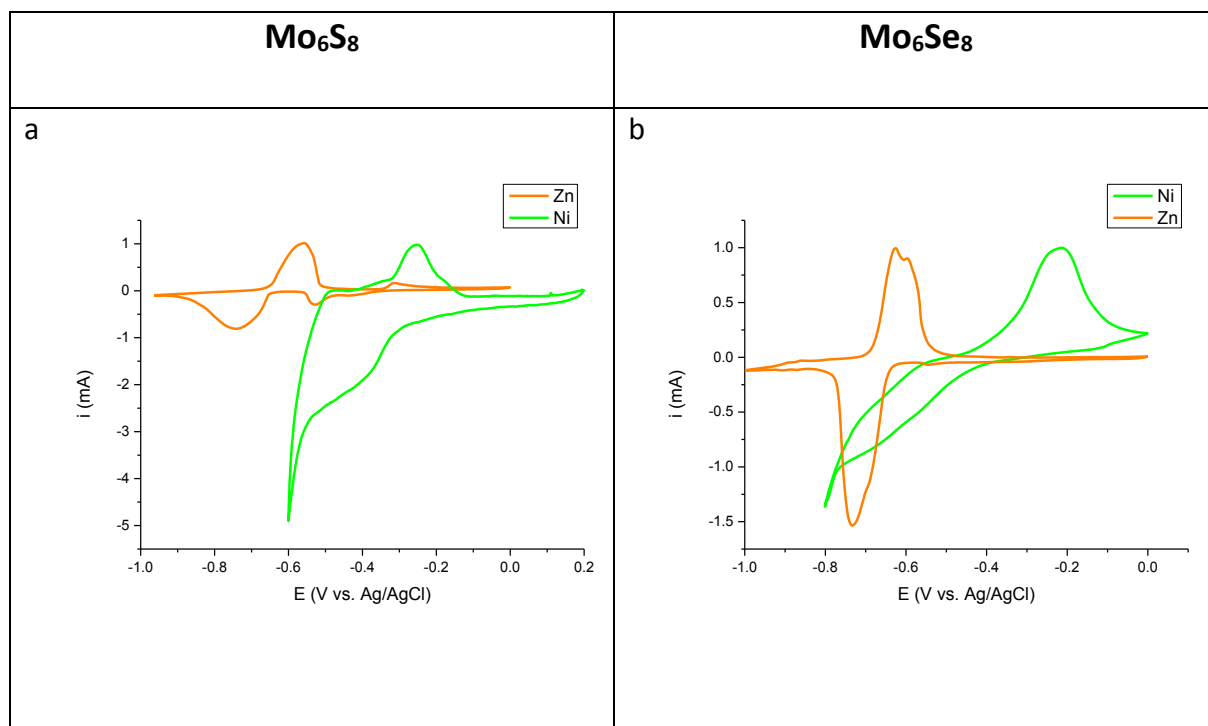


Figure IV-XXVIII: intercalation dans un électrolyte bi-cationique Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> à 0,1 M à 0,1 mV/s dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> : a – b superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques

i. Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

La voltammétrie cyclique de la Figure IV-XXIX b à 0,1 mV/s présente un signal en réduction avec un maximum à -0,650 V vs. Ag/AgCl et un signal en oxydation à -0,370 V vs. Ag/AgCl. En comparant les potentiels d'intercalation des voltammétries cycliques des éléments seuls, il semblerait que ce soit le nickel qui s'intercale, de plus la forme du tracé est comparable. Nous remarquons que le balayage en potentiel s'est arrêté avant d'atteindre le potentiel d'intercalation du zinc qui débute à -0,600 V vs. Ag/AgCl d'après la Figure IV-XXIXa.

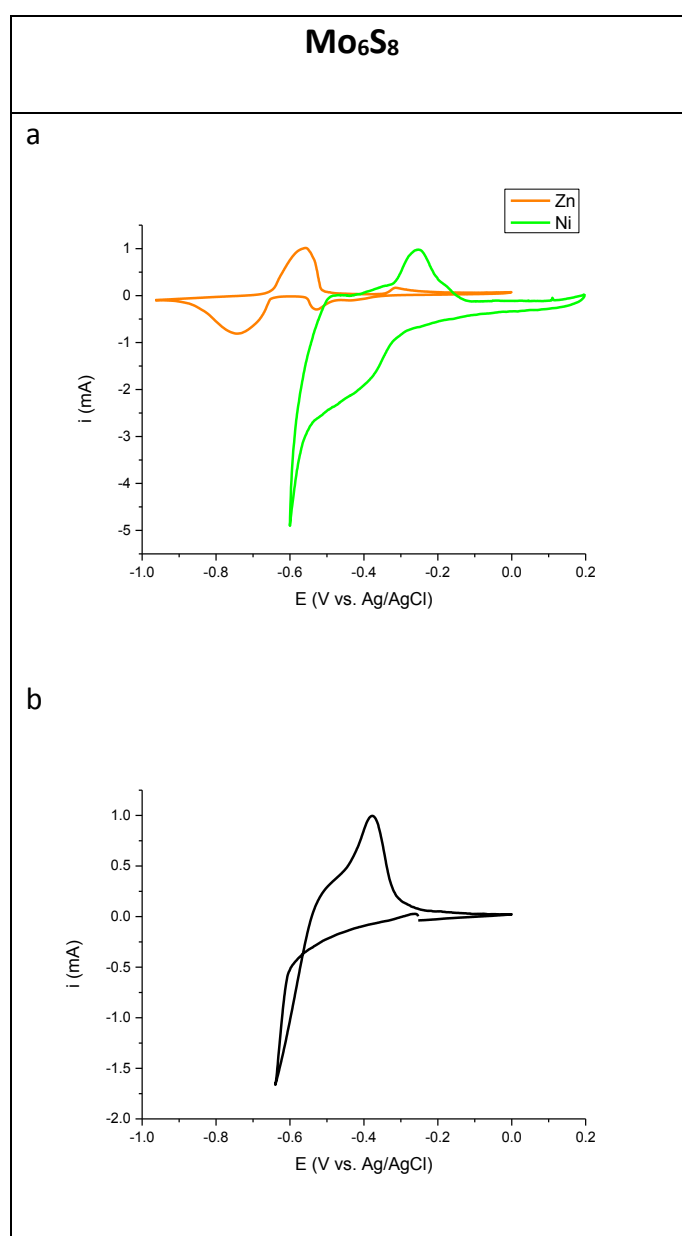


Figure IV-XXIX ; intercalation dans un électrolyte bi-cationique Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> à 0,1 M à 0,1 mV/s dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> : a – superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques ; b – courbes expérimentales obtenues avec les solutions bi-cationiques à T<sub>amb</sub>

Le Tableau IV-XXI regroupe la masse de l'électrode de travail qui est égale à 3,5 mg à partir des quels nous avons déterminé la charge à appliquer pour former les composés ternaires, soit 0,8 C pour former  $M_1Mo_6S_8$  et 1,6 C pour obtenir le composé  $M_2Mo_6S_8$ .

	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	832	g/mol
m =	3,5	mg	
n =	4,2 10 <sup>-6</sup>	mol	
Q =	0,8	C	Pour un cation
Q =	1,6	C	Pour deux cations

Tableau IV-XXI : données de l'électrode de travail Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> pour l'électrolyte Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>

Le Tableau IV-XXII regroupe les potentiels d'intercalation et de désintercalation au cours des cycles à 1 et 0,1mV/s. La réaction n'est pas réversible car  $\Delta E$  varie avec la vitesse d'exploration en potentiel, et le rapport  $Q^+/Q^-$  est inférieur à 1 traduisant une difficulté à sortir les cations insérés.

V Balayage mV/s	E <sub>int</sub> (V)	E <sub>désint</sub> (V)	$\Delta E$ (V)	Q <sup>+</sup> (C)	Q <sup>-</sup> (C)	Q <sup>+</sup> /Q <sup>-</sup>
<b>1</b>	-0,72	-0,32	0,4	0,28	0,41	0,7
<b>0,1</b>	-0,63	-0,38	0,250	0,5	0,6	0,8

Tableau IV-XXII : données électrochimiques caractéristiques du système Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> pour le mélange Zn<sup>2+</sup>/Ni<sup>2+</sup> à 1 et 0,1 mV/s à 0,1 M

L'insertion dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> à partir d'une solution équimolaire de Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>a été pratiquée en mode galvanostatique à un courant de -0,1 mA représentée Figure IV-XXX. Ici le facteur limitant a été fixé à -0,550 V vs. Ag/AgCl à partir de la voltammétrie cyclique de la Figure IV-XXIX b. La quantité de coulombs enregistrée au cours de l'intercalation est égale à 0,02 C, très faible devant la valeur de 0,8 C nécessaire pour intercaler un cation.

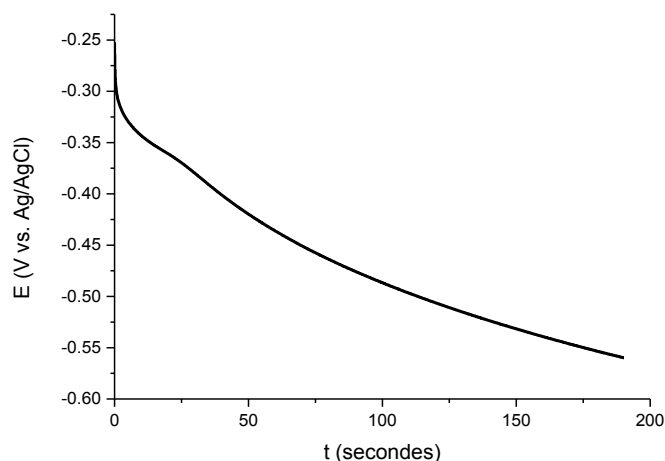


Figure IV-XXX : chronopotentiométrie d'intercalation de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  à  $-0,1$  mA dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$

Le diagramme de DRX (Figure IV-XXXI) montre la présence de deux phases après la réalisation de la chronopotentiométrie à  $-0,1$  mA : d'une part une phase ternaire «  $\text{Zn}_{1,38}/\text{Ni}_{1,38}\text{Mo}_6\text{S}_8$  » d'après labase de données EVA fiche PDC 00-00006 ( $a = 9,478$  Å et  $c = 10,210$  Å), d'autre part  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $a = 9,200$  Å et  $c = 10,880$  Å). Notons de plus l'absence de nickel ou de zinc métallique. La superposition des diagrammes de DRX des composés ternaires au nickel et zinc, ne permet pas de déterminer quel cation s'est inséré dans la structure, raison pour laquelle nous avons nommé la phase ternaire «  $\text{Zn}_{1,38}/\text{Ni}_{1,38}\text{Mo}_6\text{S}_8$  ».

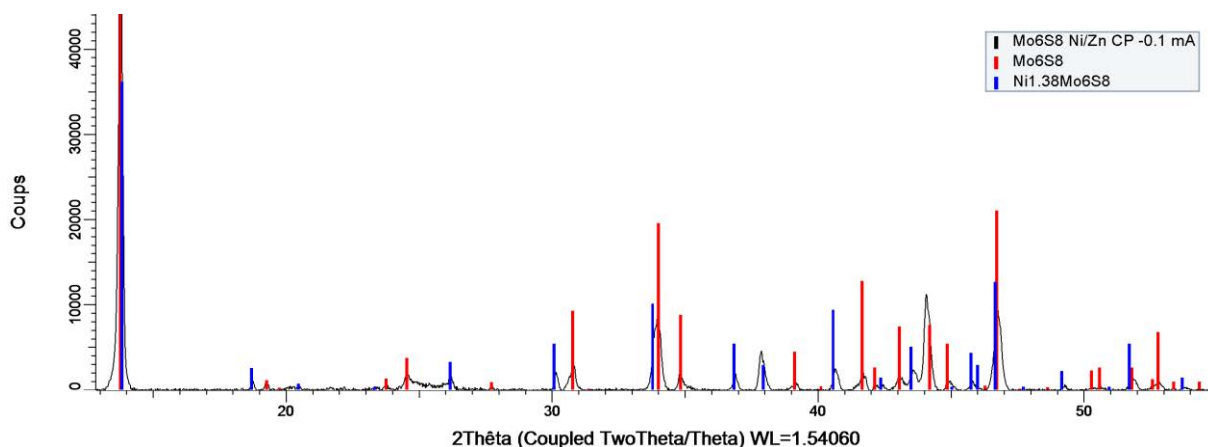


Figure IV-XXXI : diagramme de DRX après intercalation par CA à  $-0,8$  V de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$

D'après l'analyse EDS résumée dans le Tableau IV-XXIII, le nickel et le zinc sont détectés dans l'échantillon. Le nickel est présent en plus grande quantité en comparaison au zinc. La présence des deux éléments peut suggérer un composé à base de nickel et zinc.

Elément	% atomique						Moyenne du % atomique	Composition atomique
<b>Mo</b>	36,08	32,98	34,90	35,75	30,47	33,13	<b>33,88</b>	<b>6</b>
<b>S</b>	43,90	47,17	45,28	44,01	42,99	48,84	<b>45,36</b>	<b>8</b>
<b>Ni</b>	12,35	12,12	11,68	11,82	16,57	11,72	<b>12,71</b>	<b>2,2</b>
<b>Zn</b>	7,68	7,74	8,14	8,42	9,97	6,31	<b>8</b>	<b>1,4</b>

Tableau IV-XXIII : Analyse EDS de l'échantillon après chronoampérométrie dans  $Ni^{2+}/Zn^{2+}$  à -0,800 V, les valeurs sont exprimées en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, les valeurs en bleu et en gras représentant la composition atomique

ii. **Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>**

La voltammétrie cyclique de la Figure IV-XXXII b représentant l'électrochimie de Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> dans un électrolyte Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> à 0,1 M présente trois signaux en réduction à -0,325 V, -0,372 V et -0,631 V vs. Ag/AgCl et un signal en oxydation à -0,258 V vs. Ag/AgCl. En comparant la partie a à la partie b de la Figure IV-XXXII, nous constatons que la courbe de voltammétrie cyclique dans l'électrolyte bi-cationique semble être la somme des contributions individuelles de chaque cation.



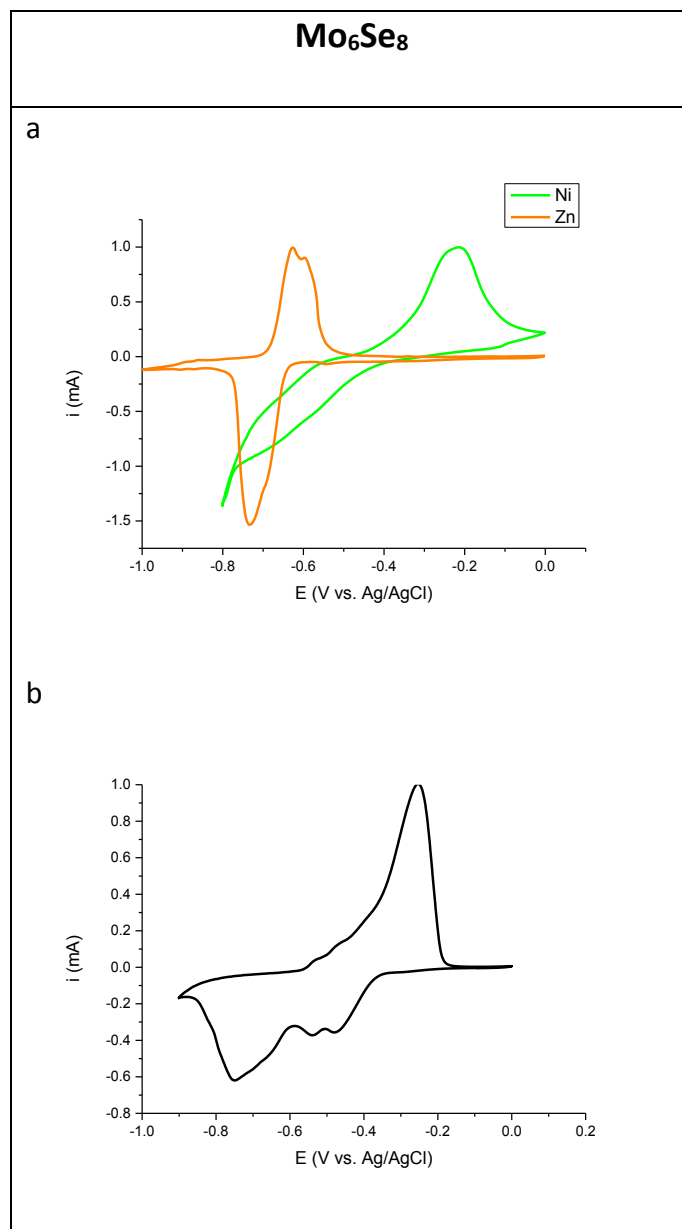


Figure IV-XXXII : intercalation dans un électrolyte bi-cationique Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> à 0,1 M à 0,1 mV/s dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> : a – superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques ; b – courbes expérimentales obtenues avec les solutions bi-cationiques à T<sub>amb</sub>

L'électrode de travail présente une masse de 3,2 mg de phase de Chevrel, donc nous devons appliquer une charge de 0,5 C pour insérer un cation (Tableau IV-XXIV), pour deux cations une charge de 1 C devra être appliquée.

	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	1207	g/mol
m =	3,2	mg	
n =	2,65 10 <sup>-6</sup>	mol	
Q =	0,5	C	Pour un cation
Q =	1	C	Pour deux cations

Tableau IV-XXIV : données de l'électrode de travail Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> pour l'électrolyte Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>

A partir des courbes électrochimiques réalisées à 1 et 0,1 mV/s, les potentiels d'intercalation/désintercalation, ainsi que la quantité de coulombs correspondant à la réduction et à l'oxydation sont reportés Tableau IV-XXV. Nous constatons que le rapport est inférieur mais proche de 1 signifiant que la réaction est partiellement réversible. La réversibilité physique est meilleure à 1 mV/s comparé à des courbes électrochimiques réalisées à 0,1 mV/s. Cette tendance a déjà été observée dans les exemples précédents. La réaction électrochimique n'est pas réversible car l'écart des potentiels intercalation/désintercalation varie avec la vitesse.

V Balayage mV/s	E <sub>int</sub> (V)	E <sub>désint</sub> (V)	ΔE (V)	Q <sup>+</sup> (C)	Q <sup>-</sup> (C)	Q <sup>+</sup> /Q <sup>-</sup>
<b>1</b>	-0,8	-0,52/-0,2	0,6	0,9	1,1	0,8
<b>0,1</b>	-0,63/-0,37/ -0,35	-0,26	0,37	2,8	4,2	0,7

Tableau IV-XXV : données électrochimiques obtenues à partir des voltammétries réalisées sur Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> pour le mélange Zn<sup>2+</sup>/Ni<sup>2+</sup> à 1 et 0,1 mV/s

Pour étudier l'intercalation de la phase sélénée dans l'électrolyte Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>, l'électrochimie a été réalisée par chronopotentiométrie à -0,1 mA en fixant le potentiel limite à -0,900 V vs. Ag/AgCl d'après la Figure IV-XXXII b. L'intercalation s'est déroulée pendant 91 100 secondes. Cela correspond à une charge totale de 9,1 C. Or nous savons qu'il faut 0,5 C pour former M<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> et le double pour M<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>. Sur la Figure IV-XXXIII nous avons représenté par une ligne bleue la durée à laquelle le composé M<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> s'est formé et en rouge le composé M<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>.

La chronopotentiométrie nous indique que les deux composés ternaires se forment à -0,450V et -0,500 V s. Ag/AgCl correspondant aux pics -0,325 V, -0,372 V vs. Ag/AgCl observés en voltammétrie cyclique. Le plateau de potentiel à -0,550 V vs. Ag/AgCl pourrait correspondre au dépôt métallique de nickel ou à la formation d'un bronze contenant de l'hydrogène. Nous nous attendons à observer en EDS et DRX une forte teneur en Ni<sup>0</sup> sur l'électrode en plus de la phase ternaire.

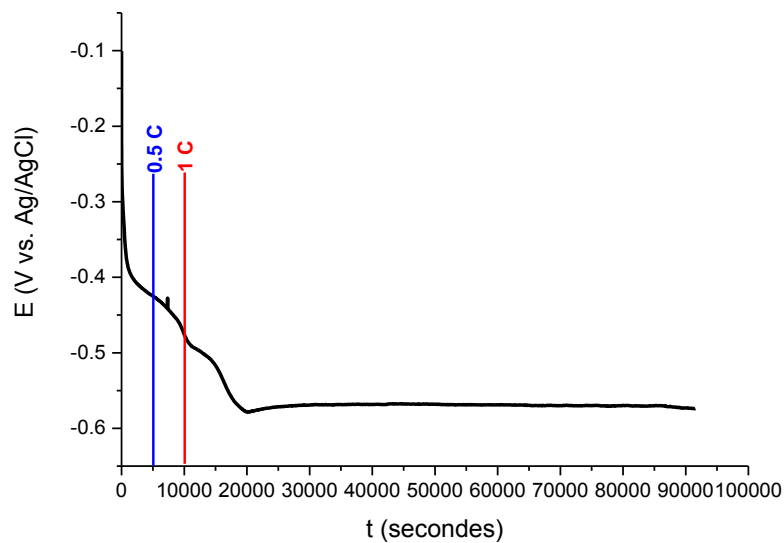


Figure IV-XXXIII : chronopotentiométrie d'intercalation de Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> à -0,1 mA dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

Le diagramme de DRX (Figure IV-XXXIV) après intercalation dans Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> par chronopotentiométrie à - 0,1 mA montre un échantillon mono-phasique constitué de Zn/Ni<sub>1,25</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> ( $a = 9,618 \text{ \AA}$  et  $c = 11,416 \text{ \AA}$ ). Nous constatons également la présence de deux signaux à  $2\theta = 38^\circ$  et  $44^\circ$  correspondant au porte échantillon. L'absence de la phase binaire de départ indique que l'intercalation a été totale. Notons la présence de nickel métallique et l'absence de zinc métallique.

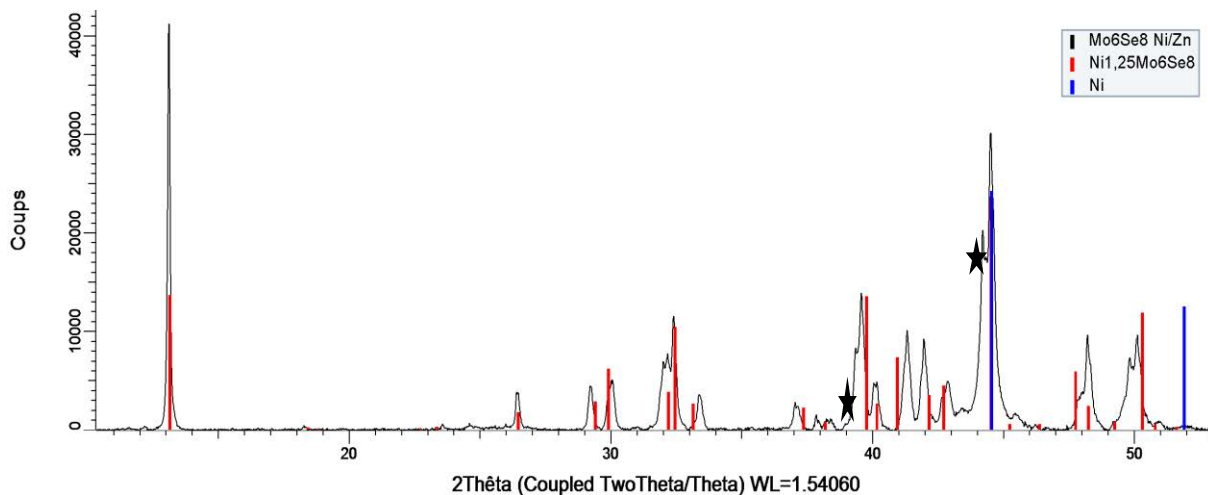


Figure IV-XXXIV : diagramme de DRX après intercalation par chronoampérométrie à -0,630 V de Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> à 0,1 M dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> à T<sub>amb</sub>. Les pics signalés par \* correspondent au porte-échantillon

Le Tableau IV-XXVI regroupe les résultats d'analyse EDS de l'électrode de travail. Le nickel et le zinc sont détectés, toutefois la quantité de zinc est très inférieure à celle de nickel. La quantité de nickel détectée correspond au nickel intercalé dans la phase et au dépôt métallique à la surface de l'électrode de travail. Ce résultat est en accord avec la chronopotentiométrie de la Figure IV-XXXIII qui montre que la quantité de coulombs enregistrée dépasse celle nécessaire pour intercaler les cations dans la maille. Notons également que le rapport Mo/Se est respecté.

Elément	% atomique						Moyenne du % atomique	Composition Atomique
<b>Mo</b>	32,63	33,52	26,90	28,83	32,32	31,29	<b>30,91</b>	<b>6,3</b>
<b>Se</b>	39,79	38,90	39,80	41,83	38,11	38,22	<b>39,44</b>	<b>8</b>
<b>Ni</b>	26,69	26,34	31,23	28,83	28,55	28,26	<b>28,32</b>	<b>5,8</b>
<b>Zn</b>	0,89	1,24	2,07	0,51	1,01	2,23	<b>1,32</b>	<b>0,3</b>

Tableau IV-XXVI : résultats analyse EDS après intercalation exprimés en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition atomique

Nous avons remarqué au cours de l'exploration de ce système que les résultats d'intercalation dans le mélange Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> sont identiques pour les deux phases de Chevrel servant de matrice hôte : le nickel s'intercale majoritairement devant le zinc de plus on observe un dépôt

métallique de nickel à la surface de l'électrode. On peut dire que dans ce mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ , nous observons une sélectivité du nickel par rapport au zinc pour les deux phases étudiées.

## 6. Mélange $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ pour $\text{Mo}_6\text{S}_8$

Le mélange  $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  n'a jamais été étudié, cette partie apportera des informations inédites sur l'intercalation de cet électrolyte dans la phase de Chevrel soufrée.

Prévision des comportements électrochimiques :

La superposition des voltammétries d'intercalation du zinc et du cobalt dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  montrent que le zinc s'intercale et se désintercale en deux stades, le cobalt présente lui aussi deux pics de réduction et deux pics d'oxydation. En tenant compte des positions des signaux électrochimiques de la Figure IV-XXXV, nous pouvons nous attendre à observer une intercalation préférentielle de cobalt si nous tenons compte des potentiels des pics d'oxydation car le dépôt métallique de cobalt se produit avant l'intercalation de zinc.

Nous n'avons pas étudié l'intercalation dans l'électrolyte  $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  car, comme nous l'avons vu précédemment, le cobalt ne présente pas de signal d'intercalation/désintercalation. Le signal électrochimique observé correspond au dépôt métallique à la dissolution du cobalt.

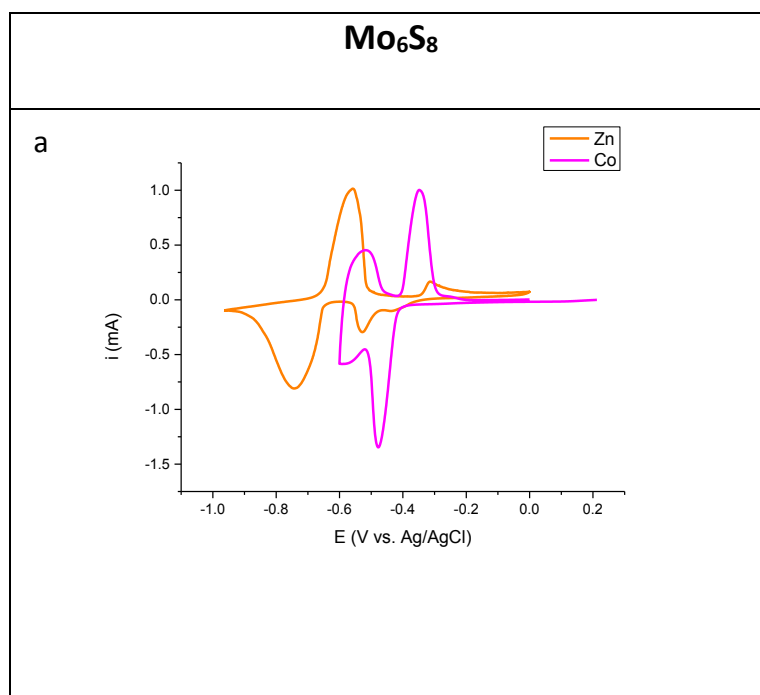


Figure IV-XXXV : intercalation d'un électrolyte bi-cationique  $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à 0,1 M à 0,1 mV/s: a superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques

Le tracé des cycles d'intercalation dans le mélange équimolaire  $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  à 1 mV/s Figure IV-XXXVI b présente un signal d'intercalation à -0,700 V vs. Ag/AgCl et deux signaux en désintercalation à -0,495 V et -0,840 V vs. Ag/AgCl. En comparant la superposition des voltammétries des éléments seuls à celle réalisée dans l'électrolyte bi-cationique, nous pouvons dire en nous appuyant sur les potentiels que le signal électrochimique observé correspond au cobalt. Rappelons qu'en solution mono-cationique le cobalt ne s'intercale pas dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Le tracé de la voltammétrie cyclique à 0,1 mV/s présente une boucle de nucléation à partir de -0,600 V vs. Ag/AgCl, qui peut correspondre au début de dépôt de  $\text{Co}^0$  ou au deuxième stade d'intercalation du zinc. L'hypothèse sur le dépôt métallique est mise en doute car nous n'observons pas la dissolution du métal (présence d'un pic intense en oxydation à proximité de la boucle). Ici nous serions en présence de signaux d'intercalation du zinc.

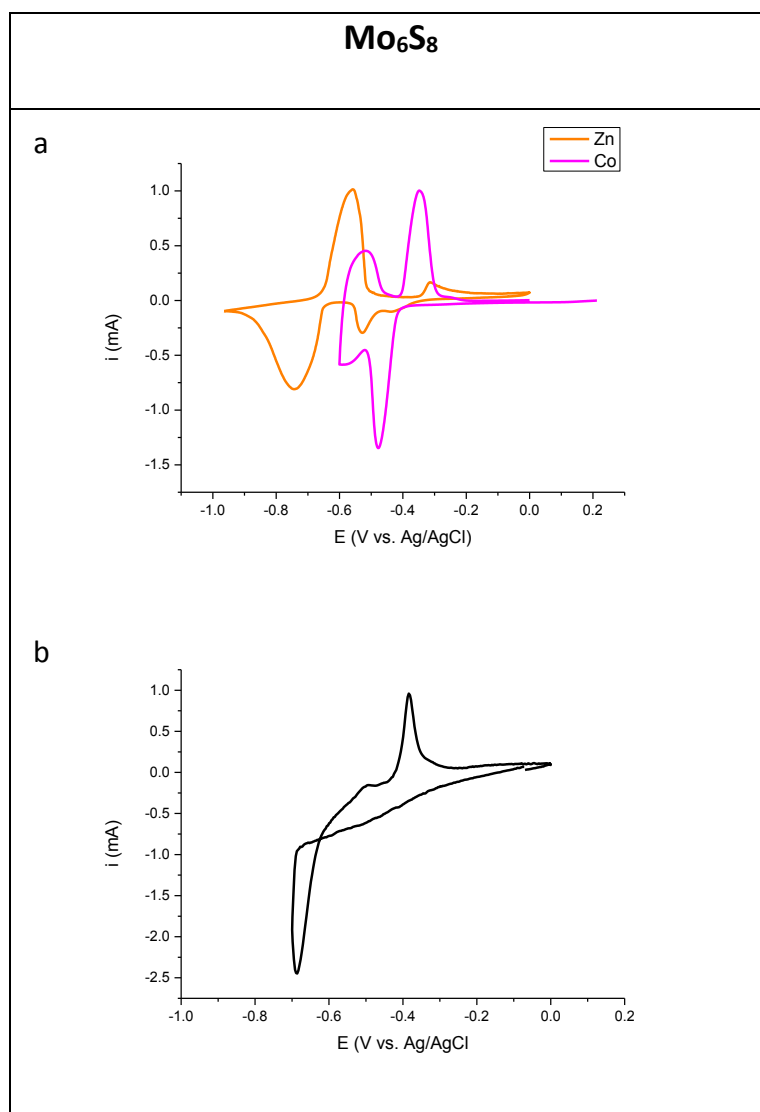


Figure IV-XXXVI : intercalation dans un électrolyte bi-cationique  $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  à 0,1 M à 0,1 mV/s dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  : a – superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques ; b – courbes expérimentales obtenues avec les solutions bi-cationiques à  $T_{\text{amb}}$

Le Tableau IV-XXVII regroupe la masse de l'électrode de travail ainsi que la charge à appliquer pour intercaler un ou deux cations dans la maille.

	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	832	g/mol
m =	4,6	mg	
n =	5,5310 <sup>-6</sup>	mol	
Q =	1,1	C	Pour un cation
Q =	2,2	C	Pour deux cations

Tableau IV-XXVII : données de l'électrode de travail Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> pour l'électrolyte Co<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>

Dans le Tableau IV-XXVIII l'écart de potentiels des pics est dépendant de la vitesse de balayage en potentiel (1 et à 0,1 mV/s), ce qui traduit une mauvaise réversibilité du système électrochimique. Le rapport des charges anodiques et cathodiques est proche de 1 pour la voltammétrie à 1 mV/s alors que celle à 0,1 mV/s présente un rapport de 0,25 montrant que la réversibilité est meilleure à grande vitesse.

V Balayage mV/s	E <sub>int</sub> (V)	E <sub>désint</sub> (V)	ΔE (V)	Q <sup>+</sup> (C)	Q <sup>-</sup> (C)	Q <sup>+</sup> /Q <sup>-</sup>
<b>1</b>	-0,49/-0,7	-0,44/-0,26	0,23/0,26	0,5	0,6	0,8
<b>0,1</b>	-0,7	-0,5/-0,37	0,33	0,1	0,4	0,25

Tableau IV-XXVIII : données électrochimiques caractéristiques du système Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> pour le mélange Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> à 1 et 0,1 mV/s

La réaction électrochimique d'intercalation représentée Figure IV-XXXVII a été réalisée par chronopotentiométrie à -0,1 mA avec facteur limitant -0,600 V vs. Ag/AgCl d'après la Figure IV-XXXVI b. La réaction a duré 207 secondes correspondant à une charge de 0,02 C, d'après le Tableau IV-XXVII, nous avons besoin de 1,1 C pour intercaler un cation dans la maille. Ici la charge enregistrée au cours de l'intercalation est très inférieure à celle attendue. L'allure de la courbe traduit une transformation de type I sous forme de solution solide.



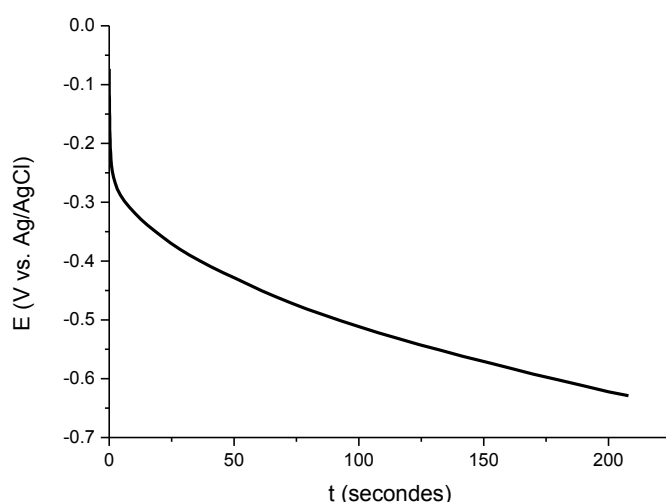


Figure IV-XXXVII : chronopotentiométrie d'intercalation de  $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  à  $-0,1$  mA dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$

Le diagramme de DRX (Figure IV-XXXVIII) de l'échantillon réalisé après cette intercalation est de nature bi-phasique, il est minoritairement formé par  $\text{Zn}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $a = 9.20197 \text{ \AA}$  et  $c = 10.87691 \text{ \AA}$ ) et majoritairement par la phase binaire ( $a = 9.202 \text{ \AA}$  et  $c = 10.877 \text{ \AA}$ ) de départ qui n'a pas réagi, le cobalt métallique et le zinc métallique ne sont pas observés. Pour estimer la composition une analyse EDS a été réalisée.

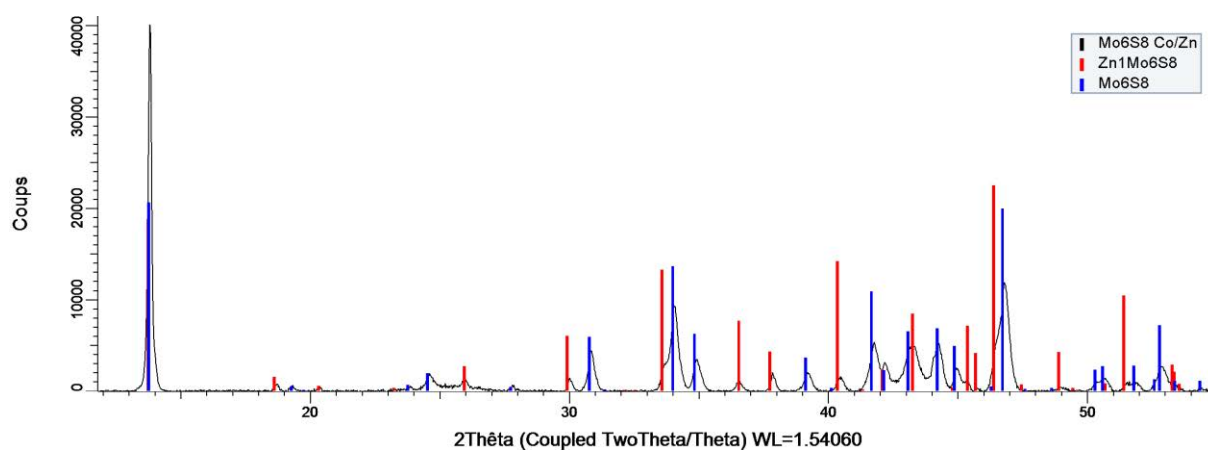


Figure IV-XXXVIII : diagramme de DRX après intercalation par chronopotentiométrie à  $-0,1$  mA de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$

L'analyse EDS (Tableau IV-XXIX) détecte majoritairement du Zn, minoritairement le Co. Contrairement aux prévisions basées sur les voltampérogrammes des éléments séparés, les analyses des diagrammes de DRX et analyse EDS permettent de conclure que le zinc s'intercale préférentiellement devant le cobalt. Ceci signifie que le signal observé en voltammétrie cyclique en milieu bi-cationique peut correspondre au zinc et pas au cobalt, car lorsque les

cations sont mélangés, les potentiels sont décalés en comparaison aux électrolytes mono-cationiques.

Elément	% atomique						Moyenne du % atomique	Composition atomique
<b>Mo</b>	41,99	41,49	42,64	42,24	39,49	41,26	<b>41,51</b>	<b>6,2</b>
<b>S</b>	53,07	54,29	52,29	52,58	56,01	54,33	<b>53,76</b>	<b>8</b>
<b>Zn</b>	4,63	3,83	4,59	4,57	4,08	4,07	<b>4,29</b>	<b>0,6</b>
<b>Co</b>	0,32	0,39	0,48	0,62	0,43	0,33	<b>0,41</b>	<b>0,1</b>

Tableau IV-XXIX: analyse EDS après intercalation résultats exprimées en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition atomique

## 7. Observations mélanges bi-cationiques

Le Tableau IV-XXX regroupe de manière récapitulative les résultats observés en DRX suite à l'étude électrochimique d'intercalation dans des électrolytes bi-cationiques équimolaires dans les phases  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

Lorsque le diagramme de DRX montre que le cation a été intercalé nous notons « oui » dans la case correspondante, « non » dans le cas contraire, « métal » signifie la présence d'un dépôt métallique à la surface de l'électrode. Les cases grisées excluent les cations ne faisant pas partie du mélange étudié.

Il a été observé que l'intercalation est propre à chaque mélange, dans certains cas, l'intercalation se fait suivant les potentiels des éléments seuls, alors que dans d'autres cas cet ordre n'est plus respecté dans le mélange.

Il en ressort principalement que le cobalt ne s'insère pas en présence d'autres cations pour les deux phases étudiées, notons la présence de dépôt métallique dans le cas du mélange  $\text{Cd}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

Dans le Tableau IV-XXX, il ressort que dans tous les mélanges contenant du cadmium, c'est toujours celui-ci qui s'intercale. Nous pouvons dès maintenant prédire une sélectivité du cadmium lorsque ce dernier constitue un mélange cationique aqueux équimolaire.

Intercalation	E (V) = constant				i (mA) = constant			
Phase	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>				Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>			
Cation inséré mélange	Ni	Co	Cd	Zn	Ni	Co	Cd	Zn
Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup>	oui	non			oui	non		
Cd <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup>		non	oui			métal	oui	
Zn <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup>			oui	non			oui	non
Ni <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup>	non		oui		oui		oui	
Ni <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup>	oui			métal	métal			oui
Co <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup>		non		oui				

Tableau IV-XXX : résultats de l'intercalation bi-cationique dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

Pour résumer, les essais réalisés sur les électrolytes mono-cationiques ont montré que les éléments étudiés présentent un signal en intercalation et désintercalation mis à part dans le cas du cadmium et du zinc dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> qui présentent eux deux signaux d'intercalation et de désintercalation. Les mêmes observations peuvent être faites dans le cas des électrolytes bi-cationiques, en effet, les signaux dans certains cas sont décalés à des potentiels plus cathodiques mais dans les exemples étudiés, le nombre de signaux du cation intercalé en électrolyte mono-cationique ne change pas lorsque l'intercalation se fait en milieu bi-cationique. La présence d'autres cations n'interfère pas dans la nature des signaux. S. Seghir [Segh. 2009] a observé le même phénomène.

Malgré la quantité de coulombs fixée par chronopotentiométrie ou chronoampérométrie pour atteindre un ou deux cations intercalés, nous avons constaté que l'intercalation n'est pas systématiquement totale car la phase de départ est présente en fin de réaction électrochimique. Nous avons observé dans deux cas (Co<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> pour Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>) l'intercalation sur toute la phase de départ menant à un composé bi-phasique formé par Cd<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> et le cobalt métallique dans le cas de Co<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> et un mélange formé de Ni<sub>1,22</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> et nickel métallique pour l'électrolyte Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>. La réactivité de Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> est

meilleure en comparaison à  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  si nous comparons les résultats d'intercalation. Cette différence peut provenir d'une part de la taille des cavités, rappelons que les paramètres de maille de la phase sélénée sont supérieurs à ceux de la phase soufrée, d'autre part de la technique électrochimique mise en place pour réaliser l'intercalation. Dans le cas de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  nous avons opté pour des chronoampérométries sauf dans le cas des systèmes inédits ( $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ) alors que pour  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  toutes les intercalations ont été faites par chronopotentiométrie. Lors du tracé de chronopotentiométrie, nous avons arrêté la réaction lorsque nous atteignons le potentiel limite (fixé avant le potentiel de dépôt métallique), alors que dans le cas d'intercalation par chronoampérométrie, nous avons fixé une quantité de coulombs en fonction du composé final choisi. Or, lorsque nous fixons la quantité de coulombs, nous supposons que toute la charge est dédiée à la seule intercalation et nous ne tenons pas compte des éventuelles réactions parasites telles que la réduction de l'eau. Ces réactions peuvent consommer de la charge qui ne sera pas utilisée pour la réaction conduisant à un composé partiellement intercalé.

S. Seghir [Segh. 2009a] a étudié l'intercalation en milieu bi-cationique de  $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans les phases  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à 10 mV/min sur un lit de cristallites. Le Tableau IV-XXXI, regroupe les résultats de DRX après intercalation par électrochimie issus des travaux de S. Seghir. Il en ressort comme dans mes observations que lorsque le mélange contient du cadmium, c'est celui-ci qui s'intercale majoritairement ou préférentiellement. La sélectivité vis-à-vis des cations est meilleure dans le cas de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  si on tient compte des résultats des diagrammes de DRX après intercalation. Concernant la phase soufrée, le mélange  $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  montre que le cobalt s'intercale devant le nickel. Deux phases quaternaires ont été déterminées par fluorescence X et par DRX dans le cas de  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  pour  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Ceci met en évidence un phénomène de co-intercalation dans ces électrolytes pour cette phase. Remarquons toutefois que le cadmium représente l'espèce intercalée en plus grande proportion, montrant encore une fois l'insertion préférentielle du cadmium. Notons également que l'intercalation est optimale car les analyses de DRX ne détectent pas la présence de la phase binaire de départ. Sous entendant que cette dernière a été totalement intercalée.

DRX \ Mélange	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>
Co <sup>2+</sup> /Ni <sup>2+</sup>	Co <sub>0,5</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	étude non-réalisée
Cd <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup>	Cd <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Cd <sub>2,4</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>
Cd <sup>2+</sup> /Ni <sup>2+</sup>	Cd <sub>2,1</sub> Ni <sub>1,5</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Cd <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>
Co <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup>	Cd <sub>1,85</sub> Co <sub>1,2</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Cd <sub>1,94</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>

Tableau IV-XXXI : résultats de DRX après intercalation électrochimique Seghir dans des électrolytes bi-cationiques en milieu aqueux à 0,1 M [Segh. 2009a]

La co-intercalation est observée dans le cas du mélange Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> pour Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>, pour les autres mélanges l'analyse par DRX ne montre que l'intercalation d'un cation alors que l'analyse EDS met en évidence la présence des deux cations, un présent en majorité par rapport à l'autre, sans qu'il soit possible le plus souvent de distinguer la présence de deux phases ternaires ou une éventuelle phase quaternaire.

Les potentiels de réduction et d'oxydation d'un mélange diffèrent légèrement en comparant les électrolytes où les cations sont seuls, aux cas multi cationiques. Cela montre l'influence des cations les uns sur les autres lorsqu'ils sont mélangés.

Dans certains cas l'intercalation n'est pas totale comme l'indique la présence de la phase binaire de départ en fin d'intercalation, cela s'explique par la charge appliquée dans la majorité des cas pour obtenir le composé ternaire M<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub> (où M = cation métallique et X= S ou Se).

Le Tableau IV-XXXII récapitule les résultats suite à l'intercalation dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> réalisée dans des électrolytes bi-cationiques.

Nous avons représenté dans la deuxième colonne la quantité théorique de coulombs nécessaire pour intercaler un cation dans la phase. La quantité expérimentale résulte des tracés de chronopotentiométrie ou chronoampérométrie expérimentaux. Nous remarquons que, dans le cas des chronoampérométries, les quantités de coulombs expérimentales et théoriques sont proches, cela s'explique par le fait que le facteur limitant est la charge et que la réaction s'arrêtera lorsque la charge sera atteinte. Cependant, dans le cas d'intercalation par chronopotentiométrie (cas de Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>) nous observons un fort écart entre

les deux valeurs. Cela sous-entend que la réaction se fait essentiellement en surface et que les sites saturent rapidement. En effet le facteur limitant ici est le potentiel, lorsque le système atteint le potentiel consigné la réaction s'arrête. Dans tous les cas étudiés, nous observons la formation de composés ternaires et la composition obtenue par analyse EDS est en accord avec les résultats DRX et les observations suite à l'électrochimie (concernant le cation inséré). En comparant les résultats des diagrammes de DRX du Tableau IV-XXXII au Tableau IV-XXXI, il en ressort que dans les mélanges qui ont été préalablement étudiés par S. Seghir [Segh. 2009a], qu'aucune phase quaternaire n'a été détectée dans nos travaux. Cette observation est appuyée par les compositions EDS qui dans certains cas montrent que la forte proportion d'élément provient d'un dépôt métallique visible par DRX mais pas d'une phase quaternaire. De plus pour le mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ , contrairement à S. Seghir [Segh. 2009a], c'est le nickel qui s'intercale.

Il est important de noter néanmoins pour le mélange inédit  $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ , que l'analyse de DRX n'a pas permis de discriminer lequel parmi les deux cations en solution a été intercalé puisque les pics de Bragg des diagrammes de DRX des phases  $\text{ZnMo}_6\text{S}_8$  et  $\text{CoMo}_6\text{S}_8$  se superposent, les deux éléments ont été détectés par analyse EDS, le zinc majoritairement devant le cobalt, et pouvant dans ce cas présent mener à une phase quaternaire majoritairement composée de zinc. Il est intéressant de noter que les réactions d'intercalation par chronopotentiométrie sont de type I, correspondant à une transformation sous forme de solution solide.

Mélange	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>				
	E (V) = constant				
	Q <sub>th</sub> / Q <sub>exp</sub>	DRX	EDS (%at.)	Int.	Type réaction
Co <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup>	0,84/0,9	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> Cd <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> Cd <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Mo-S-Cd-Co 41-51,5-7,4-0,03	CA -0,750 V	
Ni <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup>	0,44/1	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> Cd <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> Cd <sub>1,75</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Mo-S-Cd-Ni 38,2-51,3-9,9-0,57	CA -0,600 V	
Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup>	1/1	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> Ni <sub>1,38</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Mo-S-Ni-Co 33,1-35,5-27,6-0,4	CA -0,700 V	
Zn <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup>	0,53/1	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> Cd <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> Zn <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Mo-S-Cd-Zn 42-53,6-4,3-0,04	CA -0,624 V	
Ni <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup>	0,8/0,02	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> (Ni, Zn) <sub>1,38</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Mo-S-Ni-Zn 33,9-45,4-12,7-8	CP -0,1mA	I
Zn <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup>	1,1/0,02	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> ZnMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Mo-S-Zn-Co 41,5-53,7-4,3-0,41	CP -0,1 mA	I

Tableau IV-XXXII : récapitulatif de l'intercalation dans les électrolytes bi-cationiques dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

Le Tableau IV-XXXIII, regroupe les résultats des analyses réalisées après intercalation d'électrolytes bi-cationiques dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>. Tout d'abord nous pouvons constater que mis à part dans le cas de Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>, la quantité expérimentale de cations est proche de la valeur théorique visée. Rappelons que l'intercalation dans les cas présentés dans le Tableau IV-XXXIII

ont été réalisées par chronopotentiométrie à -0,1 mA, courant correspondant au début du pic d'intercalation.

La comparaison des résultats des travaux de S. Seghir Tableau IV-XXXI et ceux du Tableau IV-XXXIII montrent que pour les mêmes mélanges étudiés, les résultats suivent les mêmes tendances, autrement dit, pour les mélanges à base de cadmium, c'est ce dernier qui est exclusivement intercalé, aucune phase quaternaire n'est observée. Toutefois les quantités de cadmium détectées par DRX [Segh. 2009] sont supérieures à celles du travail présenté ci-dessous. Notons également que les réactions d'intercalation par chronopotentiométrie sont de type III, autrement dit, les réactions se font en mode bi-phasique.

Mélange	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>				
	i (mA) = constant				
	Q <sub>th</sub> / Q <sub>exp</sub>	DRX	EDS (% at.)	Int.	Type réaction
Co <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup>	1,18/1,25	Cd <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> Co	Mo-Se-Co-Cd 40,1-38,7-5,6-15,6	CP -0,1 mA	III
Ni <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup>	1,19/1,15	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> Cd <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	Mo-Se-Cd-Ni 39,5-51,1-7,5-2,1	CP -0,1 mA	III
Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup>	1,19/26	Ni <sub>1,2</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> Ni	Mo-Se-Ni-Co 37-46-16,5-0,5	CP -0,1 mA	III
Zn <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup>	0,9/0,45	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> Cd <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	Mo-Se-Cd-Zn 41,4-51,2-7-0,34	CP -0,1 mA	IIb
Ni <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup>	0,5/9,1	Ni <sub>1,25</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> Ni	Mo-Se-Ni-Zn 30,9-39,4-28,32-1,3	CP -0,1 mA	

Tableau IV-XXXIII : récapitulatif de l'intercalation dans les électrolytes bi-cationiques dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>







V. Intercalation dans les phases de Chevrel  
à partir d'électrolytes tri-cationiques



Nous allons maintenant aborder les propriétés d'intercalation des phases de Chevrel dans des électrolytes tri-cationiques. Ces électrolytes sont équimolaires à 0,1 M par cation en solution aqueuse. Nous avons étudié les mélanges  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  car ces mélanges sont représentatifs des effluents en sortie de traitement après lixiviation pour le recyclage de batteries d'appareils électroniques. Les deux mélanges  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  permettront de confirmer ou pas l'intercalation préférentielle du cadmium observée dans les électrolytes bi-cationiques. Le mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ , permettra d'étudier un cas d'électrolyte tri-cationique en absence de cadmium.

Peu d'études se sont intéressées à la sélectivité d'intercalation des électrolytes tri-cationiques dans les phases de Chevrel soufrées et sélénées.

Dans ses travaux, Seghir [Segh.2009] a étudié l'intercalation dans l'électrolyte bi-cationique  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  par voltammétrie cyclique et a mené également une étude sur le mélange tri-cationique équimolaire  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans un montage JET à trois compartiments mettant en jeu les deux matrices  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

L'intercalation dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  dans les trois mélanges a été faite par chronoampérométrie pour le système  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  qui a déjà été étudié [Segh. 2009a] et par chronopotentiométrie pour les systèmes inédits. Pour  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , l'intercalation a été réalisée par chronopotentiométrie. Le choix de réaliser des chronopotentiométries pour la phase sélénée et certains mélanges pour la phase soufrée s'explique par la plus grande quantité de signaux d'intercalation notamment lorsque le cadmium est présent. Elle permet de mieux visualiser les stades de l'intercalation.

## **1. Mélange $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$**

Prévision des comportements électrochimiques :

La superposition des voltammétries cycliques du nickel, cobalt et cadmium pour  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  est présentée Figure V-1a. Le pic d'intercalation du nickel apparaît en premier à -0,500 V vs. Ag/AgCl, suivi par le signal d'intercalation du cobalt à -0,550 V vs. Ag/AgCl et enfin le cadmium présentant un signal à -0,750 V vs. Ag/AgCl. Concernant la désintercalation, le cobalt et le nickel se désintercalent simultanément comme vu précédemment à -0,300 V vs. Ag/AgCl. Le cadmium se désintercale à un potentiel inférieur à celui de  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ . Dans ce mélange on s'attend à ce que le nickel s'intercale préférentiellement devant les deux autres éléments. Tenant compte de la proximité des potentiels des pics de réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  il pourrait

se produire une co-intercalation. En raisonnant par rapport à la Figure V-1a, le cadmium présente un pic de réduction à un potentiel inférieur à ceux du nickel et cobalt, rendant peu probable son intercalation.

La Figure V-1b représente la voltammétrie cyclique pour les éléments du même mélange tri-cationique pris séparément, cette fois pour  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Nous remarquons que les potentiels des pics de réduction pour ces trois éléments sont situés dans une même gamme de valeurs. Le cadmium présente deux signaux d'intercalation et de désintercalation. Le nickel et le cobalt présentent un signal en réduction et un autre en oxydation. Le stade d'intercalation du cadmium à  $-0,350 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  est le premier signal électrochimique à apparaître. Le nickel présente un signal d'intercalation qui se superpose en termes de potentiel au deuxième stade d'intercalation du cadmium. Le cobalt ne s'intercale pas dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Le signal observé pour  $\text{Co}^{2+}$  représente le dépôt et la dissolution de  $\text{Co}^0$ . A propos de la dissolution, le signal d'oxydation du cobalt se superpose à celui de désintercalation du cadmium à  $-0,400 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . La désinsertion du nickel présente le même potentiel que le pic de désintercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  à  $-0,250 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . Dans ce mélange on s'attend à avoir d'abord une intercalation du cadmium si l'exploration électrochimique ne dépasse pas  $-0,400 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , ou une co-intercalation de nickel et cadmium si le potentiel est fixé avant le dépôt métallique d'un des éléments.

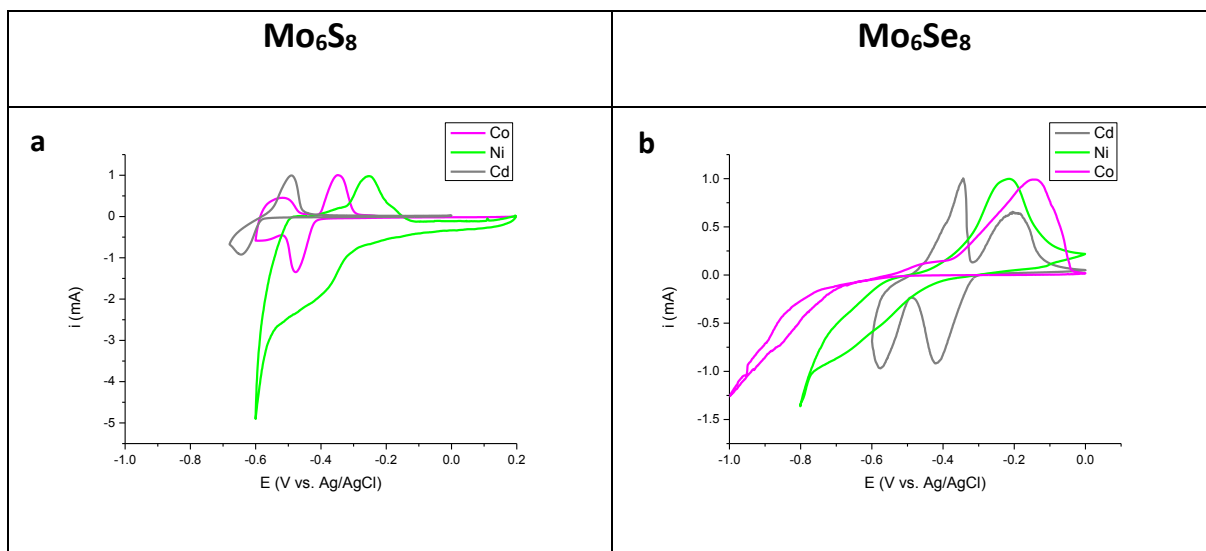


Figure V-I : intercalation dans un électrolyte tri-cationique  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à 0,1 m à 0,1 mV/s : a – b superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques

### i. $\text{Mo}_6\text{S}_8$

Le tracé électrochimique réalisé dans une solution tri-cationique  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  équimolaire à 0,1 M dans la phase  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  est présenté Figure V-II b. La voltammétrie cyclique présente un signal principal d'intercalation à -0,590 V vs. Ag/AgCl pouvant correspondre à la somme des trois éléments présents en solution et trois signaux de désintercalation à -0,534 V, à -0,485 V et -0,407 V vs. Ag/AgCl. En comparant à la Figure V-II a, le potentiel du pic de réduction est voisin de celui correspondant au cobalt, le signal de désintercalation à -0,407 V est dans la bonne gamme de potentiel pour le nickel, l'intensité de ce signal est faible devant le signal à -0,534 V vs. Ag/AgCl, qui en comparant les deux figures correspond au domaine de désintercalation du cadmium. Enfin le signal de désintercalation à -0,485 V vs. Ag/AgCl est attribué au cobalt. Ici on peut donc envisager avoir une co-intercalation de cadmium, cobalt et nickel puisque nous observons trois signaux de désintercalation distincts. D'après la Figure V-Ia, nous nous attendions à observer une intercalation de nickel. Les coefficients de diffusion dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , du cobalt et du cadmium présentent des valeurs proches et légèrement supérieures à celle du nickel (Tableau V-I), permettant aussi d'envisager une co-intercalation

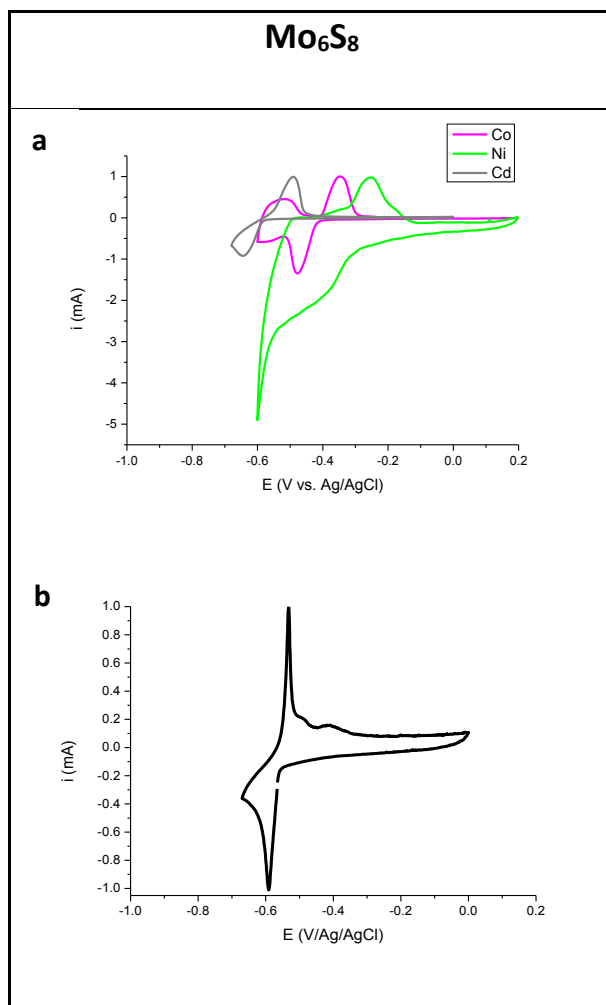


Figure V-II : intercalation d'un électrolyte tri-cationique Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> à 0,1 M et à 0,1 mV/s a - superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques ; b - courbes expérimentales obtenues avec les solutions tri-cationiques

Cation	Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)	
	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>
Cd <sup>2+</sup>	3,4.10 <sup>-9</sup>	2,19.10 <sup>-9</sup>
Co <sup>2+</sup>	3,33.10 <sup>-9</sup>	6,81.10 <sup>-15</sup>
Ni <sup>2+</sup>	1,69.10 <sup>-9</sup>	4,76.10 <sup>-15</sup>
Zn <sup>2+</sup>	3,01.10 <sup>-9</sup>	1,68.10 <sup>-9</sup>

Tableau V-I : coefficients de diffusion des cations dans le solide (Seghir (2009))



Le Tableau V-II indique la quantité de coulombs nécessaire à imposer pour intercaler 1 ou deux cations, cette valeur a été déterminée à partir de la masse et de la loi de Faraday.

	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	832	g/mol
m =	2,3	mg	
n =	2,7 10 <sup>-6</sup>	mol	
Q =	0,5	C	Pour un cation
Q =	1	C	Pour deux cations

Tableau V-II : données de l'électrode de travail Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> pour l'électrolyte Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>

Les données des signaux électrochimiques (pour les deux pics les plus intenses) des voltampérogrammes réalisés à des vitesses de balayage de 1 et 0,1 mV/s sont regroupées dans le Tableau V-III, ΔE diminue lorsque la vitesse de balayage diminue, de ce point de vue la réaction électrochimique n'est pas réversible. La réversibilité physique entre intercalation et désintercalation à 0,1mV/s est totale avec un rapport Q<sup>+</sup>/Q<sup>-</sup> égal à 1 traduisant une réversibilité totale du processus physique entre l'intercalation et la désintercalation. Pour la voltammétrie cyclique à 1 mV/s, le rapport Q<sup>+</sup>/Q<sup>-</sup> est égal à 2 traduisant que lors de la désintercalation plus de cations ont été désinsérés qu'insérés pouvant provenir des cycles précédents ou de réactions parallèles.

V Balayage mV/s	E <sub>int</sub> (V)	E <sub>désint</sub> (V)	ΔE (V)	Q <sup>+</sup> (C)	Q <sup>-</sup> (C)	Q <sup>+</sup> /Q <sup>-</sup>
<b>1</b>	-0,62	-0,5	0,12	0,14	0,07	2
<b>0,1</b>	-0,58	-0,53	0,05	0,1	0,1	1

Tableau V-III : données électrochimiques caractéristiques du système Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> à 1 et 0,1 mV/s

L'intercalation de Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> a été réalisée par chronoampérométrie à -0,590 V vs. Ag/AgCl. La quantité de 0,5 coulomb a été fixée, correspondant potentiellement à l'obtention d'un composé ternaire, ou éventuellement quaternaire, avec une teneur maximale de 1 cation. L'intercalation a duré 28 000 secondes, le tracé a une forme exponentielle.

Le diagramme de DRX de la Figure V-III est le résultat obtenu après la chronoampérométrie de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Le diagramme montre un échantillon bi-phasique constitué de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $a=9,41722(5)$  Å et  $c=10,74191(9)$  Å) et de la phase binaire de départ  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $a=9,202$  Å et  $c=10,877$  Å). Le composé ternaire est toutefois majoritaire,  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  est présent en plus faibles proportions. On note l'absence de Cd, Ni et Co métalliques. Après comparaison avec les diagrammes ternaires du cobalt, nickel et cadmium, nous pouvons conclure que par analyse DRX seule la phase ternaire au cadmium a été détectée.

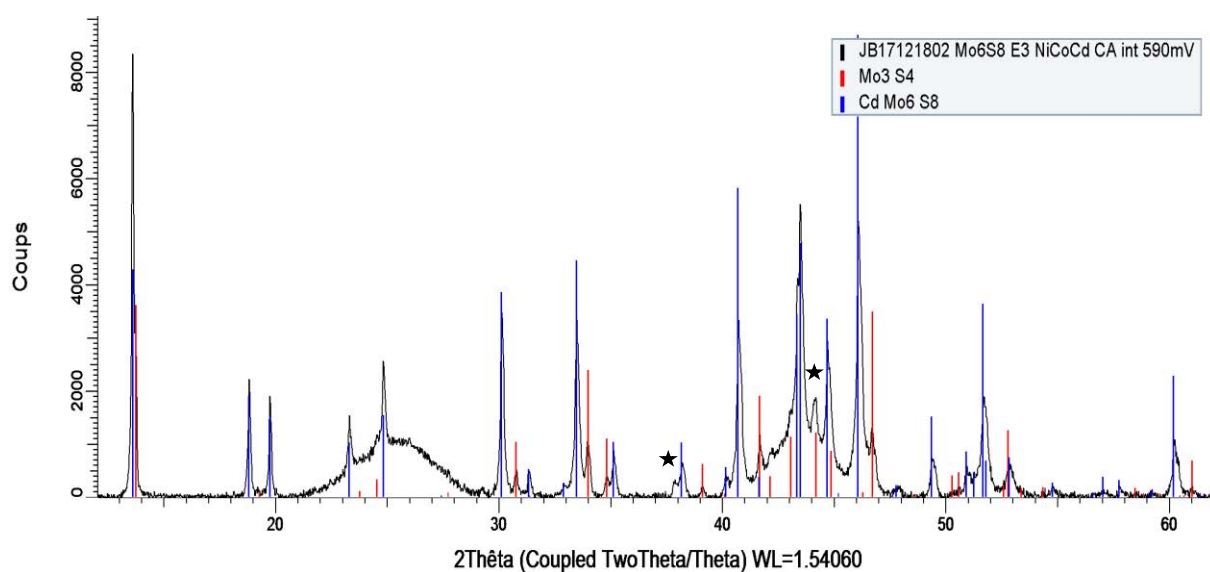


Figure V-III : diagramme de DRX après intercalation de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à  $-0,590$  V vs. Ag/AgCl

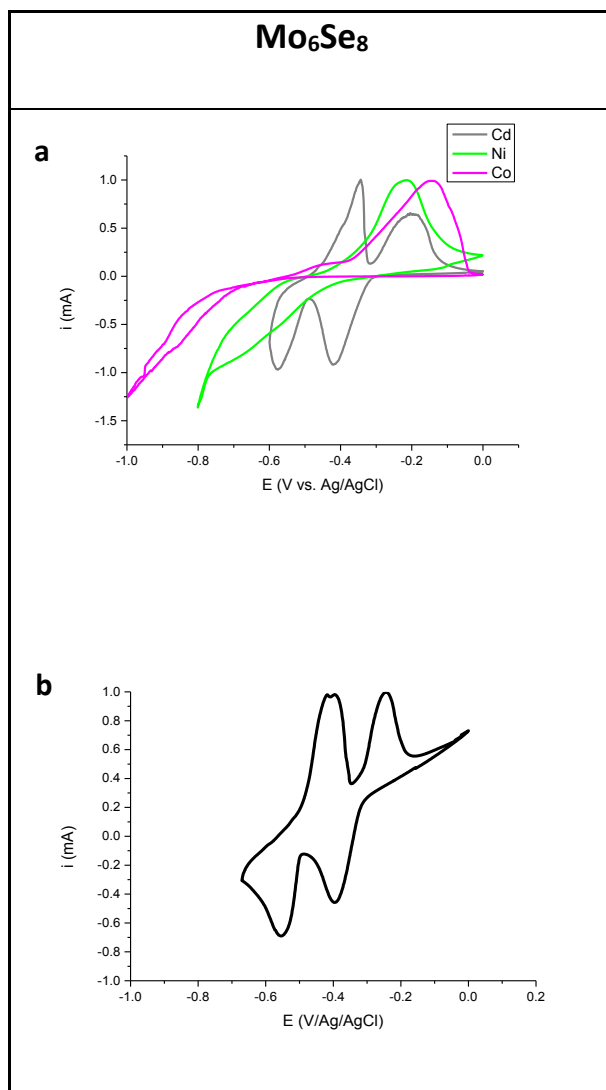
Les résultats de l'analyse EDS de cet échantillon sont présentés dans le Tableau V-IV. Le cadmium est détecté dans des quantités supérieures au nickel et au cobalt, ces dernières étant dans des proportions proches. Toutefois ces proportions sont relativement faibles pour avoir la présence de phases ternaires à base de ces cations. Par chronoampérométrie, nous avons imposé une charge pour obtenir un composé ternaire à un cation, en nous reportant au Tableau V-2, nous constatons que la valeur est supérieure à celle attendue ; 1,7 cations ( $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ ) sont intercalés contre 1, ceci montre que l'intercalation se fait essentiellement en surface.

Elément	% atomique					Moyenne du % atomique	Composition atomique
<b>Mo</b>	41,04	39,87	38,84	39,83	35,16	<b>38,95</b>	<b>6,2</b>
<b>S</b>	49,89	49,85	49,74	51,01	50,15	<b>50,13</b>	<b>8</b>
<b>Cd</b>	6,62	9,27	8,92	8,02	11,11	<b>8,79</b>	<b>1,4</b>
<b>Ni</b>	1,26	0,66	1,32	0,65	2,16	<b>1,21</b>	<b>0,2</b>
<b>Co</b>	1,2	0,36	1,19	0,5	1,42	<b>0,93</b>	<b>0,1</b>

Tableau V-IV : Analyse EDS de l'électrode après intercalation, les résultats sont exprimés en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition atomique

## ii. Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

L'électrochimie réalisée dans Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> pour Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> de la Figure V-IV b, montre une voltammétrie cyclique présentant deux pics d'intercalation à -0,370 V et -0,550 V vs. Ag/AgCl et deux signaux principaux de désintercalation, deux très rapprochés à -0,400 V et -0,410 V et le troisième à -0,250 V vs. Ag/AgCl. Les signaux d'intercalation présentent la même forme et les mêmes potentiels que ceux attribués au cadmium dans une solution mono-cationique. Deux pics également en désintercalation, or la présence d'un pic supplémentaire traduit la présence d'une espèce autre que Cd<sup>2+</sup>. Le potentiel de ce pic correspond au pic d'oxydation du cobalt. Nous avons vu que le cobalt dans une solution mono-cationique ne s'intercale pas de Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>, or ici un signal en oxydation est observé. Il se peut soit que dans ce mélange le cobalt s'intercale soit qu'il y ait eu un léger dépôt de Co<sup>0</sup> à la surface de l'électrode au cours du balayage de potentiel de la voltammétrie cyclique, et qu'il soit dissout en oxydation.



**Figure V-IV** : intercalation d'un électrolyte tri-cationique  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  : a –superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques à 0.1 mV/s ; b –courbes expérimentales obtenues avec les solutions tri-cationiques à 0.1 mV/s

Le Tableau V-V et le Tableau V-VI regroupent de manière synthétique les informations concernant l'électrode étudiée telles que la masse de l'électrode qui est égale à 17,64 mg à partir de laquelle nous déduisons qu'il faut 2,82 coulombs pour intercaler un cation dans la phase et 5,64 coulombs pour obtenir un composé  $\text{M}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . On peut comparer également la réversibilité électrochimique et la réversibilité du processus physique entre intercalation/désintercalation à 1 et 0,1 mV/s. Le premier signal intercalation/désintercalation n'est pas réversible en comparaison au deuxième système car la valeur de  $\Delta E$  varie avec la vitesse de balayage.

	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	1207	g/mol
m =	17,64	mg	
n =	1,46 10 <sup>-5</sup>	mol	
Q =	2,82	C	Pour un cation
Q =	5,64	C	Pour deux cations

Tableau V-V : données de l'électrode de travail Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> pour l'électrolyte Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>

V Balayage mV/s	E <sub>int</sub> (V)	E <sub>désint</sub> (V)	ΔE (V)	Q <sup>+</sup> (C)	Q <sup>-</sup> (C)	Q <sup>+</sup> /Q <sup>-</sup>
<b>1</b>	-0,4/-0,6	-0,2/-0,45	0,2/0,15	2,4	1,62	1,5
<b>0,1</b>	-0,35/-0,55	-0,25/-0,4	0,1/0,15	8	7	1,14

Tableau V-VI : données électrochimiques du système Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> à 1 et 0,1 mV/s

L'intercalation de Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> à -0,01 mA est illustrée par la chronopotentiométrie Figure V-V. La quantité de coulombs mesurée à la fin de l'intercalation est égale à 2,5C, ce qui permet, en se reportant au Tableau V-V, de dire que 1 cation pourrait être inséré dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>. L'allure du tracé de la chronopotentiométrie, qui est inhabituelle et peut être en lien avec un problème de contact entre le support de l'électrode de travail et la matière active, semblerait indiquer que l'intercalation se ferait sous forme de solution pseudo bi-phasée (type IIa - chapitre partie expérimentale) succession de sauts de potentiel traduisant la coexistence de phases ternaires et de la phase binaire. Les valeurs des potentiels du tracé sont comprises entre -0,590 V et -0,640 V vs. Ag/AgCl correspondant à la gamme de potentiel du deuxième stade d'intercalation de l'espèce en solution ; ce qui conduirait à un échantillon bi-phasique de formule M<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> et M<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (M = cation métallique 0 < x < 1 < y).

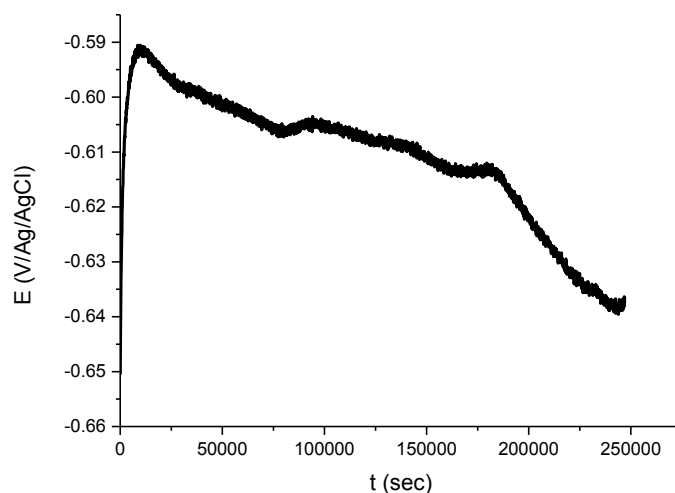


Figure V-V : Chronopotentiométrie de l'intercalation de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $-0,01\text{mA}$

Le diagramme de DRX réalisé après chronopotentiométrie montre un échantillon bi-phasique. Les phases présentes sont  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ( $a=9,79010 \text{ \AA}$  et  $c=11,18830 \text{ \AA}$ ) et  $\text{Cd}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ( $a=10,169 \text{ \AA}$  et  $c=11,044 \text{ \AA}$ ). Notons que le composé  $\text{Cd}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$  (avec  $1 < x < 2$ ) est cohérent avec le potentiel du deuxième signal observé au cours de la chronopotentiométrie. L'intercalation sur la phase binaire de départ a été totale puisqu'elle n'est plus présente. Aucune trace de dépôt de Ni, Co et Cd métallique n'est mise en évidence. La comparaison des diagrammes de DRX des phases ternaires pour chaque cation provenant de la base de données permet de dire qu'aucune phase ternaire à base de cobalt n'est présente car elle exhibe deux pics de diffraction entre  $13^\circ < 2\theta < 14^\circ$ . L'absence de la phase ternaire à base de nickel se justifie par le défaut de présence d'un pic de diffraction à  $2\theta = 18,5^\circ$ .

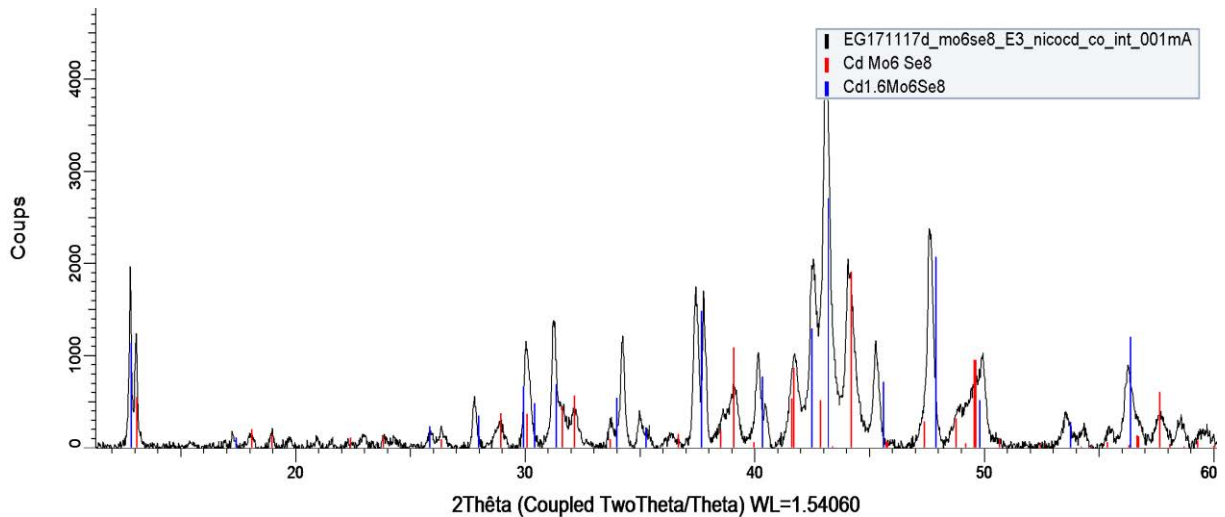


Figure V-VI : DRX après chronopotentiométrie l'intercalation de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $-0,01\text{mA}$

Le Tableau V-VII présente la composition élémentaire de l'électrode après intercalation de  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Nous constatons que parmi les cations présents dans l'électrolyte le cadmium a été détecté majoritairement à hauteur de 2 cations par  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , en termes de composition atomique, les autres cations ne rentrent pas dans la composition de la phase. Nous constatons que ce résultat est en accord avec les observations faites suite aux potentiels obtenus par chronopotentiométrie mais en contradiction avec les 2,5 C enregistrés par chronopotentiométrie. En effet avec cette charge nous devrions avoir une teneur en cadmium dans le composé proche de 1. Il se peut que la réaction d'intercalation ne se fasse que sur une petite fraction de cristallites (en surface de l'électrode de travail), la charge de 2,5 C serait alors suffisante pour former un composé ternaire  $\text{M}_y\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à partir du ternaire  $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

Elément	% atomique						Moyenne du % atomique	Composition atomique
<b>Mo</b>	41,98	39,86	39,25	38,46	42	39,17	<b>40,12</b>	<b>6,8</b>
<b>Se</b>	45,83	46,94	49,62	47,53	45,01	47,89	<b>47,14</b>	<b>8</b>
<b>Cd</b>	11,85	12,65	10,9	13,67	12,63	12,63	<b>12,39</b>	<b>2,1</b>
<b>Ni</b>	0,21	0,33	0,17	0,21	0,21	0,2	<b>0,22</b>	<b>0</b>
<b>Co</b>	0,14	0,22	0,08	0,13	0,15	0,11	<b>0,14</b>	<b>0</b>

Tableau V-VII : Analyse EDS de l'électrode après intercalation, résultats exprimés en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition atomique

Il en ressort que parmi les trois éléments considérés dans le mélange le cadmium s'intercale préférentiellement dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Cela peut s'expliquer par le fait que Co et Ni ne s'insèrent pas dans le binaire sélénié comme en témoignent les coefficients de diffusion de ces cations dans le solide (plusieurs ordres de grandeur inférieur pour Co et Ni par rapport à Cd dans la phase séléniée).



## 2. Mélange Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>

Ce mélange tri-cationique n'a fait l'objet d'aucune étude dans la littérature. Les études bi-cationiques Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>/Ni<sup>2+</sup> réalisées dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> par S. Seghir [Segh. 2009a] et dans le cadre de ce travail serviront de point de départ pour appréhender le comportement électrochimique du mélange avec ces 3 cations.

Prévision des comportements électrochimiques :

En tenant compte des potentiels observés expérimentalement dans ce mélange pour Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (Figure V-VII a), une intercalation simultanée des trois éléments est envisageable. En effet, les signaux d'intercalation du nickel et du cobalt obtenus dans des solutions monocationiques se superposent au premier signal de réduction du zinc.

Pour l'intercalation des trois éléments pris séparément dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> représentée Figure V-VII b, chaque cation ne présente qu'un seul signal. Lors d'un balayage en potentiel à partir de l'OCP vers des potentiels négatifs, le premier signal visible est celui du nickel à partir de -0,400 V vs. Ag/AgCl, apparaissent ensuite le signal du zinc à -0,650 V vs. Ag/AgCl et celui du cobalt à -0,700 V vs. Ag/AgCl. Lors de la désintercalation, le zinc se désintercale en premier à -0,600 V vs. Ag/AgCl, ensuite le signal d'oxydation du nickel apparaît à -0,200 V et enfin le cobalt se désintercale à -0,100 V vs. Ag/AgCl. Dans ce mélange le nickel devrait s'intercaler préférentiellement.

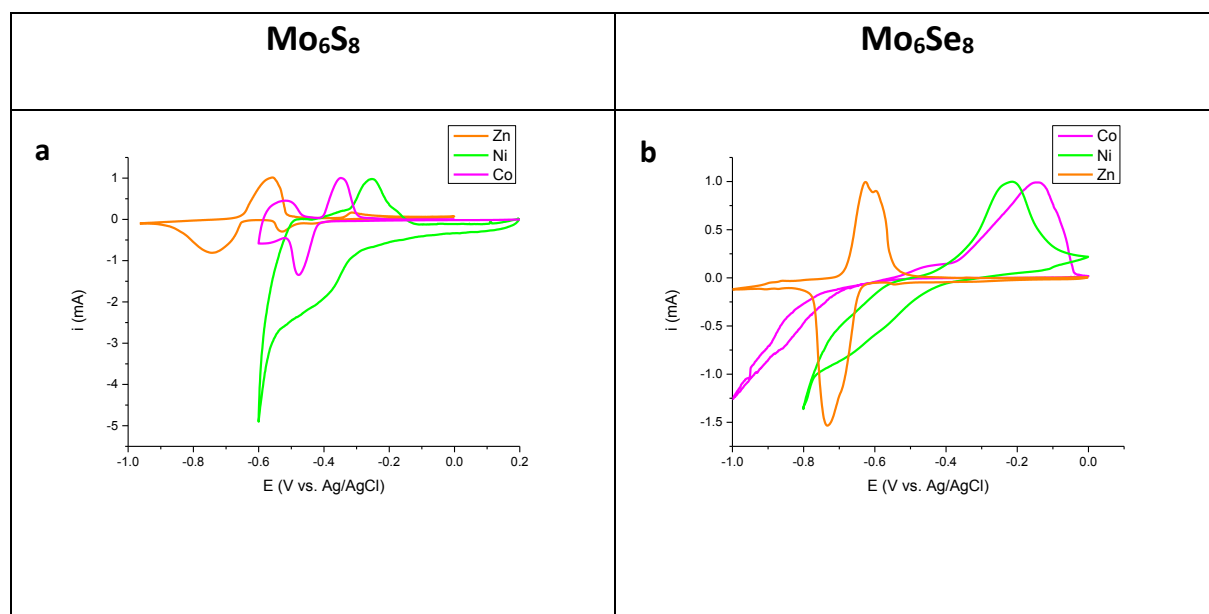


Figure V-VII : superposition des voltammétries cycliques des éléments seuls Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> à 0,1 mV/s a- Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et b - Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

**i. Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>**

La voltammétrie cyclique réalisée à 0,1 mV/s dans ce mélange présente deux signaux en réduction à -0,420 V et -0,600 V vs. Ag/AgCl et deux signaux en oxydation à -0,500 V et -0,280 V vs. Ag/AgCl. En comparant la Figure V-VIII a à la Figure V-VIII b, le premier pic d'intercalation peut correspondre à l'intercalation ou à la co-intercalation du nickel et du cobalt. Le deuxième pic intense à -0,600 V vs. Ag/AgCl présentant une boucle de nucléation peut soit correspondre au deuxième stade d'intercalation du zinc, soit à un dépôt métallique si nous tenons compte de l'intensité importante du pic. Le pic d'oxydation à -0,500 V vs. Ag/AgCl correspond soit à la dissolution d'un dépôt métallique soit à la désintercalation d'un cation métallique. Le signal en désintercalation ne permet pas de déterminer quel cation se désinsère ou se dissout à cause des potentiels très proches de chaque cation.

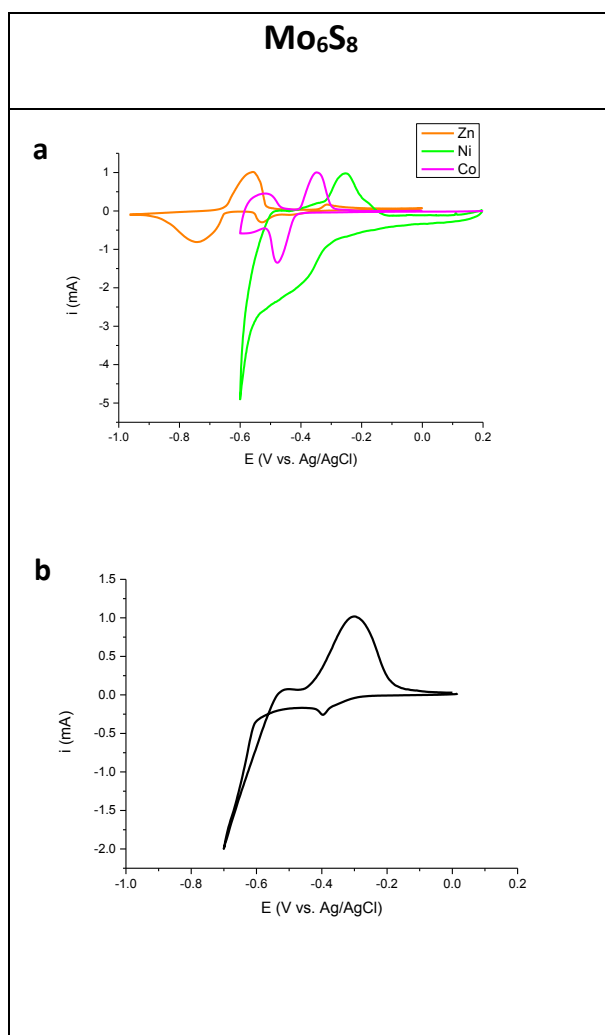


Figure V-VIII : intercalation d'un électrolyte tri-cationique Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> à 0,1 M et à 0,1 mV/s: a – superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques ; b – courbe expérimentale obtenue avec la solution tri-cationique

A partir de la masse de l'électrode de travail, nous avons déduit qu'il faut une charge de 0,6C pour intercaler un cation par Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, le double pour deux cations (Tableau V-VIII).

	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	832	g/mol
m =	2,7	mg	
n =	3,24 10 <sup>-6</sup>	mol	
Q =	0,6	C	Pour un cation
Q =	1,2	C	Pour deux cations

Tableau V-VIII: données de l'électrode de travail Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> pour l'électrolyte Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>

Le Tableau V-IX représente les potentiels des pics au cours de l'intercalation et de la désintercalation de l'électrode étudiée ainsi que l'écart de potentiels en fonction de la vitesse de balayage, qui nous indique le caractère non réversible du système électrochimique. Par ailleurs nous constatons une fois de plus que la réversibilité physique entre intercalation/désintercalation est meilleure à 1 mV/s comparé à 0,1 mV/s.

V Balayage mV/s	E <sub>int</sub> (V)	E <sub>désint</sub> (V)	ΔE(V)	Q <sup>+</sup> (C)	Q <sup>-</sup> (C)	Q <sup>+</sup> /Q <sup>-</sup>
<b>1</b>	-0,45	-0,2	0,25	0,34	0,39	0,9
<b>0,1</b>	-0,7	-0,3	0,4	2,6	4,8	0,5

Tableau V-IX : données électrochimiques du système Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> à 1 et 0,1 mV/s

Pour obtenir le composé ternaire par intercalation des cations du mélange Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> dans la phase de Chevrel, une chronopotentiométrie a été réalisée à -0,1 mA, pendant 197 secondes (Figure V-IX). Le facteur limitant a été fixé à -0,500 V vs. Ag/AgCl d'après la Figure V-VIII b correspondant à une charge de 0,02 C. D'après le Tableau V-VIII, il faut 0,6 C pour former un composé ternaire. La réaction ici se fait en mode mono-phasique d'après l'évolution du potentiel en fonction du temps. On pourrait penser d'après la durée de la chronopotentiométrie, que l'intercalation se fait essentiellement à la surface de l'électrode et que les sites de la phase saturent rapidement.

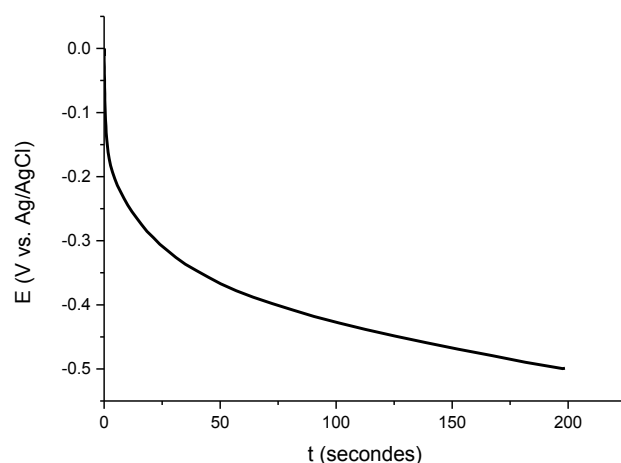


Figure V-IX : chronopotentiométrie d'intercalation de  $Ni^{2+}/Co^{2+}/Zn^{2+}$  à  $-0,1$  mA dans  $Mo_6S_8$

Le diagramme de DRX de la Figure V-X réalisé après chronoampérométrie à  $-0,436$  V vs. Ag/AgCl dans un électrolyte tri-cationique équimolaire  $Ni^{2+}/Co^{2+}/Zn^{2+}$  à  $0,1$  M montre un composé bi-phasique. Nous remarquons la présence d'une phase majoritaire  $Mo_6S_8$  ( $a = 9,202$  Å et  $c = 10,877$  Å) et d'une phase ternaire (composé minoritaire)  $M_{1,38}Mo_6S_8$  ( $a = 9,487$  Å et  $c = 10,210$  Å) avec  $M = Ni$  ou  $Co$  ou  $Zn$ . La présence de la phase binaire de départ en fin de chronoampérométrie indique que l'intercalation n'a pas été totale. Les pics de diffraction des diagrammes de DRX de  $Ni_{1,38}Mo_6S_8$ ,  $Co_{1,38}Mo_6S_8$  et  $Zn_{1,38}Mo_6S_8$  se superposent, à ce stade de l'analyse nous ne sommes pas en mesure d'identifier quel cation du mélange s'intercale, l'analyse EDS permettra de déterminer quel ou quels cations du mélange s'intercalent.

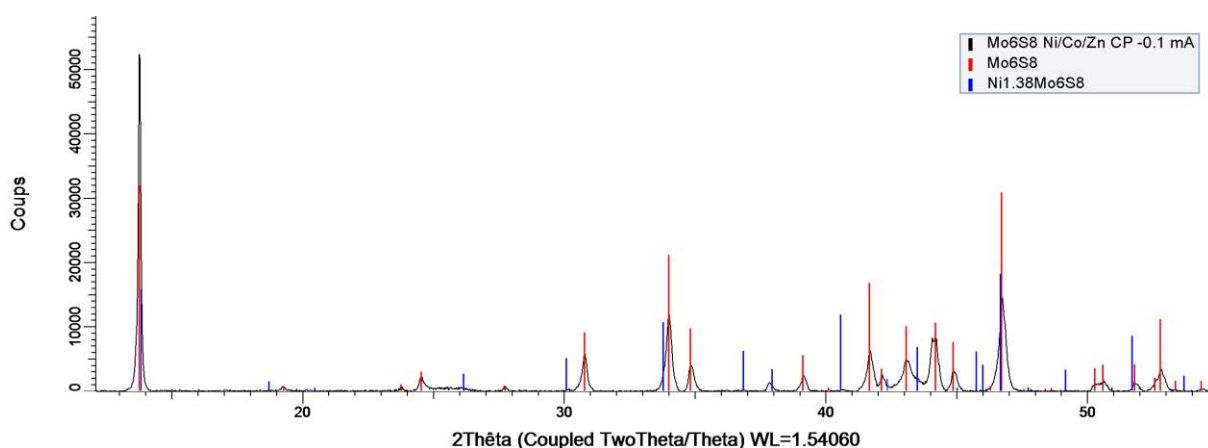


Figure V-X : DRX après intercalation par chronopotentiométrie à  $-0,436$  V dans un électrolyte de  $Ni^{2+}/Co^{2+}/Zn^{2+}$  à  $0,1$  M

L'analyse EDS (Tableau V-X) montre que le cation majoritairement intercalé est le nickel. Le cobalt et le zinc sont détectés en de très faibles proportions en comparaison aux autres éléments. La phase ternaire obtenue est donc composée de nickel, et non de cobalt ou zinc.

Elément	% atomique					Moyenne du % atomique	Composition atomique
	<b>Mo</b>	37,58	37,84	37,49	38,76	41,34	<b>38,6</b>
<b>S</b>	47,09	49,69	46,35	47,68	51,66	<b>48,49</b>	<b>8</b>
<b>Co</b>	0,14	0,21	0,28	0,20	0,15	<b>0,2</b>	<b>0</b>
<b>Ni</b>	4,96	11,57	15,17	12,38	6,20	<b>10,05</b>	<b>1,6</b>
<b>Zn</b>	0,23	0,68	0,71	0,99	0,65	<b>0,65</b>	<b>0,1</b>

Tableau V-X : Analyse EDS de l'électrode après intercalation, les résultats sont exprimés en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition atomique

## ii. Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

La voltammétrie cyclique de la Figure V-XI, réalisée sur Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> montre deux signaux d'intercalation. Un signal peu intense à -0,600 V vs. Ag/AgCl et un signal intense à -0,800 V vs. Ag/AgCl. En désintercalation, ce système présente deux signaux d'intensité différente comparable à ceux en intercalation. Un signal peu intense à -0,450 V vs. Ag/AgCl et un signal intense à -0,200 V vs. Ag/AgCl. En comparant la partie a à la partie b de la Figure V-XI, nous pouvons attribuer les deux signaux intenses au nickel, ainsi que les deux signaux de faible intensité. L'intercalation préférentielle du nickel est à envisager.

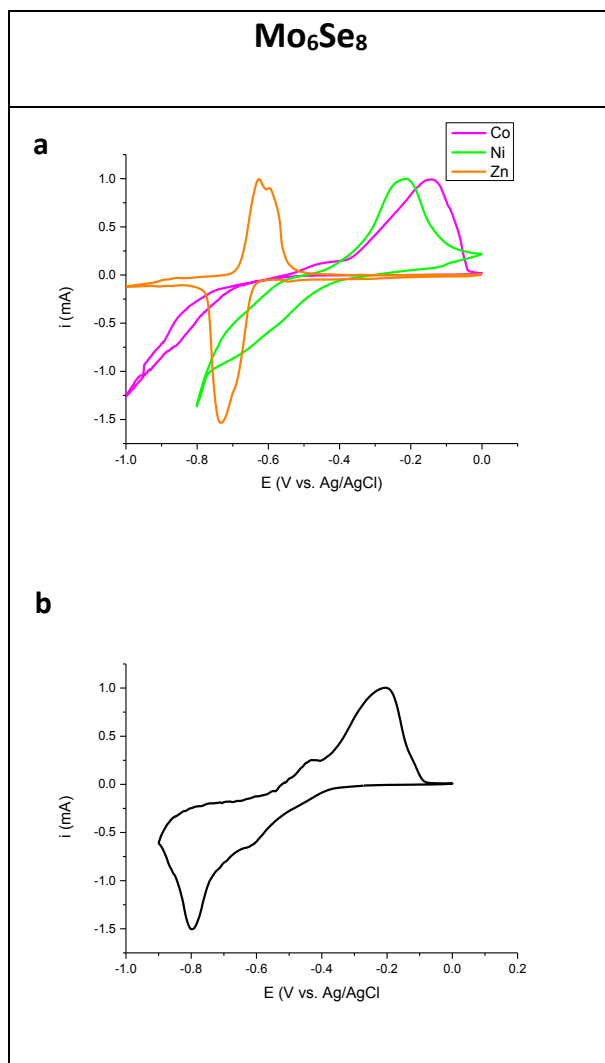


Figure V-XI : intercalation d'un électrolyte tri-cationique  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à 0,1 M et à 0,1 mV/s : a – superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques ; b– courbe expérimentale obtenue avec l'électrolyte tri-cationique

Le Tableau V-XI regroupe la masse de l'électrode de travail qui est égale à 8,5 mg. Cela correspond à une charge de 1,4 C pour obtenir un composé ternaire à un cation inséré et 2,8 C sont nécessaires pour intercaler deux cations dans la maille.

	$\text{Mo}_6\text{Se}_8$	1207	g/mol
m =	8,5	Mg	
n =	$7 \cdot 10^{-6}$	Mol	
Q =	1,4	C	Pour un cation
Q =	2,8	C	Pour deux cations

Tableau V-XI : données de l'électrode de travail  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  pour l'électrolyte  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$

Le Tableau V-XII regroupe des données extraites des voltammétries cycliques de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .  $\Delta E$  évolue avec la vitesse de balayage indiquant la non réversibilité des systèmes électrochimiques. Les valeurs du rapport  $Q^+/Q^-$  montrent comme dans les cas précédents, que la réversibilité physique entre insertion et désinsertion est meilleure à 1 mV/s comparée à 0,1 mV/s.

V Balayage mV/s	$E_{\text{int}}$ (V)	$E_{\text{désint}}$ (V)	$\Delta E$ (V)	$Q^+$ (C)	$Q^-$ (C)	$Q^+/Q^-$
<b>1</b>	-0,92	-0,45/-0,14	0,47	1,6	2,14	0,7
<b>0,1</b>	-0,8	-0,46/-0,2	0,34	4,1	8,3	0,5

Tableau V-XII : données électrochimiques caractéristiques du système  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$   $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  à 1 et 0,1 mV/s

La chronopotentiométrie de la Figure V-XII a été réalisée à -0,1 mA le facteur limitant a été fixé à -0,900 V vs. Ag/AgCl d'après la Figure V-XI. Le tracé présente une décroissance en potentiel en fonction du temps de 0 à 60 000 secondes, cela traduit une transformation en mode mono-phasique (type I) à partir de 60 000 secondes jusqu'à la fin du tracé à 160 000 secondes le potentiel se stabilise à -0,525 V vs. Ag/AgCl supposant une évolution vers une transformation en mode pseudo bi-phasé (type IIa). La quantité de coulombs résultant de cette réaction est égale à 16 C, dix fois supérieure à celle nécessaire pour intercaler un cation dans la maille. Nous avons représenté sur la Figure V-XII, représenté en bleu le moment auquel un cation serait intercalé dans la maille et en rouge lorsqu'un deuxième cation y aurait été inséré, les réactions se font en mode pseudo bi-phasé (type IIa) d'après le tracé. Ensuite le potentiel se stabilise cela pourrait correspondre à un dépôt métallique à la surface de l'électrode de travail.

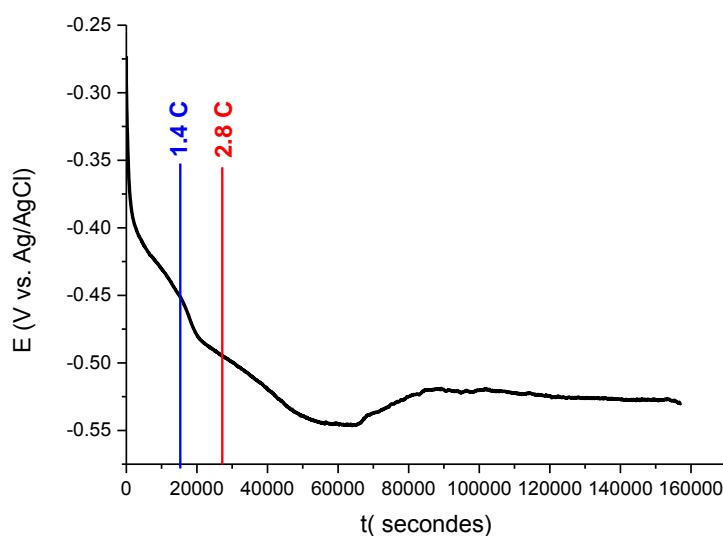


Figure V-XII : chronopotentiométrie de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  à  $-0,1$  mA dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$

Le diagramme de DRX (Figure V-XIII) montre la présence de la phase binaire ( $a = 9,545$  Å et  $c = 11,209$  Å) de départ et d'une phase ternaire  $\text{Ni}_{1,25}\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ( $a = 9,617$  Å et  $c = 11,416$  Å) ainsi que des traces de Ni métallique. Aucune phase ternaire à base de cobalt ou zinc n'est présente (absence des pics de diffraction caractéristiques entre  $13^\circ < 2\theta < 14^\circ$ ). Nous remarquons également en nous reportant à l'intensité des pics de diffraction, que la phase ternaire est majoritaire en comparaison à la phase  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

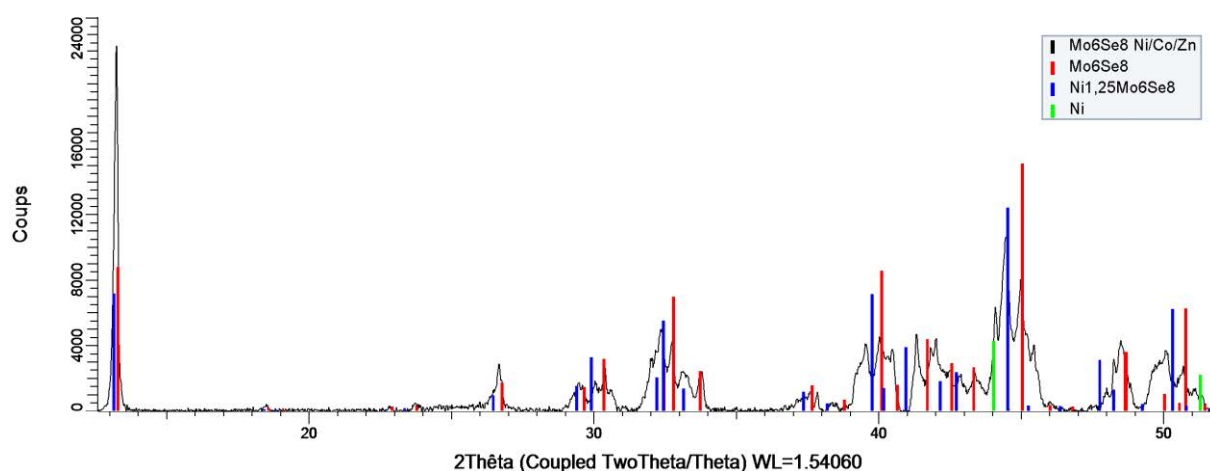


Figure V-XIII : diagramme de DRX après chronopotentiométrie de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  à  $-0,1$  mA dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$

L'analyse élémentaire de l'électrode de travail du Tableau V-XIII montre un rapport acceptable entre le sélénium et le molybdène. Nous observons majoritairement la présence de nickel. La quantité de zinc peut montrer une intercalation minoritaire de cet élément mais qui n'est pas



visible en DRX toutefois. Le cobalt est détecté dans de plus faibles proportions. La quantité de nickel va dans le sens d'un dépôt de nickel métallique à la surface de l'électrode comme observé par diffraction des rayons X.

Elément	% atomique						Moyenne du % atomique	Composition atomique
	<b>Mo</b>	36,85	37,96	36,04	38,67	39,20	37,75	<b>37,74</b>
<b>Se</b>	46,75	44,73	43,43	42,24	44,08	45,56	<b>44,46</b>	<b>8</b>
<b>Co</b>	0,51	0,47	0,68	0,78	0,47	0,56	<b>0,58</b>	<b>0,1</b>
<b>Ni</b>	13,91	15,07	16,61	15,00	14,19	13,45	<b>14,7</b>	<b>2,6</b>
<b>Zn</b>	1,98	1,77	3,23	3,31	2,06	2,69	<b>2,51</b>	<b>0,45</b>

Tableau V-XIII : Analyse EDS de l'électrode après intercalation, résultats exprimés en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition atomique

### **3. Mélange Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>**

Ce mélange tri-cationique n'a fait l'objet d'aucune étude dans la littérature. Les études bi-cationiques Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>/Ni<sup>2+</sup> réalisées dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> par Seghir [Seghir, 2009] serviront pour nous de point de départ pour appréhender le comportement électrochimique de ce mélange.

Prévision des comportements électrochimiques :

La superposition des voltammétries cycliques du nickel, du cadmium et du zinc, considérés séparément pour Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> est présentée Figure V-XIV a, le cadmium et le nickel s'intercalent et se désintercalent en un stade, le zinc présente trois signaux d'intercalation et deux signaux de désintercalation. Le nickel s'intercale simultanément avec le premier stade d'intercalation du zinc. Le cadmium s'intercale au même potentiel que le deuxième pic correspondant au zinc, puis le troisième signal d'intercalation du zinc arrive en dernier. En ce qui concerne la désintercalation le premier élément à se désintercaler est le zinc, suivi par le cadmium et pour terminer le nickel. Dans ce mélange par conséquent une co-intercalation de cadmium et nickel pourrait être observée.

La Figure V-XIV b représente les voltamogrammes de Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>. Le cadmium présente deux signaux en intercalation/désintercalation, le zinc et le nickel s'intercalent et se désintercalent en un stade. Lors d'une voltammétrie cyclique à partir de l'OCP, le cadmium et le nickel ont des potentiels de réduction et d'oxydation proches, le zinc en revanche présente un potentiel d'intercalation plus faible comparé à Ni<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup>, la même observation est faite pour le pic de désintercalation. Dans ce mélange une co-intercalation cadmium/nickel est attendue.

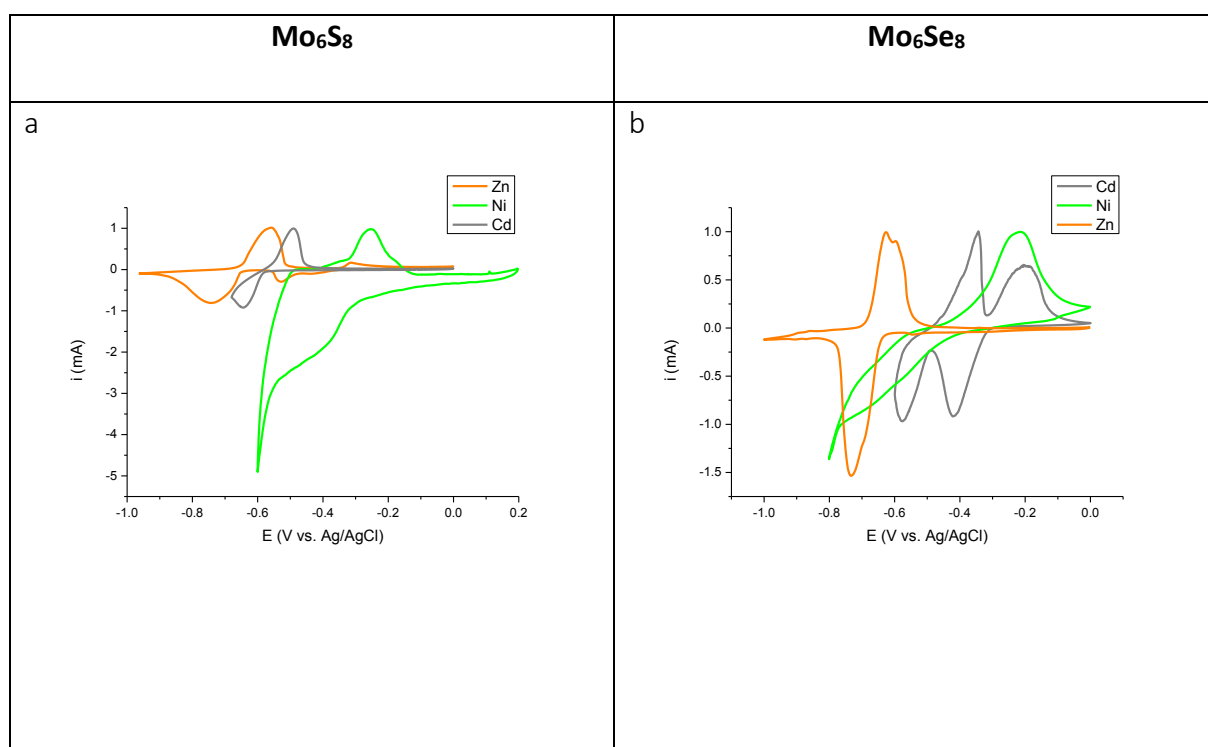


Figure V-XIV : superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques dans Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> à 0,1 M et à 0,1 mV/s dans a - Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et b - Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

### i. Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

La voltammétrie cyclique de Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> à 0,1 mV/s montre un signal d'intercalation à -0,580 V vs. Ag/AgCl et un signal de désintercalation à -0,500 V vs. Ag/AgCl. Nous nous sommes arrêtés à -0,580 V vs. Ag/AgCl au cours de la voltammétrie cyclique pour éviter de déposer du métal à la surface de l'électrode. En comparant la Figure V-XV a et b, le potentiel d'intercalation ne permet pas de déterminer l'élément mis en jeu puisqu'il se trouve dans la gamme de potentiel où les signaux se superposent. Cependant grâce au potentiel de désintercalation nous sommes en mesure d'attribuer ce signal au cadmium. Nous remarquons que les potentiels du mélange tri-cationique sont légèrement décalés par rapport aux

électrolytes mono-cationiques. Ce décalage peut s'expliquer par une influence que les espèces auraient les unes sur les autres [Dols. 1982], [Segh. 2008a]

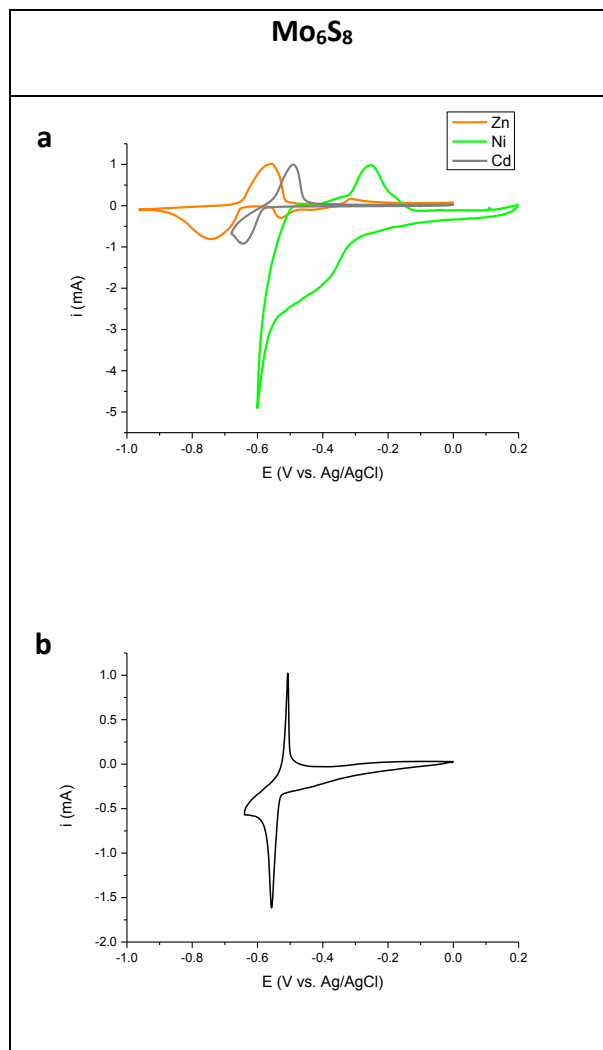


Figure V-XV : intercalation d'un électrolyte tri-cationique  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à 0,1 M et à 0,1 mV/s: a – superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques ; b – courbe expérimentale obtenue avec la solution tri-cationique

Le Tableau V-XIV regroupe les caractéristiques de l'électrode de travail, il faut 0,8 C pour intercaler un cation dans la maille et 1,6 C pour obtenir un composé final de formule  $\text{M}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	832	g/mol
m =	3,4	mg	
n =	4,1 10 <sup>-6</sup>	mol	
Q =	0,8	C	Pour un cation
Q =	1,6	C	Pour deux cations

Tableau V-XIV : données de l'électrode de travail Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> pour l'électrolyte Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>

Le Tableau V-XV regroupe des données extraites des voltammétries cycliques de Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. La valeur ΔE montre ici que la réaction électrochimique est réversible à 0,1 mV/s contrairement à 1 mV/s. D'après le rapport Q<sup>+</sup>/Q<sup>-</sup>, seulement le 1/10 des cations insérés à 0,1 mV/s sont désintercalés, en revanche, pour le cycle à 1 mV/s on observe une bonne réversibilité physique du processus d'intercalation/désintercalation.

V Balayage mV/s	E <sub>int</sub> (V)	E <sub>désint</sub> (V)	ΔE (V)	Q <sup>+</sup> (C)	Q <sup>-</sup> (C)	Q <sup>+</sup> /Q <sup>-</sup>
<b>1</b>	-0,6	-0,47	0,13	0,12	0,15	0,8
<b>0,1</b>	-0,56	-0,5	0,06	0,02	0,2	0,1

Tableau V-XV : données électrochimiques caractéristiques du système Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> dans Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> à 1 et 0,1 mV/s

L'intercalation de Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> a été réalisée par chronopotentiométrie à -0,1 mA (Figure V-XVI). Elle a été limitée à -0,650 V vs. Ag/AgCl d'après la Figure V-XV pour éviter le dépôt métallique à la surface de l'électrode de travail. La réaction a duré 863 secondes et le tracé présente une évolution continue du potentiel en fonction du temps en laissant supposer une transformation en mode mono-phasique. La charge utilisée au cours de la réaction est égale à 0,08 C, valeur dix fois plus faible que les 0,8 C pour intercaler un cation dans la maille.

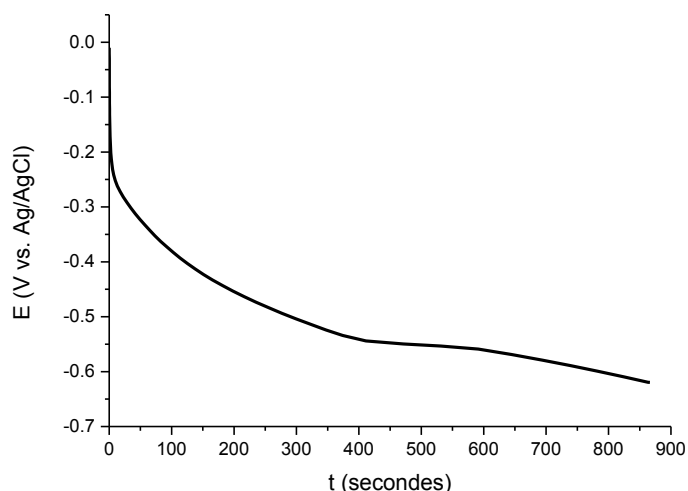


Figure V-XVI : chronopotentiométrie d'intercalation de  $Ni^{2+}/Zn^{2+}/Cd^{2+}$  à  $-0,1$  mA dans  $Mo_6S_8$

Le diagramme de DRX de la Figure V-XVII met en évidence un échantillon bi-phasique obtenu après intercalation par chronoampérométrie à  $-0,567$  V vs. Ag/AgCl de  $Ni^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$  dans  $Mo_6S_8$ . Cet échantillon est majoritairement constitué de la phase ternaire obtenue par intercalation électrochimique  $Cd_1Mo_6S_8$  ( $a = 9,41722(5)$  Å et  $c = 10,74191(9)$  Å), la phase binaire de départ ( $a = 9,200$  Å et  $c = 10,880$  Å) est minoritaire dans cet échantillon. Sur la base de la quantité de coulombs, le composé obtenu électrochimiquement n'est pas en accord avec ce que l'on attend (composé monophasique  $Cd_1Mo_6S_8$ ), de plus nous nous attendions à une co-intercalation nickel et cadmium. L'absence d'un pic de diffraction à  $2\theta = 18,5^\circ$  indique que nous n'avons pas détecté par DRX de phase ternaire au zinc ou au nickel.

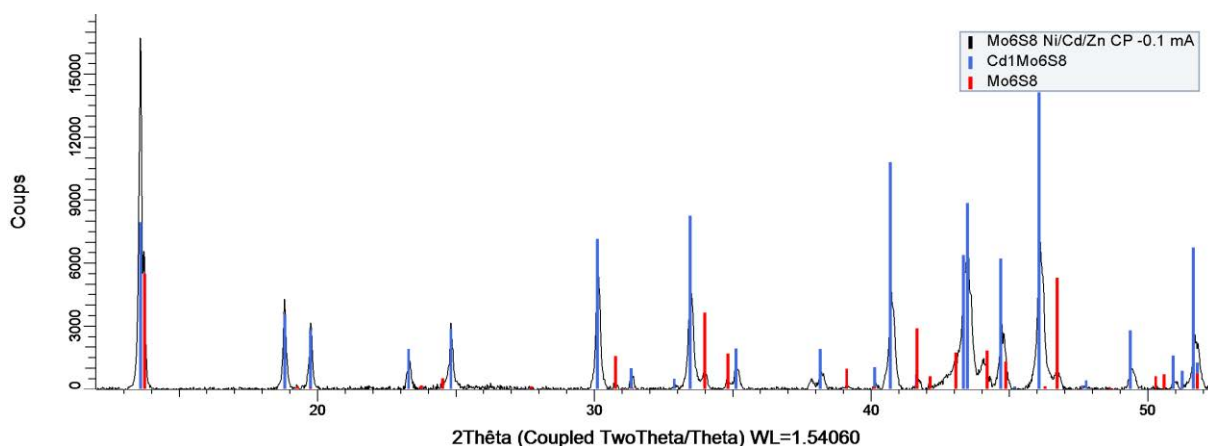


Figure V-XVII : diagramme de DRX après chronopotentiométrie de  $Ni^{2+}/Zn^{2+}/Cd^{2+}$  dans  $Mo_6S_8$  à  $0,1$  mA

L'analyse EDS (Tableau V-XVI) détecte peu de nickel et de zinc (limite de sensibilité de la technique d'analyse), le rapport Mo/S est proche de la valeur théorique. Seul le cadmium de l'électrolyte tri-cationique s'intercale dans la phase soufrée (en se référant aux pourcentages atomiques). La quantité de cadmium détecté est proche de 1, nous sommes en présence d'un composé ternaire à base de cadmium, ce qui est alors proche du résultat de diffraction des rayons X pour le composé ternaire.

Elément	% atomique						Moyenne du % atomique	Composition atomique
	<b>Mo</b>	41,23	45,07	44,84	43,67	38,49	39,23	<b>42,09</b>
<b>S</b>	55,34	50,78	51,29	51,30	54,63	53,98	<b>52,89</b>	<b>8</b>
<b>Cd</b>	3,19	3,97	3,41	4,87	6,88	6,52	<b>4,81</b>	<b>0,7</b>
<b>Ni</b>	0,10	0,18	0,25	0,07	0,00	0,26	<b>0,14</b>	<b>0</b>
<b>Zn</b>	0,13	0,00	0,21	0,09	0,00	0,00	<b>0,07</b>	<b>0</b>

Tableau V-XVI : Analyse EDS de l'électrode après intercalation, les résultats sont exprimés en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition atomique

## ii. Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

Dans cette partie nous allons comparer deux réactions d'intercalation réalisées à deux potentiels d'arrêt différents. Nous avons réalisé pour cet exemple deux électrodes pour le même électrolyte tri-cationique afin de déterminer l'influence du courant sur le composé final obtenu à l'issue de l'intercalation par chronopotentiométrie. Pour faciliter l'exploitation nous allons nommer les deux électrodes différemment. L'électrode A sera celle présentant une gamme de potentiel plus restreinte en comparaison à l'autre électrode que nous appellerons électrode B.

Commençons par l'attribution des signaux électrochimiques de la voltammétrie de la Figure V-XVIII b s'intéressant à l'électrode A. Cette voltammétrie présente deux signaux en intercalation à -0,352 V et à -0,511 V vs. Ag/AgCl ainsi que deux signaux en désintercalation à -0,420 V et -0,255 V vs. Ag/AgCl. En comparant la partie a à la partie b de la Figure V-XVIII, il

est clair que ce signal correspond à l'intercalation et à la désintercalation du cadmium dans la phase sélénée.

Passons maintenant au voltampérogramme de l'électrode B de la Figure V-XVIII c qui représente les signaux d'intercalation de l'électrolyte tri-cationique  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  avec un potentiel d'arrêt plus élevé que précédemment. Le tracé montre trois signaux en intercalation à -0,380 V à -0,520 V et à -0,600 V vs. Ag/AgCl, ainsi que trois signaux en désintercalation à -0,520 V à -0,500 V et à -0,300 V vs. Ag/AgCl. En comparant la Figure V-XVIII a à la Figure V-XVIII c, les signaux d'intercalation à -0,380 V à -0,520 V vs. Ag/AgCl et de désintercalation à -0,500 V et à -0,300 V vs. Ag/AgCl sont attribués au cadmium. Les deux pics d'intercalation à -0,520 V vs. Ag/AgCl et de désintercalation et -0,600 V vs. Ag/AgCl respectivement sont attribués au zinc. Dans ce mélange le cadmium et le zinc peuvent se co-intercaler, le nickel en revanche n'est pas intercalé si on se réfère aux signaux électrochimiques. Notons que dans la phase sélénée, les coefficients de diffusion du cadmium et du zinc sont proches (*Tableau V-1*), alors que celui du nickel est  $10^6$  fois inférieur, ce qui est en cohérence avec une difficulté à l'intercaler.

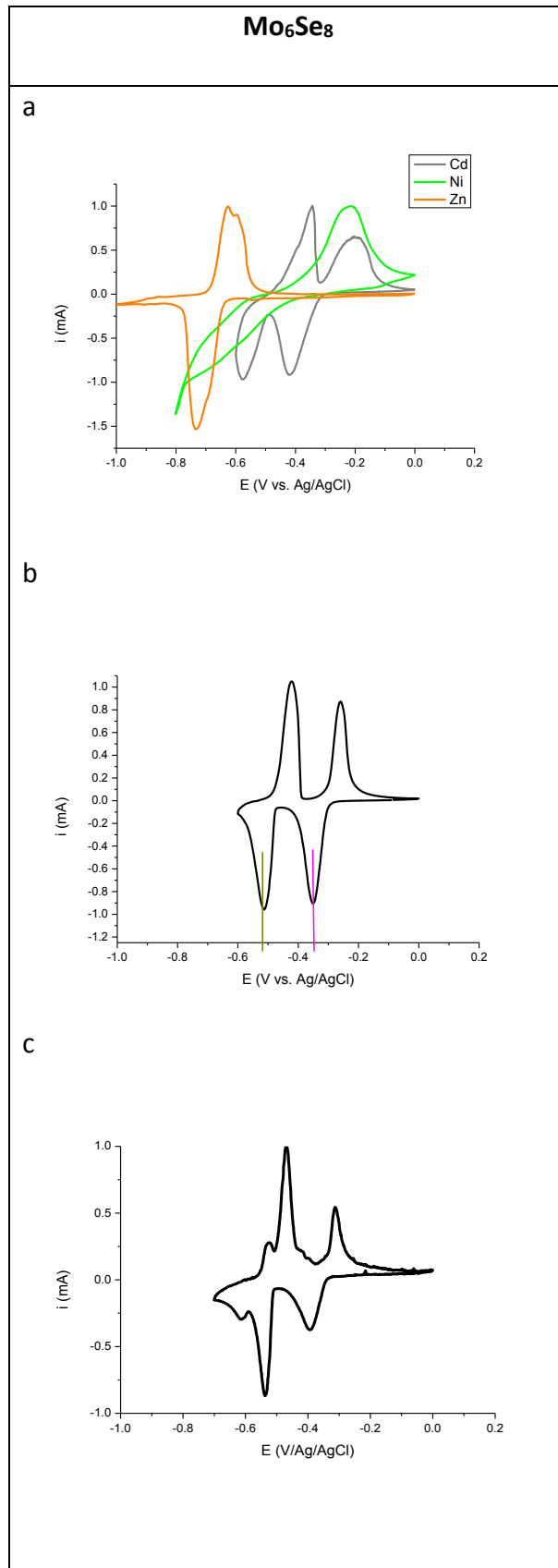


Figure V-XVIII : intercalation d'un électrolyte tri-cationique Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> à 0,1 M et à 0,1 mV/s; a – superposition des signaux enregistrés sur des solutions mono-cationiques ; b – courbe expérimentale obtenue avec les solutions tri-cationiques pour l'électrode A et c- électrode B



Le Tableau I-XIV, regroupe les caractéristiques des électrodes de travail. Pour l'électrode A présentant une masse de 6,1 mg, nous devons appliquer une charge de 0,98 C pour intercaler un cation et 1,96 C pour intercaler deux cations dans la maille. Concernant l'électrode B qui présente une masse de 11,16 mg, dans ce cas précis nous devons atteindre 1,78 C au cours de l'intercalation par chronopotentiométrie pour intercaler un cation dans la maille et 3,56 C pour obtenir un composé final  $M_2Mo_6Se_8$ .

	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	1207	g/mol		
	<b>Electrode A</b>		<b>Electrode B</b>		
m =	6,1	mg	11,16	mg	
n =	5 10 <sup>-6</sup>	mol	9,25 10 <sup>-6</sup>	mol	
Q =	0,98	C	1,78	C	Pour un cation
Q =	1,96	C	3,56	C	Pour deux cations

Tableau V-XVII : données de l'électrode de travail pour le système Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> dans l'électrolyte Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> de l'électrode A et de l'électrode B

Le Tableau V-XVIII regroupe des données extraites des voltammétries cycliques de Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> pour les électrodes A et B. D'après les valeurs de  $\Delta E$  pour les deux électrodes, les réactions électrochimiques à 0,1 mV/s sont réversibles puisque cette différence est identique indépendamment de la vitesse de balayage, la même observation peut être faite en comparant  $\Delta E$  pour de l'électrode A à 1 et à 0,1 mV/s. Notons également que l'intercalation et la désintercalation de l'électrode A est réversible, alors que l'électrode B présente un rapport supérieur à 1. Les quantités de coulomb des voltammétries cycliques sont déterminées de façon graphique à partir des courbes, la forme du tracé de l'électrode A est mieux définie que la B engendrant moins d'erreurs dans la détermination de  $Q^-$  et  $Q^+$ .

Electrode	V mV/s	E <sub>int</sub> (V)	E <sub>désint</sub> (V)	ΔE (V)	Q <sup>+</sup> (C)	Q <sup>-</sup> (C)	Q <sup>+</sup> /Q <sup>-</sup>
<b>A</b>	<b>1</b>	-0,4/-0,51	-0,42/-0,26	0,09/0,09	0,68	0,73	0,9
	<b>0,1</b>	-0,35/-0,51	-0,42/-0,26	0,09/0,09	1,16	1,23	0,9
<b>B</b>	<b>0,1</b>	-0,37/-0,55/-0,6	-0,3/-0,48/-0,52	0,06/0,07/0,08	0,79	0,62	1,27

Tableau V-XVIII : données électrochimiques du système Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> dans Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> pour les électrodes A et B à 1 et 0,1 mV/s

La Figure V-XIX représente la chronopotentiométrie d'intercalation de Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> réalisée dans le mélange tri-cationique Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> à -0,1 mA pour l'électrode A. Ici nous savons que c'est le cadmium qui s'intercale d'après les observations faites à partir de la voltammétrie cyclique. Nous observons deux plateaux distincts en potentiel traduisant une transformation en mode bi-phasique. Levi *et al.* [Levi 2009] attribuent le premier plateau à la formation du ternaire Cd<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> correspondant au remplissage des cavités 1 et le deuxième plateau à la formation de Cd<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> attribué à l'occupation de la cavité 2 par les cations. Nous avons comparé les potentiels des plateaux (en rose et vert foncé) de la Figure V-XIX et la Figure V-XVIII b, les valeurs coïncident. A partir de la masse d'électrode nous savons qu'il faut 0,98 C pour intercaler un cation et 1,96 C pour deux coulombs. Sur la Figure V-XIX, nous avons déterminé la quantité de coulombs correspondant à chaque plateau possédant une durée comparable. Le premier plateau dure 6 000 secondes soit 0,6 C, le deuxième plateau 6 718 secondes correspondant à 0,67 C soit une quantité totale de 1,27 C. Les quantités de coulombs expérimentales inférieures aux valeurs théoriques peuvent s'expliquer par la possibilité que seulement une petite quantité de phase de Chevrel réagisse en surface conduisant à la saturation des sites empêchant d'atteindre la composition visée théoriquement.

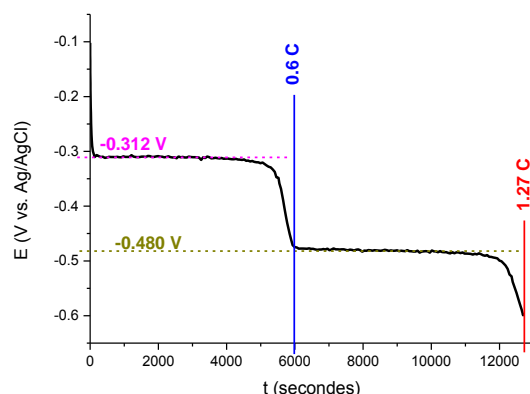


Figure V-XIX : chronopotentiométrie d'intercalation de  $Ni^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$  à  $-0,1$  mA dans  $Mo_6Se_8$  électrode A

La chronopotentiométrie d'intercalation du mélange tri-cationique de l'électrode B a été réalisée à  $-0,02$  mA. La quantité de coulombs injectée est égale à 5 C (pour s'assurer d'obtenir un composé ternaire riche en fin d'intercalation), elle dépasse la quantité indiquée dans la Figure V-XX pour obtenir un composé ternaire de formule  $M_2Mo_6Se_8$ . La courbe (Figure V-XX) présente une allure peu habituelle par l'absence de plateaux bien définis. Il est observé d'abord une décroissance du potentiel entre 0 et 26 000 secondes, ensuite le potentiel croît et présente un plateau à  $-0,650$  V vs. Ag/AgCl. L'origine de l'allure de la courbe peut provenir d'un problème de contact électrique de l'électrode de travail.

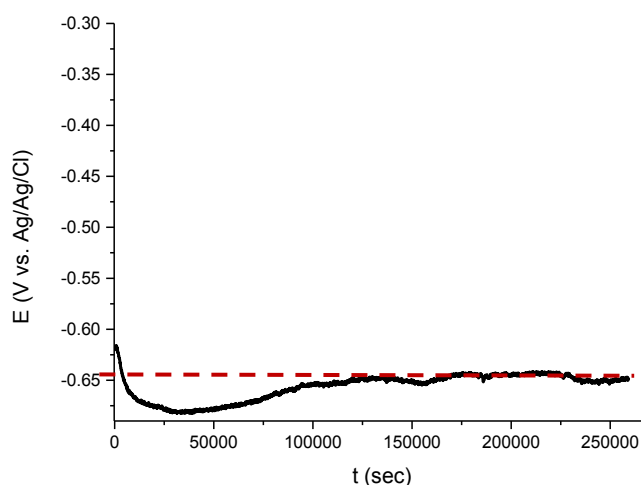


Figure V-XX : chronopotentiométrie d'intercalation de  $Ni^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$  à  $-0,02$  mA dans  $Mo_6Se_8$  de l'électrode B

Le diagramme de DRX de la Figure V-XXI a représenté la composition de l'échantillon correspondant à l'électrode A après la chronopotentiométrie réalisée à  $-0.1$  mA. Nous

obtenons un composé tri-phasique constitué de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  et  $\text{CdMo}_6\text{Se}_8$  ( $a = 9,79010 \text{ \AA}$  et  $c = 11,18830 \text{ \AA}$ ) et  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ( $a = 10,2463 \text{ \AA}$  et  $c = 10,9461 \text{ \AA}$ ). Contrairement à ce qui a été observé Figure V-XIX, nous avons obtenu un échantillon bi-phasique  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  et  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . La présence de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  montre d'une part que l'intercalation ne s'est pas faite sur la totalité de l'électrode. Nous constatons également par DRX l'absence de pics de diffraction correspondant au nickel, au cadmium et au zinc métalliques, car le potentiel d'exploration n'a pas atteint les valeurs de dépôt métallique.

En se reportant à la Figure V-XVIII b, la gamme de potentiel se situe après les trois signaux d'intercalation. Dans ce cas précis nous nous attendons à obtenir une phase ternaire avec le risque de présence de dépôt métallique.

Le diagramme de DRX de l'électrode B de la Figure V-XXI b montre l'absence de phase binaire et la présence d'une poudre constituée d'un mélange de phases ternaires  $\text{CdMo}_6\text{Se}_8$  ( $a = 9,789010 \text{ \AA}$  et  $c = 11,18830 \text{ \AA}$ ) et  $\text{Cd}_{1,6}\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ( $a = 10,169 \text{ \AA}$  et  $c = 11,044 \text{ \AA}$ ). Notons la présence d'un pic de diffraction non-indexé à  $2\theta = 12,5^\circ$  qui n'a jamais été observé et qui n'est pas identifié. La présence de Ni et Zn métalliques est également détectée. La superposition des diagrammes de DRX provenant de EVA SUITE permet d'affirmer qu'aucune phase ternaire au nickel n'est présente par l'absence du pic caractéristique de telle phase à  $2\theta = 13,3^\circ$ .

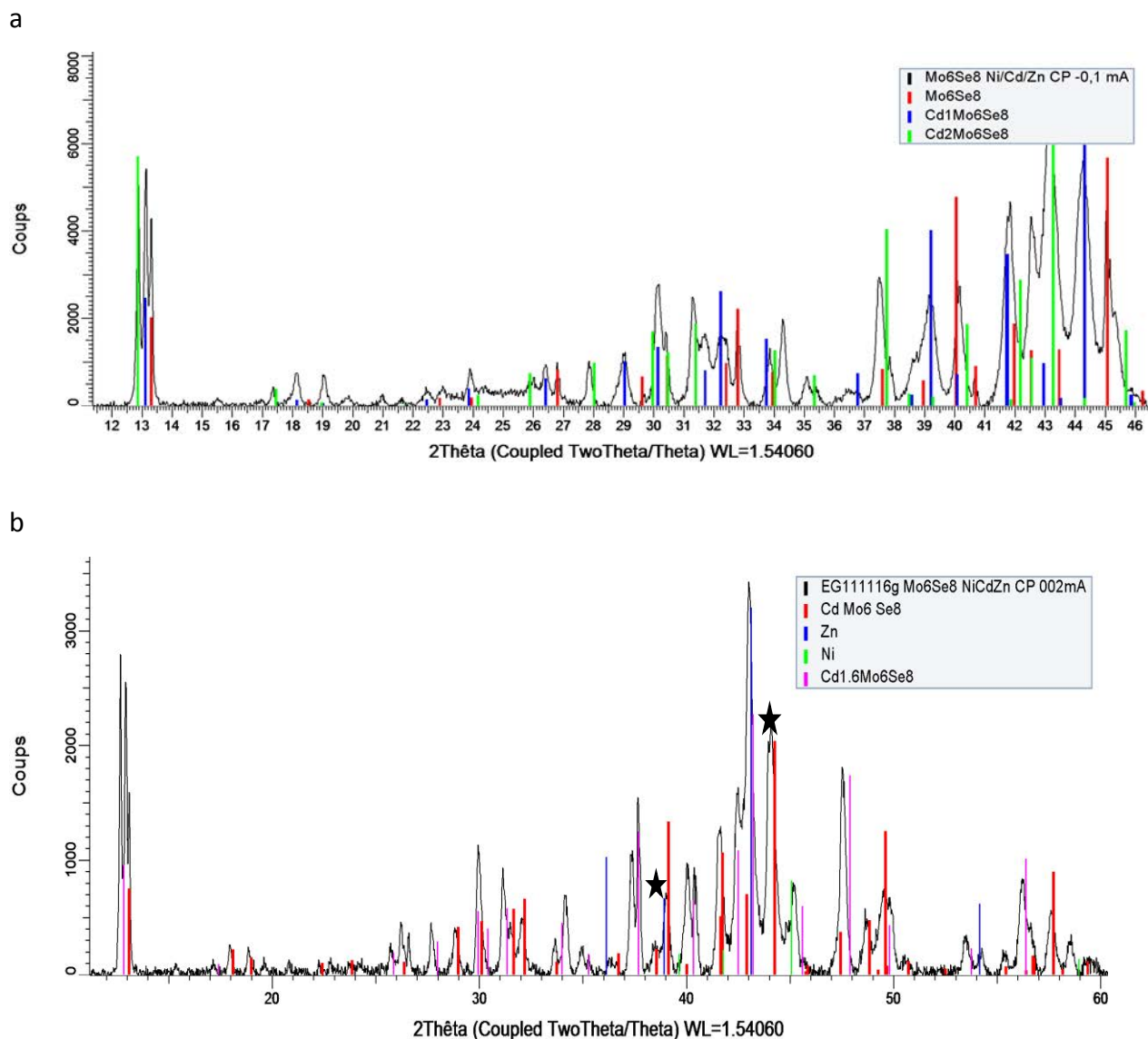


Figure V-XXI : DRX après chronopotentiométrie de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  a) à -0,1 mA électrode A b) à -0,02mA électrode B, les pics indexés par des étoiles correspondent au support de l'échantillon du diffractomètre

Sur la Figure V-XXII, nous pouvons voir que la taille des grains de la phase sélénée est dans ce cas plus importante en comparant à celles observées dans le cas de l'étude de l'intercalation dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  de l'électrolyte mono-cationique  $\text{Cd}^{2+}$ , la différence de taille de grains provient de la température à laquelle la phase a été synthétisée. Ici la synthèse s'est faite à 1400°C contre 1350°C dans les autres cas. Soit ici une taille de cristallites en moyenne 20  $\mu\text{m}$  contre quelques  $\mu\text{m}$  pour la poudre utilisée pour l'étude en électrolyte monocationique de  $\text{Cd}^{2+}$ .

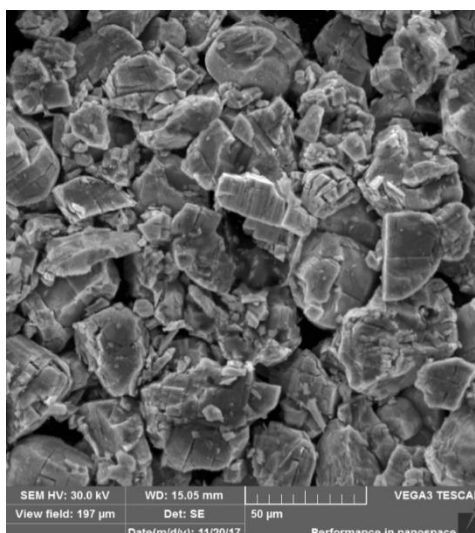


Figure V-XXII : image MEB de l'électrode après intercalation par chronopotentiométrie de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $-0,02\text{mA}$

Le Tableau V-XIX et le Tableau V-XX regroupent les résultats des analyses EDS pour l'électrode A et B respectivement. Nous remarquons que pour les deux électrodes le rapport Mo/Se est respecté et que le cation majoritairement détecté est le cadmium à hauteur de 2 cadmium par  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Rappelons que dans le cas de l'électrode A nous nous sommes arrêtés avant l'apparition d'un troisième signal en intercalation, alors que pour l'électrode B nous avons réalisé le balayage en potentiel de façon à atteindre le signal du zinc. Le résultat est visible en EDS. Pour l'électrode A, pas ou peu de nickel et zinc sont détectés alors que pour l'électrode B une quantité de zinc plus importante est mesurée, 0,4 Zn par  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  contre 0 zinc pour l'électrode A.

Elément	% atomique						Moyenne du % atomique	Composition atomique
<b>Mo</b>	40,31	37,57	38,70	39,77	37,22	39,03	<b>38,77</b>	<b>6,3</b>
<b>Se</b>	47,20	49,93	49,02	48,17	49,24	47,35	<b>48,48</b>	<b>8</b>
<b>Cd</b>	12,31	12,20	12,06	11,73	13,39	13,62	<b>12,55</b>	<b>2</b>
<b>Ni</b>	0,18	0,13	0,16	0,15	0,14	0,00	<b>0,13</b>	<b>0</b>
<b>Zn</b>	0,00	0,16	0,05	0,18	0,01	0,00	<b>0,1</b>	<b>0</b>

Tableau V-XIX : : Analyse EDS de l'électrode après intercalation ; valeurs exprimés en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition atomique pour l'électrode A

Elément	% atomique						Moyenne du % atomique	Composition atomique
<b>Mo</b>	49,01	48,08	39,22	39,17	38,75	38,78	<b>42,17</b>	<b>7</b>
<b>Se</b>	37,49	38,77	48,45	46,81	48,66	48,34	<b>44,75</b>	<b>8</b>
<b>Cd</b>	11,74	11,9	11,29	8,92	8,17	10,31	<b>10,39</b>	<b>1,8</b>
<b>Ni</b>	0,28	0,26	0,42	0,71	0,73	0,67	<b>0,53</b>	<b>0,1</b>
<b>Zn</b>	1,48	0,98	0,62	4,39	3,69	1,89	<b>2,22</b>	<b>0,4</b>

Tableau V-XX : Analyse EDS de l'électrode après intercalation ; valeurs exprimés en pourcentage atomique, les résultats en noir et en gras représentent la composition moyenne, en bleu et en gras la composition atomique pour l'électrode B

#### **4. Observations mélanges tri-cationiques**

Le Tableau V-XXI récapitule les résultats d'intercalation dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  pour les électrolytes tri-cationiques. Dans ce tableau nous avons regroupé la quantité de coulombs expérimentale et théorique, cela permet d'apprécier l'efficacité de l'intercalation d'un point de vue électrochimique. Notons par ailleurs que l'intercalation dans  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  s'est faite par chronoampérométrie à  $-0,590$  V vs. Ag/AgCl alors que pour  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  l'intercalation électrochimique s'est faite par chronopotentiométrie à  $-0,1$  mA. Nous avons décidé de réaliser l'intercalation de ces deux derniers systèmes en mode galvanostatique car rappelons que ces systèmes sont inédits, de plus à partir des courbes de chronopotentiométrie nous pouvons retirer des informations intéressantes telles que les potentiels auxquels l'intercalation se produit, le temps de réaction et leur mode de transformation (mono ou bi-phasique).

L'écart entre  $Q_{\text{exp}}$  et  $Q_{\text{th}}$  est plus important pour les réactions en chronopotentiométrie en comparaison au réaction en chronoampérométrie, l'hypothèse de cette observation est que la réaction ne se fait qu'en surface et que le système sature rapidement, le choix du courant joue un rôle essentiel dans le déroulement de la réaction. Dans une réaction à potentiel imposé, le système est maintenu à la valeur du potentiel auquel la réaction se produit et la réaction peut se poursuivre.

Lorsque le mélange contient du cadmium, celui-ci s'intercale de façon systématique et majoritairement devant les autres cations. Cependant lorsque le mélange n'est pas constitué de cadmium exemple de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  l'analyse EDS réalisée après la réaction électrochimique montre la présence des trois éléments à différentes teneurs, montrant une absence de sélectivité.

Les résultats de DRX montrent que dans les trois mélanges étudiés l'intercalation est préférentielle pour un cation ce qui n'est pas forcément observé par l'analyse EDS car dans certains cas la présence de métal suite à l'intercalation fausse l'interprétation des résultats.

Dans le cas de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , l'intercalation par chronoampérométrie se montre plus sûre d'un point de vue purement électrochimique si nous raisonnons par rapport à la quantité de coulombs théorique et expérimentale et en termes de potentiel. Cela s'explique par le fait que dans la phase soufrée les éléments ne présentent qu'un signal d'intercalation proche du potentiel de



dépôt métallique, or en fixant le potentiel nous limitons le risque de déposer du métal à la surface de l'électrode. Cependant, d'un point de vue structural, les composés obtenus suite à l'intercalation par chronopotentiométrie ont des teneurs en cations intercalées plus importante. L'intercalation par chronopotentiométrie se fait en mode mono-phasique (type I).

Mélange	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>				
	Q <sub>th</sub> /Q <sub>exp</sub>	EDS (% at.)	DRX	Int.	Type réaction
Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup> E(V) = constant	0,5/0,5	Mo-S-Cd-Ni-Co 38,9-50-8,8-1,2-0,9	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> Cd <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	CA -0,590 V	
Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup> i(mA)= constant	0,6/0,02	Mo-S-Ni-Co-Zn 35,4-41,7-13,3-7,3-2,5	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> Ni <sub>1,38</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	CP -0,1mA	I
Ni <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup> i(mA)= constant	0,8/0,08	Mo-S-Cd-Ni-Zn 40,8-51,6-7,1-0,32- 0,18	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> Cd <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	CP -0,1 mA	I

Tableau V-XXI : récapitulatif de l'intercalation dans les électrolyte tri-cationiques dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

Le Tableau V-XXII récapitule les résultats suite à l'intercalation des électrolytes tri-cationiques dans la phase sélénée pour les mêmes mélanges que pour la phase soufrée, ce tableau se présente de la même façon que celui de la phase soufrée.

Notons que la majorité des intercalations ont été réalisées par chronopotentiométrie à -0,1 mA, mis à part pour Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> qui s'est faite à -0,01 mA. Les quantités de coulombs théoriques et expérimentales sont proches mis à part dans le cas de Ni<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> pour l'électrode B qui peut provenir de la teneur en zinc analysée par EDS. Les réactions d'intercalation se font en mode bi-phasique mis à part dans le cas de Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> où la transformation se fait sous forme de solution solide.

En raison de la proximité des signaux électrochimiques d'intercalation et de dépôt métallique des cations étudiés, il est délicat de déterminer le potentiel limite d'intercalation avant de

passer au potentiel de dépôt métallique. En raison du nombre et de la forme des pics résultant de l'intercalation/désintercalation du cadmium dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , il est plus intéressant de réaliser des chronopotentiométries car nous pouvons retirer des informations sur la cinétique de réaction. Ce sont les raisons pour lesquelles nous avons réalisé uniquement des chronopotentiométries pour l'étude de l'intercalation de la phase sélénée.

Les résultats EDS montrent qu'en présence de cadmium dans le mélange c'est lui qui s'intercale préférentiellement, cependant lorsque le mélange ne contient pas de cadmium, exemple de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  c'est le nickel qui s'intercale préférentiellement.

De manière générale, lorsque le cadmium est présent dans un mélange, les hypothèses réalisées à partir des voltammétries cycliques des cations seuls ne sont pas vérifiées car dans tous les cas de figure ce sera le cadmium qui s'intercalera malgré la présence de signaux d'intercalation électrochimique avant ceux du cadmium. L'ordre d'apparition des signaux dans un mélange multi cationique n'est pas respecté en comparaison aux électrolytes mono-cationiques car une sélectivité s'opère sur le cadmium.

Mélange	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>				
	Q <sub>th</sub> /Q <sub>exp</sub>	EDS (% at.)	DRX	Int.	Type réaction
Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup>	2,82/2,5	Mo-Se-Cd-Ni-Co 40,1-47,1-12,4-0,2-0,14	Cd <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> Cd <sub>1,6</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	CP -0,01 mA	IIa
Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup>	1,4/1,6	Mo-Se-Co-Ni-Zn 37,8-44,5-0,58-14,7-2,5	Ni <sub>1,25</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> Ni	CP -0,1 mA	I
Ni <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup>	<b>A</b> 0,98/0,6	Mo-Se-Cd-Ni-Zn 38,8-48,5-12,5-1,13-0,1	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> Cd <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> Cd <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	CP -0,1 mA	III
	<b>B</b> 1,78/5	Mo-Se-Cd-Ni-Zn 42,2-44,7-10,4-0,53-2,2	Cd <sub>1,6</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> Cd <sub>1</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	CP -0,1 mA	III

Tableau V-XXII : récapitulatif de l'intercalation dans les électrolyte tri-cationiques dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>



VI. Etudes structurales par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* et *ex situ*



## 1. Introduction

Cette partie est consacrée aux études approfondies de l'évolution structurale des phases de Chevrel soufrée et sélénée au cours de l'intercalation et de la désintercalation de cations de métaux lourds. L'analyse a été réalisée en enregistrant des diagrammes de diffraction des rayons X synchrotron au cours de l'intercalation électrochimique. Simultanément le signal électrochimique est enregistré en continu à l'aide d'un potentiostat-galvanostat. Le parallèle entre l'analyse par DRX et les processus électrochimiques est établi à l'aide de l'échelle de temps. Les mesures se sont déroulées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble, ligne de lumière ID22.

Les équipements de diffraction des rayons X disponibles en laboratoire ne permettent pas, ou que très difficilement, d'effectuer des suivis de réaction *in situ* par DRX avec une bonne précision et une grande rapidité étant donné le flux de photons X limité. C'est pourquoi nous nous sommes orientés vers la diffraction sur grands instruments. Ces études ont été réalisées avec Olivier Hernandez, Maître de Conférences à l'Université de Rennes 1, et Carmelo Prestipino, Chargé de Recherche au CNRS, de l'équipe CSM de l'ISCR qui possèdent une forte expertise dans ce domaine [Pres. 2005], [Brou. 2016] et [Fuji. 2017]. Les expériences et le développement de la cellule ont été également réalisés avec Serge Paofai, Ingénieur d'études dans l'équipe CSM de l'ISCR.

Afin d'avoir accès aux installations de l'ESRF, nous avons déposé une proposition de mesure intitulée « Etude *in situ* par DRX d'intercalation électrochimique de cations métalliques dans des clusters de molybdène pour la mise en place de capteurs et la séparation de cations métalliques ». 12 shifts (représentant 96 heures d'expérience, soit 4 jours pleins) nous ont été accordés pour la ligne de lumière ID22 présentant un faisceau de haute résolution permettant d'explorer loin dans le réseau réciproque.

### i. Définition de mesures *in situ* et *ex situ* par DRX

*In situ* par DRX se réfère aux expériences pour lesquelles l'intercalation a été réalisée à l'ESRF directement sur le diffractomètre et au cours de laquelle des diagrammes de DRX ont été enregistrés toutes les 5,5 minutes en parallèle des réactions électrochimiques, donc « en temps réel ». La résolution temporelle de l'expérience DRX est donc de 5,5 minutes. L'acquisition des DRX se fait par transmission (géométrie Debye-Scherrer) sur la ligne ID22. La

rangée de 9 détecteurs associés en amont à 9 cristaux analyseurs a été utilisée (configuration haute résolution angulaire). Les mesures *in situ* par DRX se sont avérées limitées en termes d'exploitation des données des diagrammes de DRX car la diffraction réalisée sur l'échantillon plan (fine pastille) fixe ne se fait que sur quelques grains à cause de l'épaisseur trop faible des pastilles utilisées (approximativement 100  $\mu\text{m}$ ), pour une masse totale d'échantillon comprise entre 10 et 30 mg de phase de Chevrel. Cela génère des effets de textures importants sur les intensités de Bragg qui ne sont donc plus correctes, effets que nous avons tenté de compenser en effectuant des mesures successives sur 3 zones spatiales différentes de la pastille via des translations de l'échantillon. La moyenne des 3 diagrammes de 5,5 minutes mesurés sur ces 3 zones différentes de la pastille améliore la statistique de comptage et la moyenne « poudre » mais dégrade la résolution temporelle à 16,5 minutes, cependant sans pouvoir rendre ces données suffisamment exploitables par affinement de Rietveld. Dans le cadre de cette étude, l'enregistrement d'un diagramme de DRX s'est fait sur une plage angulaire de  $2\theta=0,5$  à  $33^\circ$  et pour une longueur d'onde  $\lambda = 0,3542 \text{ \AA}$ . Seuls des affinements du profil global de Le Bail (sans contraintes structurales) ou des intégrations brutes des intensités de pics individuels ont pu être réalisés avec fiabilité.

Les mesures *ex situ* par DRX diffèrent globalement des mesures *in situ* par DRX par le caractère non « suivi » de la manipulation en temps réel et ici en particulier par la forme de l'échantillon (cylindrique et non pas plan). En effet, l'intercalation par électrochimie est préalablement réalisée au laboratoire dans une cellule à trois électrodes. Puis la poudre est analysée à l'ESRF dans un capillaire en verre borosilicaté de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre en rotation sur lui-même positionné perpendiculairement au faisceau de rayons X, 20 mg de poudre sont placés dans le capillaire, la diffraction ne se faisant que sur une petite fraction de poudre. La rotation de l'échantillon permet de diminuer les effets d'orientation préférentielle des cristallites pouvant provoquer l'extinction de certains pics de diffraction. Contrairement aux mesures par DRX *in situ*, la diffraction *ex situ* se fait sur un nombre de grains beaucoup plus important dû à la rotation du porte échantillon, rendant les intensités de diffraction sur poudre fiables et les affinements de Rietveld possibles. Dans ce cas précis un seul diagramme de DRX pendant un temps relativement long (3 heures typiquement) est enregistré sur une plage angulaire de  $2\theta=0,5^\circ$  à  $43^\circ$  pour également une longueur d'onde  $\lambda = 0,3542 \text{ \AA}$  et en utilisant la configuration haute résolution au niveau de l'optique secondaire.



## ii. Principe de la mesure *in situ* par DRX

Comme déjà mentionné, outre le fait de coupler DRX sur poudre et électrochimie, le but est d'enregistrer des diagrammes de DRX « en continu » (toutes les 5,5 minutes).

Pour les deux expériences *in situ* et *ex situ* mentionnées ci-dessus, les électrodes de travail ont été préparées et testées préalablement électrochimiquement par voltammétrie cyclique au laboratoire. L'intercalation a été réalisée dans une cellule à trois électrodes, dans un électrolyte aqueux de sulfate de cation métallique de concentration 0,1 M.

Les informations récoltées suite aux intercalations électrochimiques des chapitres III, IV et V obtenues en laboratoire, ont permis tout d'abord de déterminer d'une part la nature des phases résultant de l'intercalation ou désintercalation de cations métalliques dans les phases de Chevrel (et leurs paramètres de maille) ainsi que la cinétique de transformation en fonction du courant appliqué. D'autre part dans certains cas la proportion de chaque phase dans le mélange a également pu être grossièrement déterminée. Une originalité de ce travail repose en particulier sur l'étude des mélanges bi et tri-cationiques pour lesquels nous avons préalablement étudié la sélectivité *ex situ* par DRX dans des électrolytes équimolaires en cations (chapitres IV et V).

Dû à une contrainte de temps de faisceau accordé par l'ESRF et de durée d'intercalation, nous n'avons pas pu réaliser les études *in situ* par DRX sur tous les cations et mélanges présentés dans la partie électrochimie au laboratoire « *ex situ* par DRX ». Pour cela nous avons privilégié le cadmium qui est notre cation de référence ainsi qu'un mélange bi et tri-cationique pour chacune des phases à étudier. Nous présenterons l'intercalation du cadmium dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  qui a été analysée *ex situ* par DRX sur capillaire à l'ESRF.

## iii. Description du montage expérimental

### a. Cellule électrochimique

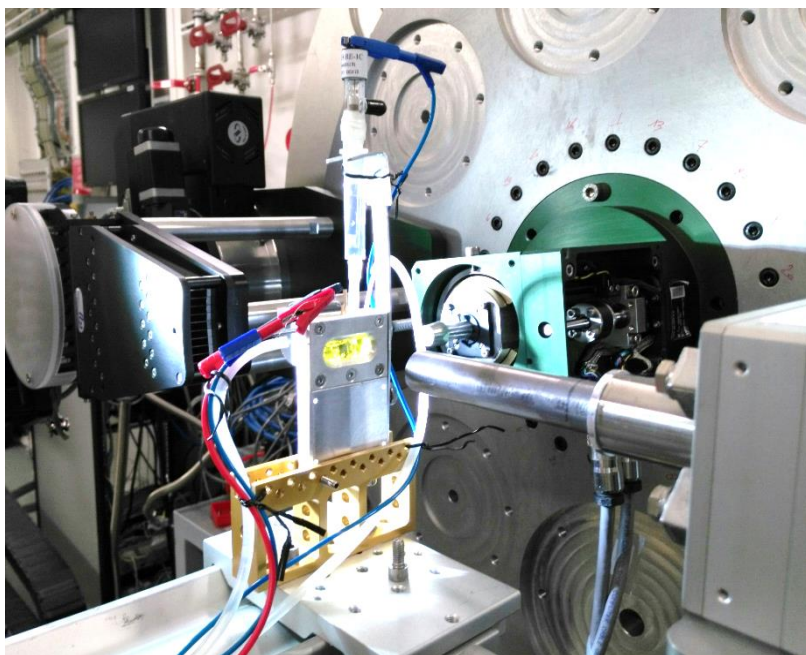
La cellule électrochimique (Figure VI-I a, c, d) a été développée et mise au point par C. Derouet, S. Paofai, C. Prestipino et O. Hernandez de l'équipe CSM de l'ISCR. Le cahier des charges pour la conception de la cellule électrochimique devait répondre à certains critères tels que :

- Dimensions adaptées à la mesure sur grands instruments ;

- Présence d'une fenêtre permettant au faisceau de RX de traverser la cellule sans trop d'absorption ni de diffusion parasite ;
- Positionnement adéquat des électrodes (travail, contre électrode et électrode de référence) à la cellule électrochimique et à la transmission des rayons X;
- Intérieur de la cellule réalisé dans un matériau électrochimiquement inerte.

L'intérieur de la cellule est fabriqué en Teflon et les fenêtres « de diffraction » sont réalisées à l'aide de Kapton, l'ossature externe (qui n'est pas en contact avec l'électrolyte) est en aluminium. L'électrode de travail et la contre-électrode sont positionnées face à face (séparées d'environ 10 mm) sans se toucher. L'électrode de référence Ag/AgCl est en contact avec la solution par le biais d'un pont salin formé par un capillaire dans lequel de l'agar-agar (gel) assure l'étanchéité physique entre l'électrolyte et le  $\text{KNO}_3$  à 0,1 M présent dans le capillaire. Pour ne pas avoir un gradient de concentration à l'interface de l'électrode de travail et le reste de la cellule, l'électrolyte est maintenu en circulation par une pompe péristaltique. L'électrode de travail Figure VI-I b, a également fait l'objet d'un processus de mise au point soumis à des critères précis, en effet nous avons essayé plusieurs mélanges formés essentiellement de phases de Chevrel. Le mélange optimisé, constituant l'électrode de travail, est composé de 90% : 10% massique de phase de Chevrel : PVDF. Les poudres sont broyées dans un mortier en agate, puis le mélange après addition du PVDF est chauffé à 80°C dans du carbonate de propylène pour dissoudre le PVDF (qui sert de liant pour l'électrode de travail) qui permet d'obtenir un mélange pâteux. Le support de l'électrode de travail est un fil de platine enroulé en spirale de manière à ce que le centre de la spirale soit vide, cela dans le but d'éviter l'interaction du platine avec les rayons X. L'électrode est réalisée en plongeant la spirale dans le mélange chaud afin qu'il recouvre entièrement la surface de la spirale. L'électrode de travail est séchée à l'étuve à 60°C pendant 72h pour évaporer le solvant. En raison de la configuration des mesures par DRX, l'épaisseur de l'électrode ne doit pas dépasser quelques centaines de  $\mu\text{m}$ , cela dans le but de limiter au maximum l'absorption.

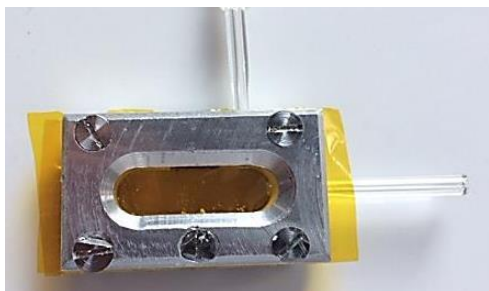
a)



b)



c)



d)

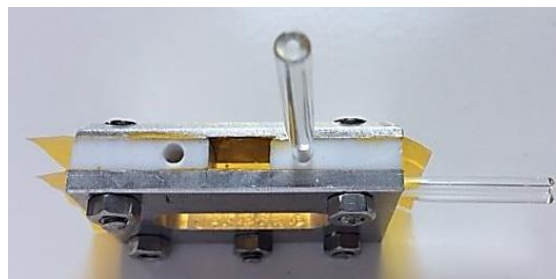


Figure VI-I : a) montage expérimental montrant la cellule électrochimique utilisée lors des mesures in situ par DRX à l'ESRF, b) électrode de travail pour les mesures in situ par DRX, support fil de platine, c) vue de face de la cellule électrochimique, d) vue de dessus de la cellule électrochimique

### b. Electrolytes étudiés

L'intercalation et la désintercalation électrochimiques de cations métalliques ont été réalisées dans des électrolytes aqueux à 0,1 M à l'aide d'un potentiostat de marque Autolab. Les différents mélanges cationiques étudiés sont présentés dans le Tableau VI-I. Dans un premier temps nous avons étudié l'intercalation du cadmium à l'ESRF car outre l'intérêt d'un point de vue « agent polluant », c'est notre cation de référence, et, de plus dans la littérature il existe un désaccord entre Levi [Levi 2009] et Gocke [Gock. 1987] sur le composé obtenu en fin d'intercalation dans le cas de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Nous avons analysé en parallèle les résultats de DRX et d'électrochimie pour essayer d'apporter des éléments complémentaires pour éclairer ce

point. Peu d'études [Segh. 2009] se sont intéressées à l'intercalation dans les phases de Chevrel à partir d'électrolytes multi cationiques. Nous avons choisi d'étudier *in situ* par DRX à l'ESRF les réactions d'intercalation/désintercalation pour les mélanges multi cationiques (Tableau VI-1) dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

Concernant les électrolytes bi-cationiques nous avons choisi  $\text{Cd}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  pour  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  pour étudier la sélectivité, car dans mes travaux le cobalt ne s'intercale pas dans la phase soufrée contrairement à S. Seghir [Seghir] qui observe l'intercalation du cobalt en milieu mono-cationique. De plus, dans les essais de transfert [Segh. 2009] il a été montré que la sélectivité n'est pas totale à faible densité de courant. D'après les études électrochimiques *ex situ* par DRX (chapitre IV), nous avons observé que c'est le cadmium et pas le cobalt qui s'intercale parmi ce mélange équimolaire. Cette nouvelle étude nous permettra d'approfondir ce point. Le mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  a été choisi dans le cas de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Ce choix se justifie suite à différentes observations de travaux passés [Segh. 2009a] et de mes travaux de thèse. En effet, les études *ex situ* par DRX présentées dans le chapitre IV montrent que le cobalt ne s'intercale pas dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  contrairement au nickel en solution mono-cationique. Ce mélange est intéressant car l'essai de transfert réalisé par Seghir [Segh. 2009a] a échoué dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Or ici nous voulons déterminer dans ce mélange si la sélectivité s'opère, pour quel cation ou si ce mélange permet de réaliser une co-intercalation dans la phase sélénée.

Enfin le mélange tri-cationique  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  a été choisi pour réaliser l'intercalation dans les phases soufrée et sélénée. Comme nous avons vu dans le chapitre III, le cadmium et le nickel s'intercalent dans  $\text{Mo}_8\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  lorsqu'ils sont seuls en solution, le cobalt lui ne s'intercale dans aucune des phases de Chevrel. Lorsque nous étudions ces cations en milieu bi-cationique dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  séparément, pour le mélange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ , le nickel s'intercale, pour  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  et pour  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  le cadmium s'intercale. Lorsque ces trois cations sont mélangés, les résultats de mes travaux montrent que pour les deux phases d'accueil, seul le cadmium est électrochimiquement intercalé. De plus, S. Seghir [Segh. 2009] a procédé à la séparation des cations du mélange tri-cationique avec le dispositif JET en mode séquentiel à l'aide des phases sélénée et soufrée. Par cette étude inédite, nous voulons déterminer de façon précise à l'aide des moyens de l'ESRF quel(s) cation(s) s'intercale(nt), comment et quelles phases se forment au cours de l'intercalation électrochimique.

Electrolyte	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>
Mono-cationique	Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
Bi-cationique	Cd <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup>
Tri-cationique	Ni <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup>

Tableau VI-1 : électrolytes étudiés au cours de l'intercalation suivie *in situ* par DRX sur ID22@ESRF pour chaque phase de Chevrel

#### iv. Mesures électrochimiques et acquisition par diffraction des rayons X

Les électrodes de travail ont été réalisées au laboratoire à Metz et testées électrochimiquement par voltammétrie cyclique afin de contrôler leurs réponses et de déterminer la présence éventuelle de tout défaut de contact électrique entre le support de l'électrode de travail et les cristallites, avant des études ultérieures.

L'intercalation réalisée *in situ* par DRX à l'ESRF a été faite par chronopotentiométrie.

## 2. Résultats

### i. Expériences *in situ* par DRX sur ID22@ESRF

Dans les conditions des expériences *in situ* par DRX sur ID22@ESRF décrites précédemment, nous allons présenter et discuter les résultats suite à l'intercalation et à la désintercalation *in situ* par DRX dans les phases Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>.

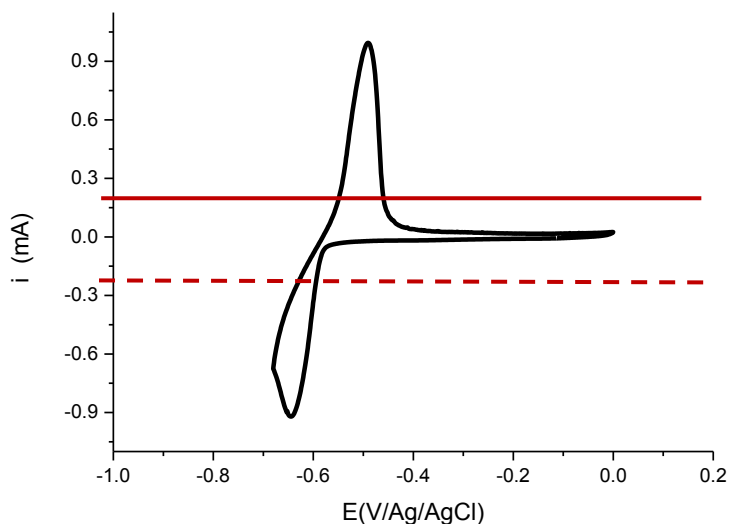
Pour procéder à l'exploitation des données obtenues à l'ESRF, nous allons mettre en commun l'électrochimie et l'évolution des pics caractéristiques de diffraction (sous forme d'intensité intégrée de certains pics) des phases présentes dans l'échantillon durant le temps de réaction. Ainsi, les pics de Bragg (2 1 1) et (3 -1 1) pour Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>, (2 1 1) et (3 -1 1) pour Cd<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>, (2 1 1) et (3 -1 1) pour Cd<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>, (1 0 1) pour Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, (3 -2 2) et (2 -3 2) pour Cd<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et (1 0 1) pour Cd<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> représentant les signaux de diffraction les plus intenses de chaque phase formant l'échantillon ont été intégrés à l'aide d'un code défini dans le logiciel Python. Nous avons confirmé que les paramètres de maille de chaque phase sont quasi constants, ce qui a permis de fixer une plage angulaire en 2θ pour chacune des phases. L'intégration s'est faite sur des diagrammes d'une durée totale de 16,5 minutes correspondant à la moyenne de trois diagrammes individuels de 5,5 minutes chacun. Le bruit de fond a été géré par une interpolation linéaire, l'intégration s'est faite à partir de l'intensité mesurée ( $y_{obs}$ ) en absence

de modélisation du pic par une fonction de profil. Le résultat obtenu est l'évolution de l'intensité des pics de Bragg précisés ci-dessus pour chaque phase au cours de la réaction électrochimique se produit.

a. Electrolytes mono-cationiques

1) Système  $\text{Cd}^{2+}$  -  $\text{Mo}_6\text{S}_8$

Nous avons procédé à l'intercalation et à la désintercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  par chronopotentiométrie à  $-0,2$  mA et  $0,2$  mA respectivement. Ce courant a été déterminé à partir de la voltammétrie cyclique mesurée à l'IJL et correspond au 1/5 de l'intensité du pic observé en voltammétrie cyclique. Ces courants sont représentés Figure VI-II, en pointillés rouges pour l'intercalation, par une ligne continue rouge pour la désintercalation. Cette voltammétrie cyclique est typique de ce qui est obtenu sur les électrodes de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  dans ces conditions électrochimiques.



*Figure VI-II : voltammétrie cyclique typique (mesurée à l'IJL) correspondant à l'intercalation / désintercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  (solution à 0.1 M) dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  avec une vitesse de balayage de 0,1 mV/s à  $T_{amb}$*

Dans la Figure VI-III nous avons fait le lien entre les expériences réalisées *in situ* par DRX en électrochimie (partie d) et l'évolution de l'intensité intégrée des pics de Bragg (1 0 1) pour la phase binaire  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  représentée en vert foncé (partie c), les pics (3 -2 2) et (2 -3 2) de la phase ternaire pauvre représentée en magenta (partie b) et les pics (101) de la phase ternaire riche représentée en orange (partie a). Les lignes verticales en pointillés représentent la fin/début d'intercalation/désintercalation de manière à faciliter le repérage pour le lecteur. Cette mise en forme sera respectée tout au long de ce chapitre.

Avant de passer à la détermination de l'évolution des intensités intégrées des pics de Bragg pour  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  au cours de l'électrochimie, nous avons indexé les diagrammes de DRX obtenus lors des expériences *in situ* par DRX. Cela dans le but de déterminer le nombre de phases présentes ainsi que leur composition. Le premier cas concernant l'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  est traité en détail ci-dessous, les autres cas ont été traités de façon similaire.

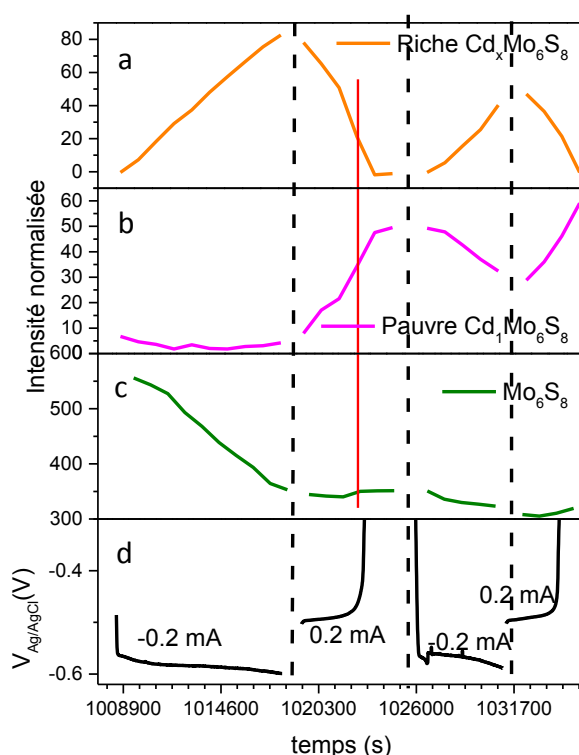


Figure VI-III : évolution des phases détectées par DRX au cours de l'intercalation/désintercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  par rapport a) au pic (101) de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  b) au pic (3-22) de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  c) au pic (101) de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  en lien avec d) l'électrochimie réalisée par chronopotentiométrie

Dans la Figure VI-IV, nous avons regroupé les diagrammes de DRX obtenus au cours de l'intercalation par chronopotentiométrie à -0,2 mA de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Le tracé rouge correspond à l'état initial, le vert à l'état intermédiaire et le bleu à l'état final en rapport avec la mesure électrochimique (le même code couleur sera utilisé pour la représentation des diagrammes de DRX dans toute cette partie). Nous remarquons la présence de trois pics dans

la fenêtre angulaire allant de  $2\theta = 3,00^\circ$  à  $3,20^\circ$ . Le zoom a été fait dans cette partie où se trouvent les pics les plus intenses des phases qui nous intéressent (pic (101), (101) et (101)). D'après Chevrel *et al.* [Chev. 1974] le pic le plus intense de la phase  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  se situe à  $2\theta = 13,7^\circ$  à  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  [Chev. 1974] correspondant ici au pic à  $2\theta = 3,16^\circ$  à  $\lambda = 0,3542 \text{ \AA}$ . La phase  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  a été référencée par Umarji *et al.* [Umarji 1980] et par Levi *et al.* [Levi 2009] où le pic de diffraction (101) (maille hexagonale) représentant le signal le plus intense du diagramme se situe à  $2\theta = 13,6^\circ$  à  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  soit à  $2\theta = 3,12^\circ$  à  $\lambda = 0,3542 \text{ \AA}$ . La structure de la phase  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  n'est pas référencée dans la littérature. Nous l'avons déterminée au cours de cette thèse par un affinement de Rietveld, nous la présenterons en détail plus loin dans cette partie. A partir de cet affinement structural, nous pouvons affirmer avec certitude que le pic à  $2\theta = 3,06^\circ$  à  $\lambda = 0,3542 \text{ \AA}$  correspond à la phase soufrée ternaire dite « riche en cadmium », de type  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Nous pouvons donc dire que l'échantillon est constitué de trois phases, une phase binaire et deux phases ternaires au cadmium. A partir de ces données de DRX nous avons déterminé qualitativement l'évolution de la proportion des différentes phases au cours de l'intercalation.

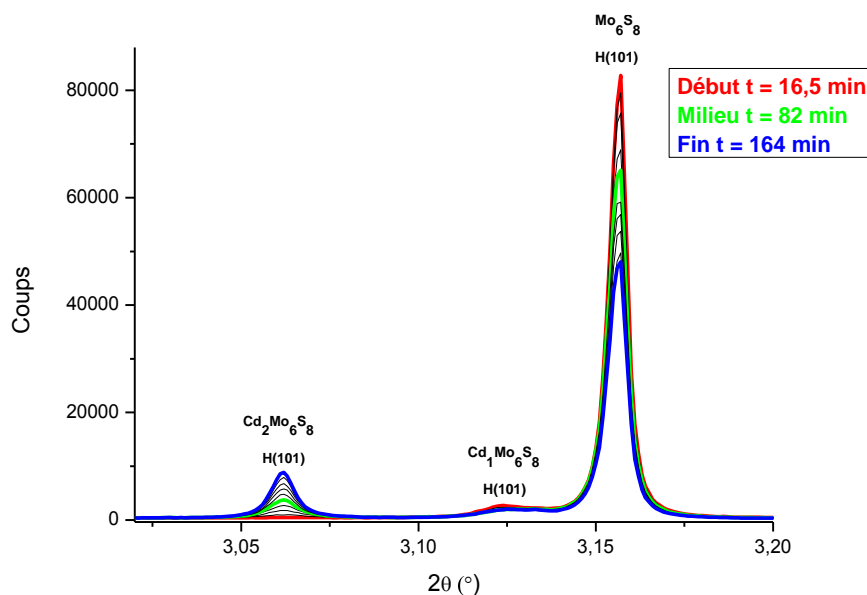


Figure VI-IV : superposition de diagrammes de DRX enregistrés sur ID22 au cours de l'intercalation par chronopotentiométrie à  $-0,2 \text{ mA}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à  $T_{\text{amb}}$ . Zoom sur les pics H(101)  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , H(101) de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  et H(101) de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$



La Figure VI-V illustre à quel stade au cours de l'électrochimie les diagrammes de DRX en couleur de la Figure VI-IV ont été enregistrés. Le diagramme de DRX en rouge correspondant à l'état initial a été réalisé au moment indiqué en rouge sur la Figure VI-V. La même logique a été respectée pour les deux autres diagrammes en vert et en bleu.

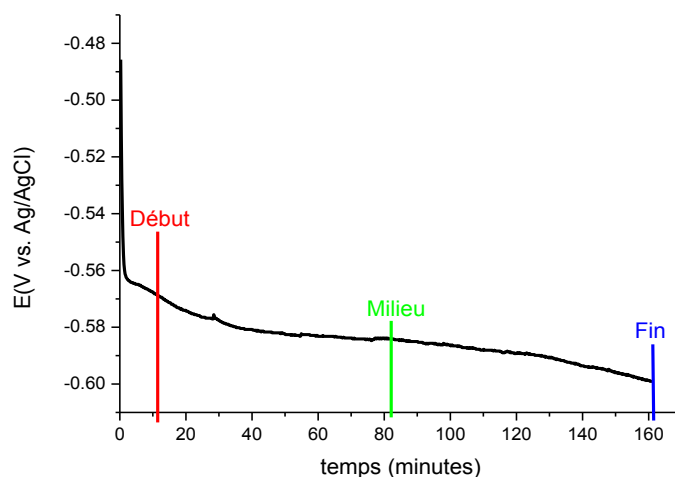
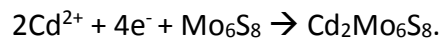


Figure VI-V : chronopotentiométrie à -0,2 mA d'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans l'électrolyte dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à  $T_{\text{amb}}$  mesurée sur ID22

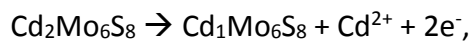
Reportons-nous à présent à la Figure VI-III qui compile les résultats de l'étude.

Commençons par étudier la première intercalation à -0,2 mA. L'électrochimie présente un plateau à -0,580 V vs. Ag/AgCl (Figure VI-III d), ce potentiel est proche de la valeur de potentiel du pic d'intercalation de la voltammétrie (Figure VI-II), auquel l'intensité du pic est maximale. La voltammétrie Figure VI-II a été réalisée en laboratoire sur une électrode de carbone vitreux, elle est représentative de ce qui est obtenu dans ces conditions. Pour les mesures *in situ* par DRX, les voltammétries cycliques correspondant aux électrodes étudiées ont été faites à grande vitesse de balayage entre 1 et 5 mV/s, à partir de ces cycles nous nous sommes assurés que les électrodes présentaient le signal électrochimique attendu (valeur de l'OCP inférieure à 0,300 V vs. Ag/AgCl, peu de résistance électrique, présence de signaux électrochimiques) traduisant leur bon fonctionnement. Nous remarquons sur la Figure VI-III c que l'intensité du pic de diffraction correspondant à la phase binaire décroît au cours de l'intercalation. En parallèle l'intensité de la phase dite « pauvre » (la moins riche en cadmium,  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$ ) évolue en moyenne très peu (Figure VI-III b) alors que la proportion de la phase « riche » ( $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ )

augmente fortement (Figure VI-III a). Cela montre qu'au cours de l'intercalation, le cadmium s'intercale dans la phase binaire provoquant une diminution de cette dernière dans la composition de l'échantillon pour former la phase ternaire riche d'après le mécanisme réactionnel suivant :



En ce qui concerne la désintercalation à 0.2 mA de la Figure VI-III, la chronopotentiométrie (Figure IV-5 d) présente un plateau à -0,500 V vs. Ag/AgCl correspondant au potentiel de désintercalation observé Figure VI-II. L'intensité correspondant à l'intégration des pics de Bragg montre qu'au cours de la désintercalation, la phase ternaire pauvre est obtenue par désintercalation de la phase riche. La proportion de phase binaire augmente légèrement en milieu de désintercalation à 1 022 160 secondes (ligne rouge) et semble être obtenue également par désintercalation de la phase ternaire riche puisque l'intensité de la ternaire pauvre ne diminue pas. Notons par ailleurs la présence de la phase binaire et du ternaire pauvre et l'absence de phase ternaire riche en fin de désintercalation. Les réactions observées au cours de la désintercalation sont :



puis (à partir de 1 022 160 secondes représenté par le ligne rouge)



L'intercalation et la désintercalation du cadmium dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  ont été répétées sur la même électrode et avec la même valeur du courant, il en ressort qu'au cours de la seconde intercalation la phase ternaire riche est obtenue minoritairement à partir de la phase binaire de départ (présente en faible proportion résultant des voltammétries cycliques *ex situ* par DRX du contrôle de l'électrode) et majoritairement à partir de la phase ternaire pauvre. Puis en désintercalation, la phase ternaire pauvre est obtenue par désintercalation de cadmium de la phase ternaire riche. La désintercalation n'est pas totale, en témoigne la présence de phase ternaire pauvre en fin de désintercalation. La contribution de la phase binaire dans l'intercalation intervient essentiellement au cours de la première intercalation, par la suite nous constatons que l'intensité de son pic de diffraction n'évolue pas de manière significative. - 0,2 mA semble être un courant trop important pour l'électrode de travail si on s'appuie sur

l'observation de la première intercalation. En effet nous nous attendions à deux scénarios, soit former la phase pauvre à partir de la phase binaire puis la phase riche par intercalation de la phase pauvre, soit obtenir  $Cd_1Mo_6S_8$  et  $Cd_2Mo_6S_8$  simultanément par intercalation dans  $Mo_6S_8$ , alors que nous obtenons directement la phase riche  $Cd_2Mo_6S_8$ .

Le Tableau VI-II regroupe les valeurs des quantités de coulomb utilisées pour réaliser l'intercalation/désintercalation de  $Cd^{2+}$  dans  $Mo_6S_8$ . L'électrode de travail présente une masse en phase de Chevrel égale à 10 mg, pour laquelle il faut appliquer une charge de 2 C pour obtenir un composé ternaire  $Cd_1Mo_6S_8$  et une charge deux fois supérieure pour un composé ternaire  $Cd_2Mo_6S_8$  à partir de la phase binaire. Nous remarquons toutefois à partir du Tableau VI-II, qu'au cours de la première chronopotentiométrie 2 C ont été comptabilisés soit la quantité nécessaire pour former  $Cd_1Mo_6S_8$ . En fin de deuxième intercalation nous comptabilisons 2,2 C correspondant à une charge permettant de former une petite fraction de  $Cd_2Mo_6S_8$ , notons aussi qu'en fin de deuxième désintercalation 0,7 C des 2,2 C en intercalation ont été désintercalés. Nous constatons la présence de la phase ternaire pauvre en fin de désintercalation. Nous n'observons pas de réversibilité physique entre l'intercalation et la désintercalation car la quantité de coulombs utilisée pour intercaler est supérieure à celle mise en œuvre pour désintercaler.

	Int 1	Desint 1	Int 2	Desint 2
Courant mA	-0,2 mA	0,2 mA	-0,2 mA	0,2 mA
Q (C)	2	0,8	1	0,7

Tableau VI-II : quantités de coulomb utilisées pour l'intercalation/désintercalation de  $Cd^{2+}$  dans  $Mo_6S_8$

## 2) Système $Cd^{2+}$ - $Mo_6Se_8$

Cette expérience se base sur le même principe que celle décrite précédemment mais cette fois-ci il s'agit de l'intercalation de  $Cd^{2+}$  dans  $Mo_6Se_8$ .

Nous observons Figure VI-VI la voltammétrie cyclique typique (mesurée à l'IJL) du cadmium à 0,1 M aqueux dans la phase  $Mo_6Se_8$  réalisée à 0,01 mV/s à température ambiante. La courbe électrochimique présente deux signaux en réduction et deux signaux en oxydation. Les deux signaux en réduction, représentent les deux stades d'intercalation du cadmium dans la cavité 1 [Gock. 1987] pour former  $Cd_1Mo_6Se_8$  à -0,325 V vs. Ag/AgCl ( $E_{int1}$ ) et de la cavité 2 [Gock. 1987] pour former  $Cd_2Mo_6Se_8$  à -0,520 V vs. Ag/AgCl ( $E_{int2}$ ). Concernant les deux pics observés

en oxydation, ils sont attribués à la désintercalation du cadmium de la cavité 2 pour former  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $-0,420 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  ( $E_{\text{desint2}}$ ) et la formation de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $-0,260 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  ( $E_{\text{desint1}}$ ) suite à la désintercalation du cadmium de la phase ternaire pauvre.

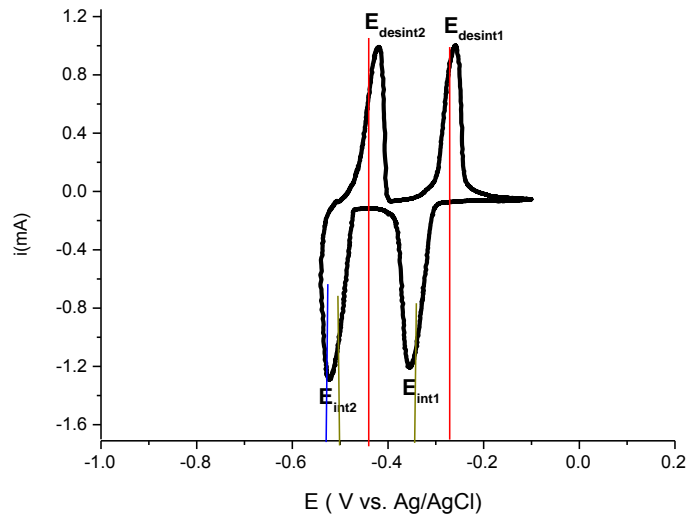


Figure VI-VI : voltammétrie cyclique de  $\text{Cd}^{2+}$  à  $0,1 \text{ M}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $0,01 \text{ mV/s}$  à  $T_{\text{amb}}$  mesurée à l'IJL

Comme pour l'exemple d'intercalation du cadmium dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , nous allons ici représenter et indexer les pics de diffraction obtenus au cours de l'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

La Figure VI-VII représente la superposition des diagrammes de DRX obtenus sur ID22 au cours de l'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $-0,15 \text{ mA}$ . Nous nous sommes intéressés à une fenêtre angulaire allant de  $2\theta = 2,90^\circ$  à  $3,10^\circ$  car dans cette zone sont représentés les pics de diffraction (101), les plus intenses des phases présentes. Nous observons trois pics distincts sur la Figure VI-VII chacun représentant une phase. D'après Bars *et al.* [Bars 1973] qui ont indexé la phase  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  par DRX, le pic à  $2\theta = 3,03^\circ$  à  $\lambda = 0,3542 \text{ \AA}$  soit  $2\theta = 13,13^\circ$  à  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  correspond au pic (101) de la phase  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Nous observons également un pic de diffraction à  $2\theta = 3^\circ$  à  $\lambda = 0,3542 \text{ \AA}$  correspondant d'après Levi *et al.* [Levi 2009] au pic de Bragg (101) de la phase  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Le signal à  $2\theta = 3,05^\circ$  à  $\lambda = 0,3542 \text{ \AA}$  correspond au pic de Bragg (101) de la phase  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Notons que la structure précise de la phase  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  n'est pas connue dans la littérature au début de ce travail. Nous avons déterminé cette structure par affinement de Rietveld qui sera présentée dans la dernière partie de ce chapitre. Notons la présence d'un pic de  $\text{MoSe}_2$  à  $2\theta = 3,07^\circ$ , ce composé n'intervient pas dans la réaction électrochimique. Sa proportion reste constante au cours de l'expérience.

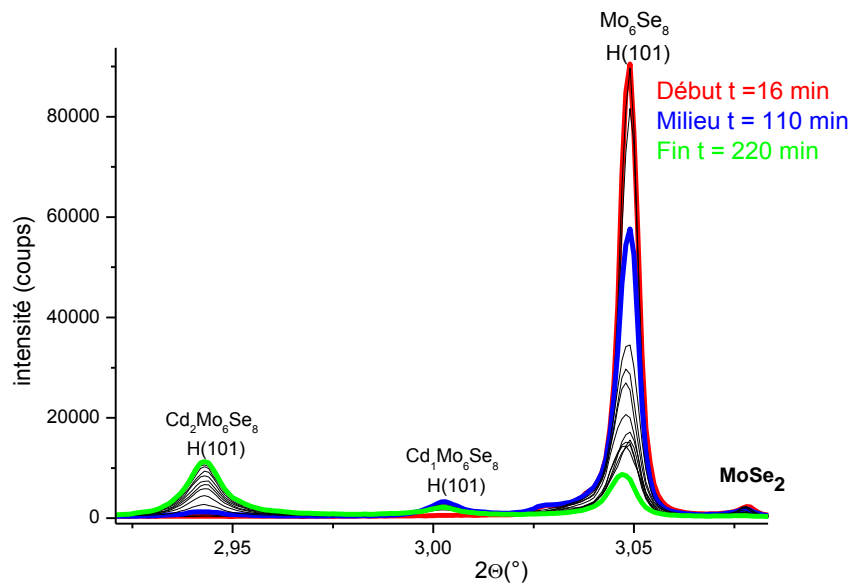


Figure VI-VII : superposition de diagrammes de DRX enregistrées sur ID22 au cours de l'intercalation par chronopotentiométrie à  $-0,15$  mA de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $T_{\text{amb}}$ . Zoom sur les pics H(101) de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , H(101) de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  et H(101) de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$

La Figure VI-VIII représente la chronopotentiométrie d'intercalation du cadmium dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $-0,15$  mA. Les lignes en rouge, bleu et vert correspondent aux diagrammes de DRX enregistrés sur ID22 en début, milieu et fin de l'électrochimie. La comparaison des diagrammes de DRX et du signal électrochimique va permettre de déterminer la prédominance des phases au cours du processus.

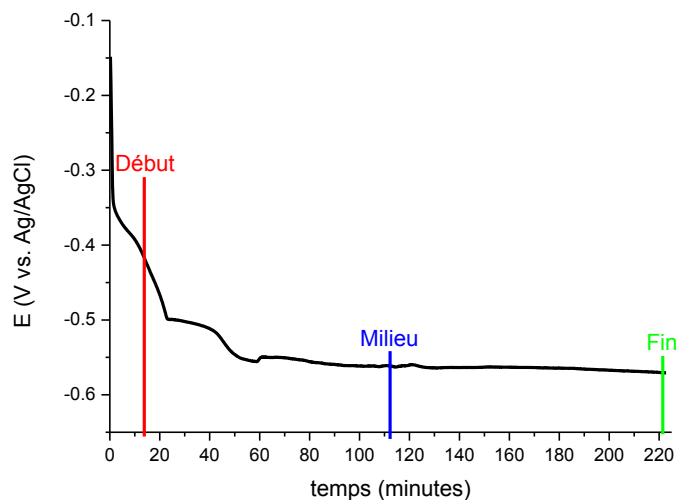
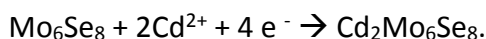


Figure VI-VIII : chronopotentiométrie à  $-0,15$  mA d'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  mesurée sur ID22

L'évolution de l'intensité des pics de diffraction reliée à l'électrochimie est représentée en Figure VI-IX. Pour étudier l'influence du courant sur les réactions ainsi que les transformations se produisant au cours des réactions d'intercalation/désintercalation, nous avons réalisé sur une même électrode de travail une intercalation suivie d'une désintercalation à -0,15/0,15 mA puis une autre intercalation à -0,075 mA. Nous n'observons pas les mêmes phénomènes résultant de la différence de courant fixé pour réaliser l'intercalation, les valeurs de courant imposé modifiant la cinétique de réaction de l'électrode de travail. De plus, la composition de l'électrode n'est pas exactement la même entre les deux états initiaux. Avant la première intercalation seule la phase binaire constitue l'électrode de travail alors qu'avant la deuxième intercalation, une fraction de ternaire pauvre et de phase binaire constituent l'électrode de travail. En effet au cours de la première intercalation à -0,15 mA la phase ternaire riche est obtenue par intercalation de la phase binaire, comme le montre l'augmentation de l'intensité des pics de Bragg, électrochimiquement cette réaction est représentée par un plateau à -0,550 V vs. Ag/AgCl (en bleu Figure VI-VI) en fonction du temps suivant la réaction:



Pour la désintercalation nous observons deux plateaux en chronopotentiométrie à -0,463 V et -0,281 V vs. Ag/AgCl (en rouge Figure VI-VI). Le premier plateau à -0,463 V vs. Ag/AgCl correspond à la désintercalation de la phase riche pour former la phase pauvre, comme l'indique l'évolution de l'intensité des pics de diffraction (figure IV-9 a et b).



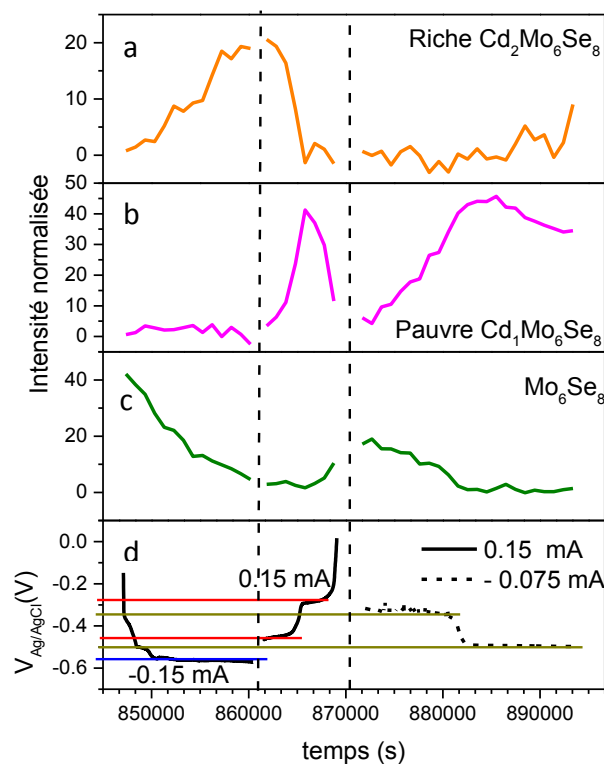
Cela correspond à l'évolution des pics de DRX et le potentiel se situe dans la gamme de valeurs du pic de désintercalation de la Figure VI-VI attribué à la désintercalation d'un cadmium de la phase riche.

Le deuxième signal à -0,281 V vs Ag/AgCl correspond à la désintercalation du cadmium de la phase pauvre pour former la phase binaire de départ :



Lors de la deuxième intercalation à -0,075 mA, deux plateaux sont observés à -0,331 V et -0,500 V vs. Ag/AgCl correspondant aux deux stades d'intercalation du cadmium dans la phase sélénée (en vert foncé Figure VI-VI). En comparant l'intercalation réalisée à -0,15 mA et celle

à -0,075 mA nous remarquons que lorsque l'intercalation se fait à -0,075 mA, deux plateaux sont observés par chronopotentiométrie, contrairement à ce qui a été observé lors de la première intercalation à plus fort courant. Le premier plateau correspond à la formation de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  par intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans la phase binaire de départ  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , puis l'apparition de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à partir de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  se produit au deuxième plateau de potentiel, au regard de l'évolution des courbes de la Figure VI-IX en fin d'expérience. Ce comportement observé pour deux courants d'intercalation différents suggère un effet cinétique. En DRX nous observons que la proportion de phase binaire diminue de façon continue au cours de l'intercalation pour former dans un premier temps une petite fraction de ternaire pauvre. Puis dans un deuxième temps la proportion de ternaire pauvre n'évolue plus, le ternaire riche se forme alors.



*Figure VI-IX : évolution des phases détectées par DRX au cours de l'intercalation/désintercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  par rapport a) au pic (211) de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  b) au pic (211) de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  c) au pic (211) de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  en lien avec d) l'électrochimie réalisée par chronopotentiométrie*

Le Tableau VI-III, indique la charge mise en jeu au cours de l'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . L'électrode de travail utilisée pour cette partie présente une masse de phase de Chevrel de

22,1 mg, à partir de cette masse nous déduisons que la quantité de charges nécessaire pour synthétiser  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  est de 3,18 C et de 6,36 C pour  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Nous remarquons que l'intercalation n'est pas réversible si on tient compte des quantités de coulombs utilisés en intercalation et en désintercalation. En effet, la quantité de cations consommée en désintercalation est inférieure à celle comptabilisée au cours de l'intercalation, conduisant à la présence d'une phase ternaire en fin de désintercalation. En raisonnant en quantité de coulombs totale obtenue à la fin de la manipulation, nous obtenons une charge égale à 3,1 C soit la quantité nécessaire pour former  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , or nous obtenons un échantillon constitué de ternaire riche et pauvre. Cela suppose que l'intercalation ne se fait pas sur la totalité de la masse composant l'électrode de travail. Si tel était le cas nous ne devrions obtenir que le ternaire pauvre en fin d'intercalation 2.

	Int 1	Désint 1	Int 2
Courant mA	-0,15	0,15	-0,075
Q (C)	2,1	0,8	1,7

*Tableau VI-III : quantités de coulomb utilisées pour l'intercalation/désintercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$*



## b. Electrolytes bi-cationique

### 1) Système $\text{Cd}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ $\text{Mo}_6\text{S}_8$

Le suivi *in situ* par DRX de l'intercalation et de la désintercalation dans la phase  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  par chronopotentiométrie à  $\pm 0,2$  mA à partir d'un électrolyte bi-cationique aqueux équimolaire  $\text{Cd}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  est présenté Figure VI-X. Dans les chapitres IV et V, nous avons observé qu'avec ce mélange, seul le cadmium s'intercale.

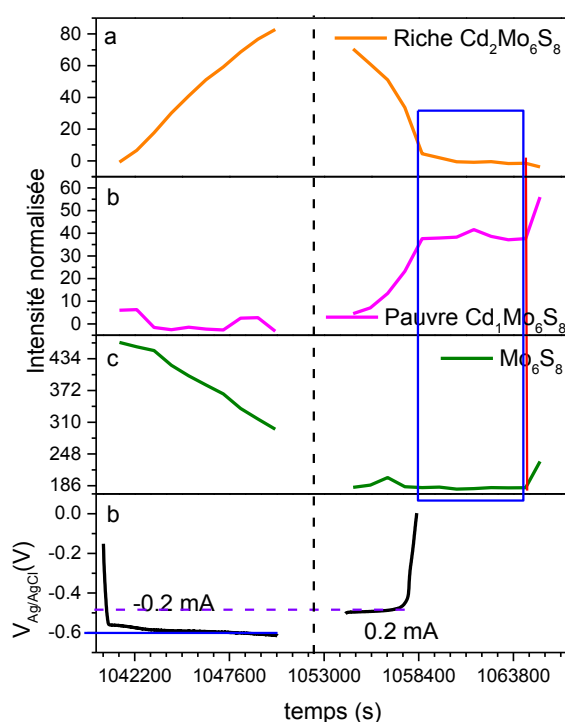


Figure VI-X : évolution des phases détectées par DRX au cours de l'intercalation/désintercalation de  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  par rapport au pic a) (101) de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  b) (3-22) de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  c) (101) de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  en lien avec d) l'électrochimie réalisée par chronopotentiométrie

Cette affirmation a pu être faite en comparant les voltammétries cycliques des cations pris isolément au tracé de la Figure VI-XI qui représente la voltammétrie cyclique enregistrée avec un électrolyte du mélange bi-cationique équimolaire  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ , avec une électrode de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et une vitesse de balayage de 1 mV/s. Nous allons maintenant nous appuyer sur les diagrammes de DRX obtenus au cours de la mesure sur ID22.

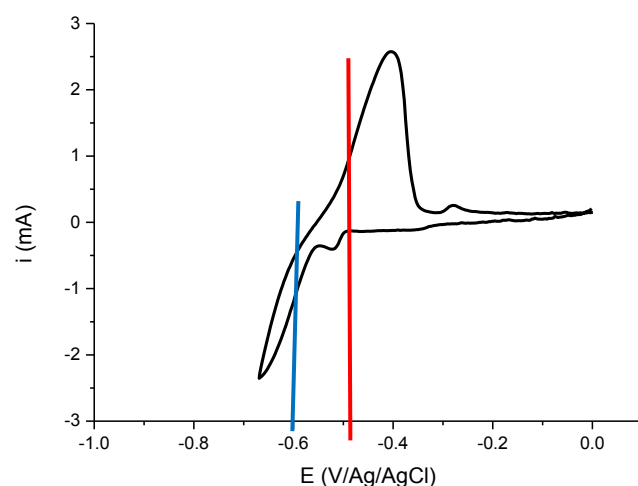


Figure VI-XI : voltammétrie cyclique de  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  à 1 mV/s mesurée à l'IJL.

La Figure VI-XII regroupe les diagrammes de DRX obtenus *in situ* au cours de l'intercalation par chronopotentiométrie à -0,2 mA réalisée avec  $\text{Cd}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  à 0,1 M aqueux dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Nous constatons la présence des trois pics de diffraction correspondant d'une part à la phase binaire  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , d'autre part aux phases ternaires à base de cadmium. Alors que dans le mélange étudié le cadmium et le cobalt sont présents en solution à la même concentration, seul le cadmium s'intercale. En effet nous pouvons dire cela car en solution mono-cationique nous n'avons pas observé l'intercalation du cobalt. De plus le diagramme de DRX théorique du composé ternaire au cobalt (PDC 00-00042) provenant de la base de données EVA, présente un pic (101) intense à  $2\theta = 13,76^\circ$  à  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  soit  $2\theta = 3,15^\circ$  à  $\lambda = 0,3542 \text{ \AA}$ . Si le cobalt s'était intercalé nous observerions ce pic à  $2\theta = 3,15^\circ$  or dans cette fenêtre angulaire seul le pic de diffraction de la phase binaire est présent. Notons par ailleurs que les positions des pics de diffraction des phases obtenues suite à l'intercalation dans des électrolytes mono-cationiques et multi-cationiques sont identiques. Cela confirme que le cobalt ne s'intercale pas et ne modifie pas le processus d'intercalation/désintercalation lié au cadmium, les paramètres de maille des phases au cadmium formées étant identiques avec ou sans cobalt dans la solution. La présence des pics de diffraction des phases ternaires au cadmium ne masque pas d'éventuels pics de phases ternaires à base de cobalt grâce à l'excellente résolution angulaire. Notons également l'absence d'impuretés telle que  $\text{MoS}_2$ .

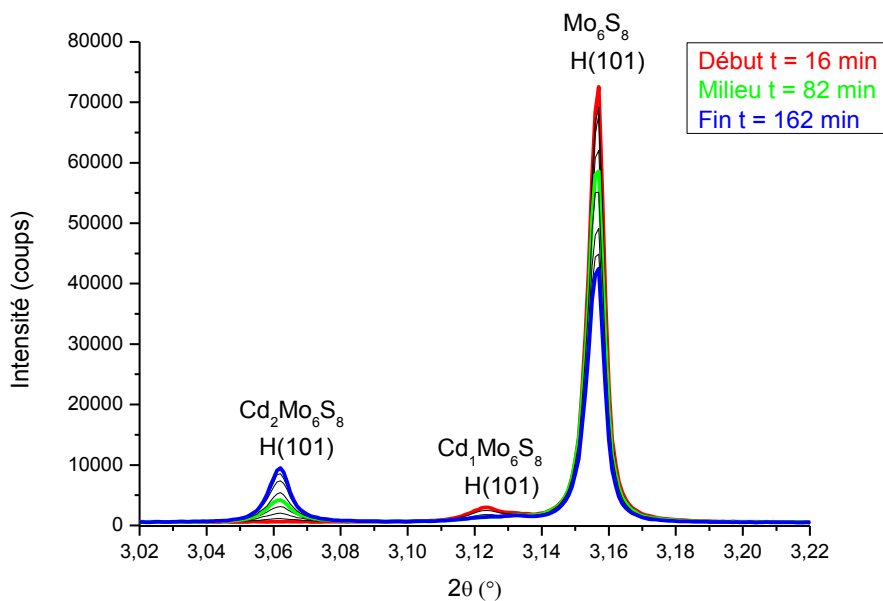


Figure VI-XII : superposition de diagrammes de DRX enregistrés sur ID22 au cours de l'intercalation par chronopotentiométrie à -0,2 mA de Cd<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. Zoom sur le pic H(101) de Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, H(101) de Cd<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et H(101) de Cd<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

La Figure VI-XIII représente la courbe de chronopotentiométrie réalisée à -0,2 mA pour l'étude de l'intercalation de Cd<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. Les lignes de couleur correspondent aux moments auxquels les diagrammes DRX ont été réalisés.

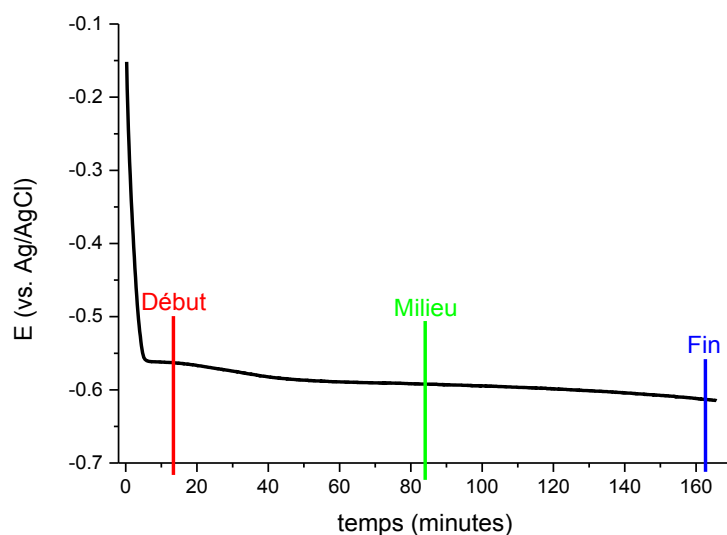


Figure VI-XIII : chronopotentiométrie à -0.2 mA d'intercalation de Cd<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> mesurée sur ID22

Nous pouvons voir Figure VI-X qu'au cours de l'intercalation à -0,2 mA, la chronopotentiométrie présente un plateau à -0,600 V vs. Ag/AgCl (en bleu), ce potentiel est

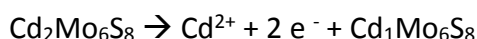
attribué au signal d'intercalation du cadmium dans la phase binaire (chapitre IV). La proportion de phase binaire diminue pour former par intercalation la phase ternaire riche (Figure VI-X a et c).

La réaction se produisant est alors :

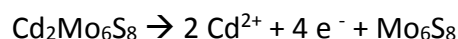


La proportion de phase ternaire pauvre n'évolue pas au cours de l'intercalation (comme expliqué précédemment  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  provient des cycles de contrôle préalables réalisées au laboratoire). La présence de la phase  $\text{Cd}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  (avec  $1 < x < 2$ ) montre bien qu'il existe un effet de piégeage (« trapping ») mis en évidence par Levi *et al.* [Levi 2009] et conduisant à la formation de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

La désintercalation a également été faite à 0,2 mA et présente un plateau à -0,495 V vs. Ag/AgCl (représenté par la ligne rouge sur la Figure VI-X) correspondant au signal de désintercalation du cadmium de la phase ternaire. Au cours de cette désintercalation, la phase riche se désintercale pour former essentiellement la phase ternaire pauvre (figure IV-13 a et b) et la phase binaire. Entre 1 058 400 et 1 064 300 secondes un plateau est visible dans les intensités (des phases  $\text{Cd}_2$  et  $\text{Cd}_1$  quasi constantes) avant la fin de la transformation. Pendant ce temps, aucune transformation ne se produit dans les phases. En fin de désintercalation, nous observons une augmentation de la proportion des phases binaire et ternaire pauvre, en parallèle l'intensité du ternaire riche diminue légèrement. Ces deux phénomènes se produisent suivant les réactions :



puis (à partir de 1 064 500 secondes représenté par la ligne rouge)



Le Tableau VI-IV montre que la réaction d'intercalation/désintercalation n'est pas réversible, deux fois plus de coulombs sont mis en jeu pendant l'intercalation, en comparaison avec la désintercalation. L'électrode présente une masse de 12,6 mg en phase de Chevrel, pour laquelle il faut 2,9 C pour intercaler un cation dans la maille, 5,8 C pour intercaler deux cations. D'après les tracés électrochimiques de la Figure VI-X et les valeurs du Tableau VI-IV, nous avons utilisé une charge inférieure à celle nécessaire pour intercaler un cation dans la totalité

de la masse de phase de Chevrel disponible, cela suppose que l'intercalation ne se fait pas sur la totalité de la masse constituant l'électrode. L'explication pourrait venir du fait que l'intercalation se fait essentiellement à la surface de l'électrode de travail.

	Int 1	Désint 1
Courant mA	-0,2	0,2
Q (C)	2	0,9

Tableau VI-IV : quantités de coulombs utilisées pour l'intercalation/désintercalation de  $Cd^{2+}/Co^{2+}$  dans  $Mo_6S_8$

Nous allons maintenant comparer les résultats suite à l'intercalation *in situ* par DRX de  $Cd^{2+}$  et de  $Cd^{2+}/Co^{2+}$  dans  $Mo_6S_8$  afin de déterminer si la présence de cobalt affecte le processus. Dans les deux exemples l'intercalation/désintercalation a été réalisée à  $-/+ 0,2$  mA et il en ressort que les mêmes phénomènes sont observés dans les deux cas de figure, soit la présence d'un plateau défini en intercalation traduisant une transformation en mode bi-phasique entre la phase binaire et la phase ternaire riche. A propos de la désintercalation, un plateau de potentiel est également observé au cours duquel la phase ternaire pauvre est obtenue par désintercalation de la phase ternaire riche. Nous pouvons conclure sur cette partie que la présence de cobalt en solution n'interfère pas dans le processus électrochimique d'intercalation/désintercalation du cadmium.

## 2) Système $Cd^{2+}/Ni^{2+}$ $Mo_6Se_8$

L'électrochimie d'intercalation de  $Cd^{2+}/Ni^{2+}$  dans  $Mo_6Se_8$  a également fait l'objet d'une étude *in situ* par DRX à l'ESRF. D'après l'allure de la voltammétrie cyclique de la Figure VI-XIV, nous pouvons supposer que, dans la phase de Chevrel séléninée, seul le cadmium s'intercale parmi le mélange bi-cationique car les potentiels des pics d'intercalation/désintercalation sont proches de ceux caractéristiques du cadmium mono-cationique.

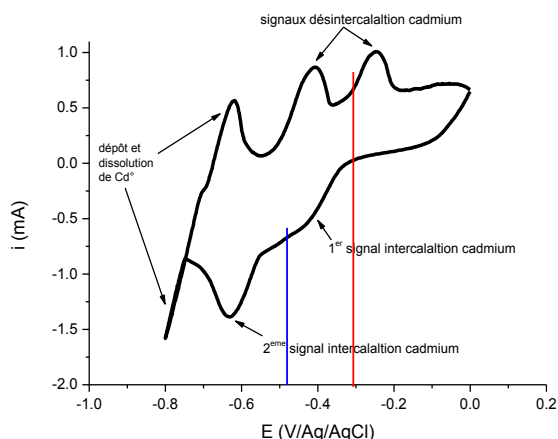


Figure VI-XIV : voltammétrie cyclique de  $Ni^{2+}/Cd^{2+}$  dans  $Mo_6Se_8$  à 1 mV/s mesurée à l'IJL

Afin de nous assurer de la composition des phases, nous allons nous reporter à la superposition des diagrammes de DRX de la Figure VI-XV. Nous observons la présence du pic correspondant à la phase binaire et à la phase ternaire pauvre en Cd et l'absence du pic de diffraction correspondant à la phase ternaire riche au Cd. Leurs intensités n'évoluent pas de manière significative en fonction du temps, cela peut provenir de la première tentative d'intercalation à -0,2 mA qui a pu saturer les lacunes en surface des grains. Cet échantillon présente une trace d'impureté ( $MoSe_2$ ) à  $2\theta = 3,08^\circ$  qui n'évolue pas au cours de l'électrochimie, la présence de cette impureté peut expliquer la sur-stœchiométrie en molybdène observée pour certaines électrodes analysées en EDS. Dans le cas d'une intercalation de nickel, nous devrions observer d'après le diagramme théorique de  $NiMo_6Se_8$  (PDC 00-00159) un pic de diffraction à  $2\theta = 3,06^\circ$  (101), or sur la Figure VI-XV, aucun signal n'est visible à cette valeur angulaire mettant en évidence que le nickel ne s'est pas intercalé. De plus le diagramme de DRX expérimental obtenu correspond à la somme des diagrammes des phases  $Mo_6Se_8$  et  $Cd_1Mo_6Se_8$ .

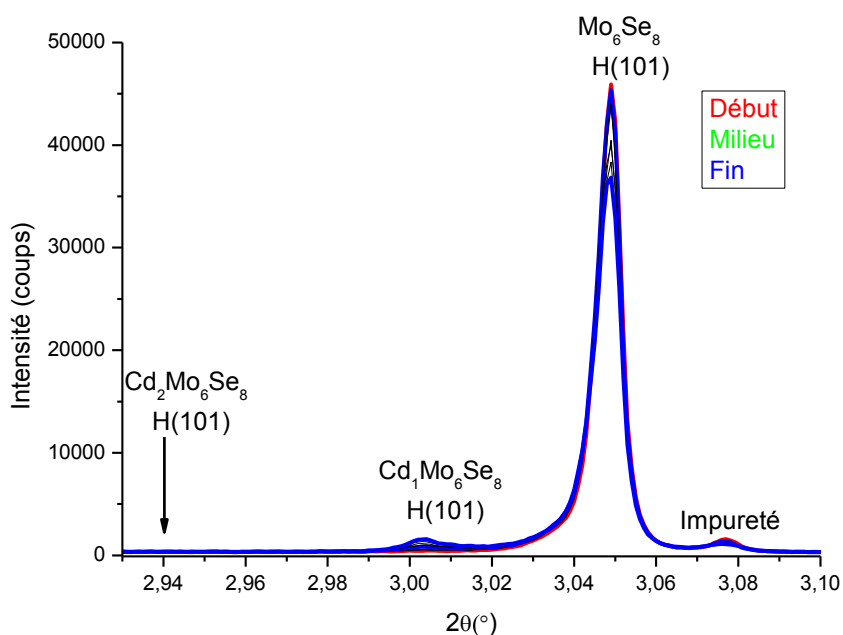


Figure VI-XV : superposition de diagrammes de DRX enregistrés sur ID22 au cours de l'intercalation par chronopotentiométrie à -0.2 mA de  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Zoom sur le pic H(101) de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , H(101) de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  et H(101) de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . La position de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à  $2\theta = 2,94^\circ$  : est indiquée par une flèche

L'évolution des diagrammes de diffraction, au travers de l'intensité des pics, au cours des mesures électrochimiques est résumée sur la Figure VI-XVI. L'intercalation ainsi que la désintercalation ont été réalisées par chronopotentiométrie. Un premier essai d'intercalation à -0,2 mA a été réalisé. On observe un plateau en potentiel très court en durée traduisant une intercalation trop rapide. Nous avons alors fixé le courant à -0,075 mA afin de procéder à une intercalation plus lente (sur le même échantillon déjà intercalé à -0.2 mA). Au cours de l'intercalation, le tracé de la chronopotentiométrie décroît entre -0,328 V et -0,489 V vs. Ag/AgCl traduisant une transformation en mode mono-phasique suivant la réaction :



pour se stabiliser à -0,489 V vs. Ag/AgCl. En se reportant à la Figure VI-XIV, ce potentiel (représenté en bleu) correspond au premier stade d'intercalation du cadmium dans la phase ternaire pauvre (un seul plateau est observé en intercalation). Dans le mélange bi-cationique équimolaire  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ , seul le cadmium s'intercale sur la base des mesures *ex situ* par DRX du chapitres III, IV et V. L'évolution des intensités récoltées à partir des diagrammes de DRX est quasiment constante et ne permet pas de déterminer l'évolution des phases étant donnée les

fluctuations observées sur des pics de trop faible intensité. Ceci est en contradiction avec l'électrochimie mesurée à l'IJL. L'incohérence peut provenir de la composition chimique de l'échantillon à l'état initial des mesures *in situ* et *ex situ* par DRX, car dans le cas des mesures *in situ* la composition de l'électrode de travail au cours du premier cycle contient une petite fraction de cation intercalé résultant des cycles *ex situ* d'essai.

Concernant la désintercalation de la Figure VI-XVI, la chronopotentiométrie présente un plateau à -0,303 V vs. Ag/AgCl (en rouge) qui se situe entre les deux potentiels de désintercalation de la phase riche et pauvre Figure VI-XVI. L'évolution de l'intensité des pics de DRX montre une augmentation de la proportion de phase binaire obtenue par désintercalation de la phase pauvre. Au cours de l'électrochimie la phase ternaire riche ne s'est pas formée. La désintercalation ne montre qu'un seul plateau de désintercalation à -0.300 V vs. Ag/AgCl (Figure VI-XVI en rouge) correspondant à la désintercalation du ternaire pauvre, en binaire. Dans le chapitre IV l'étude d'intercalation *ex situ* de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  avec la même composition d'électrode et électrolyte, montre également que seule la phase ternaire pauvre est obtenue après intercalation.

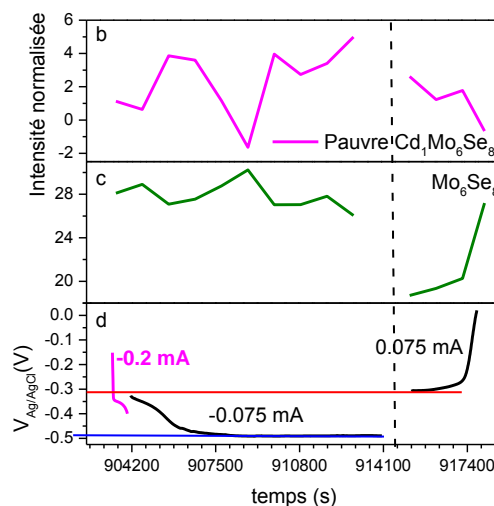


Figure VI-XVI : évolution des phases détectées par DRX au cours de l'intercalation/désintercalation de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  par rapport au pic b) (101) de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  c) (101) de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  en lien avec d) l'électrochimie réalisée par chronopotentiométrie



Le Tableau VI-V indique la quantité de coulombs mesurée à l'intercalation et à la désintercalation. L'électrode de travail présente une masse de 9 mg, induisant 1,4 C pour intercaler un cation et obtenir un composé ternaire. Les charges utilisées au cours des chronopotentiométries d'intercalation et de désintercalation sont faibles en comparaison à 1,4 C, ce qui peut expliquer l'allure des intensités intégrées pour les phases dans la Figure VI-XVI. La comparaison des intensités des pics de diffraction de la Figure VI-XVI, indique que l'échantillon présente une petite fraction de phase ternaire pauvre en comparaison à la phase binaire de départ. Cela explique la faible quantité de coulombs utilisée au cours de chronopotentiométrie et met en évidence que l'intercalation n'est pas totale. Nous remarquons par ailleurs que la réaction d'intercalation/désintercalation *in situ* par DRX n'est pas réversible.

L'étude *ex situ* par DRX avait montré à la fin de l'intercalation par chronopotentiométrie à -0,1 mA, un composé mono-phasique  $Cd_1Mo_6Se_8$ , intercalation caractérisée par un plateau en potentiel à -0,67 V vs. Ag/AgCl. Cette différence peut venir d'une part de la différence de potentiel d'intercalation entre ces deux expériences, -0,670 V vs. Ag/AgCl en *ex situ* contre -0,489 V vs. Ag/AgCl *in situ* et d'autre part du temps de réaction.

	Int 1	Int 1 bis	Désint 1
Courant mA	-0,2	-0,075	0,075
Q (C)	0,12	0,75	0,19

Tableau VI-V : quantités de coulombs utilisées pour l'intercalation/désintercalation de  $Cd^{2+}/Ni^{2+}$  dans  $Mo_6Se_8$

Comparons maintenant les résultats à l'issue de l'intercalation de  $Cd^{2+}$  et de  $Cd^{2+}/Ni^{2+}$  dans  $Mo_6Se_8$  afin de déterminer si la présence de nickel influe sur le mode d'intercalation du cadmium dans la phase. Dans le cas de l'intercalation dans l'électrolyte mono-cationique, nous avons observé la formation de deux composés ternaires au cadmium  $Cd_1Mo_6Se_8$  et  $Cd_2Mo_6Se_8$ . Concernant l'électrolyte bi-cationique l'intercalation n'a pas été optimale car peu de charges ont été mises en jeu en comparaison à la valeur théorique. De plus seule une petite fraction de  $Cd_1Mo_6Se_8$  a été formée suite à l'électrochimie en milieu bi-cationique. L'influence du nickel peut être mise en question vis-à-vis du cadmium dans ce mélange, mais lorsqu'on compare ce résultat au résultat *ex situ* par DRX bi-cationique, on constate que nous obtenons

un composé pauvre en cadmium. Nous pouvons dire que la présence de nickel réduit la réactivité de la matrice vis-à-vis du cadmium car en milieu  $\text{Cd}^{2+}$  nous observons deux composés ternaires au Cd, alors qu'en milieu  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ , seul le composé ternaire pauvre est formé (même observation dans le milieu  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  *ex situ* par DRX).

### c. Electrolytes tri-cationique

#### 1) Système $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ $\text{Mo}_6\text{S}_8$

Passons maintenant aux études *in situ* par DRX d'intercalation et désintercalation réalisées dans l'électrolyte tri-cationique  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans la phase soufrée.

Les résultats des mesures *in situ* par DRX sont regroupés Figure VI-XVII, mais avant de passer à leur discussion, identifions quel(s) cation(s) s'intercale(nt) dans la maille.

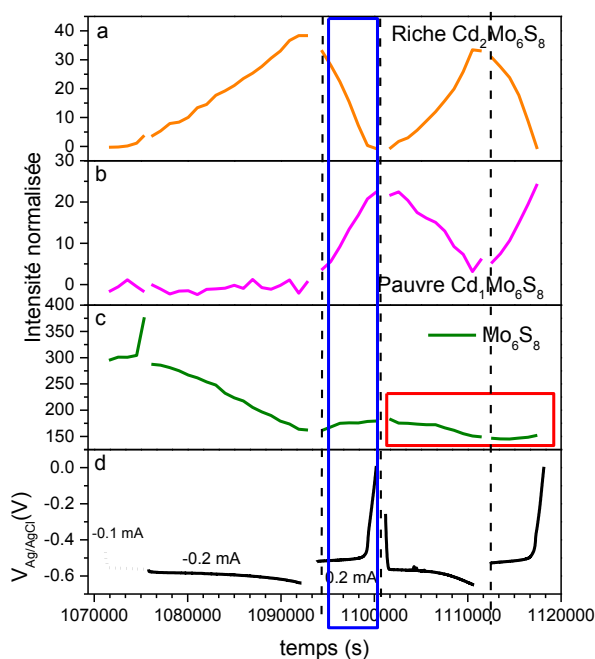
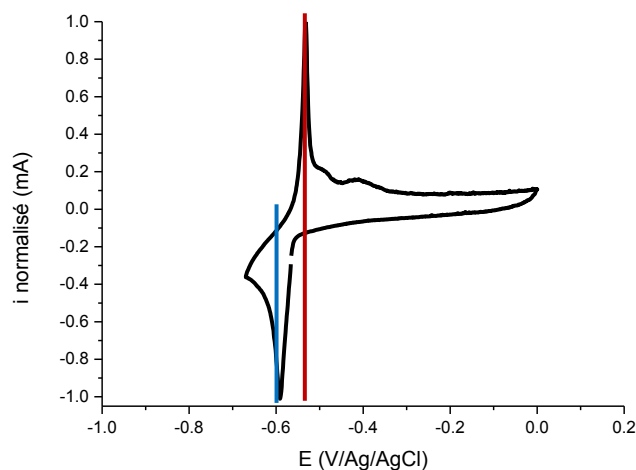


Figure VI-XVII : évolution des phases détectées par DRX au cours de l'intercalation/désintercalation de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  par rapport au pic a) (101)  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  b) (3-22)  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  c) (101)  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  en lien avec d) l'électrochimie réalisée par chronopotentiométrie

Pour cela nous pouvons observer Figure VI-XVIII que l'allure de la voltammétrie cyclique réalisée dans un électrolyte tri-cationique  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  présente un signal en intercalation et désintercalation respectivement à  $-0,600$  V vs. Ag/AgCl (en bleu) et  $-0,532$  V vs. Ag/AgCl (en rouge) correspondant au cadmium (chapitre V). Nous observons également deux signaux peu

intenses en désintercalation à -0,484 V et -0,409 V vs. Ag/AgCl attribués au cobalt et au nickel pouvant correspondre à de l'intercalation de ces deux éléments sous forme de traces. A ce stade là nous ne pouvons écarter une co-intercalation de cadmium, nickel et cobalt suite à la présence des signaux électrochimiques sur le tracé de la voltammétrie cyclique.



*Figure VI-XVIII : voltammétrie cyclique de Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> à 0,1 mV/s mesurée à l'IIL*

L'analyse détaillée de la superposition des diagrammes de DRX obtenus sur ID22 au cours de l'intercalation par chronopotentiométrie à -0,2 mA de la Figure VI-XIX nous donnera plus d'informations. Nous constatons la présence de trois pics de diffraction correspondant à la phase binaire de départ et aux composés ternaires au cadmium. Le pic de la phase ternaire pauvre est très faible comparé à celui de la phase ternaire riche. L'absence d'autres pics dans cette fenêtre angulaire notamment un pic à  $2\theta = 3,15^\circ$  et à  $2\theta = 3,16^\circ$  (101) correspondant aux diagrammes des composés ternaires CoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (PDC 00-00042) et NiMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (PDC 00-00006) montrent que seul le cadmium a été inséré dans la structure. Par ailleurs la phase binaire est présente tout au long de la réaction d'intercalation/désintercalation, montrant que la totalité des cristallites n'a pas subi l'intercalation.

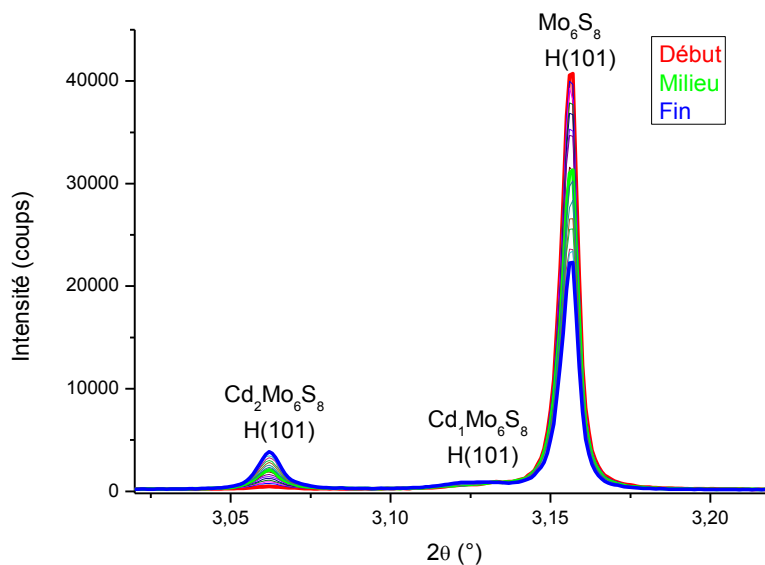


Figure VI-XIX : superposition de diagrammes de DRX enregistrés sur ID22 au cours de l'intercalation par chronopotentiométrie à -0,2 mA de  $Cd^{2+}/Co^{2+}/Ni^{2+}$  dans  $Mo_6S_8$ . Zoom sur les pics H(101) de  $Mo_6S_8$ , H(101) de  $Cd_1Mo_6S_8$  et H(101) de  $Cd_2Mo_6S_8$

Comme présenté précédemment, l'électrochimie est mise en lien avec l'intensité des pics de diffraction pour les phases binaire ( $Mo_6S_8$ ), ternaire pauvre ( $Cd_1Mo_6S_8$ ) et ternaire riche ( $Cd_2Mo_6S_8$ ). D'après la Figure VI-XVIII, le courant pour réaliser l'intercalation a été fixé à -0,2 mA, pour la désintercalation à 0,2 mA. Il s'agit du courant correspondant au début du pic d'intercalation /désintercalation. Néanmoins un premier essai d'intercalation a été réalisé à -0,1 mA (courbe en pointillés Figure VI-XVII), présentant un plateau à -0,580 V vs. Ag/AgCl au cours duquel l'intensité de la phase ternaire riche a légèrement évolué ; la phase ternaire pauvre ayant été formée au cours de voltammétries cycliques préalables pour contrôler la qualité de l'électrode. L'augmentation de la proportion de phase binaire en fin de chronopotentiométrie à -0,1 mA est un artefact car la proportion de cette phase ne peut pas augmenter lorsque l'on réalise une intercalation. Cette variation peut également provenir d'un problème d'intégration des intensités des pics de DRX.

Passons maintenant aux chronopotentiométries à -0,2 et 0,2 mA. Nous remarquons la présence d'un plateau à -0,600 V vs. Ag/AgCl. En se reportant à la Figure VI-XVIII, ce potentiel correspond au potentiel du pic d'intercalation du cadmium dans cet électrolyte, observé à -0,580 V vs. Ag/AgCl. A ce stade, en nous reportant à la Figure VI-XVII, nous voyons que la proportion de la phase binaire diminue tout en restant la phase majoritaire du mélange, parallèlement la phase ternaire riche apparaît, la réaction se produisant est par conséquent :



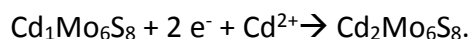
Concernant la première désintercalation à 0,2 mA, la phase ternaire pauvre se forme par désintercalation de la phase ternaire riche suivant la réaction (représentée par un rectangle bleu Figure VI-XVII):



Nous n'observons pas d'évolution de la phase binaire de départ.

Pour la deuxième intercalation et désintercalation, la phase binaire ne rentre pas en jeu, nous pouvons constater par l'encadré rouge que son évolution au cours du temps est constante, la réaction se produit entre les deux phases ternaires : pauvre et riche.

Dans le cas de l'intercalation nous avons :



Dans le cas de la désintercalation :



L'électrode de travail présente une masse de 13,41 mg en phase de Chevrel, cette masse permet de déterminer qu'il faut 3,1 C pour intercaler un cation dans la maille. En se reportant au Tableau VI-VI, nous constatons qu'entre l'intercalation 1 et l'intercalation 1 bis nous avons utilisé une charge de 3,65 C, permettant de former soit un composé ternaire pauvre et une fraction de ternaire riche, soit une fraction croissante de phase riche en conservant une proportion significative de la phase binaire  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , ce qui est le cas ici. Notons également que la charge en désintercalation est inférieure en comparaison à celle d'intercalation, traduisant une désintercalation incomplète du cation présent dans la phase de Chevrel. Nous pouvons constater que la première intercalation et la première désintercalation ne sont pas physiquement réversibles. Bien que la deuxième intercalation/désintercalation présente une meilleure réversibilité physique, celle-ci n'est pas totale. Cela indique qu'en fin de désintercalation des cations sont toujours présents dans la maille.

	Int 1	Int 1 bis	Desint 1	Int 2	Desint 2
Courant mA	-0,1	-0,2	0,2	-0,2	0,2
Q (C)	0,45	3,2	1,2	1,9	1,2

Tableau VI-VI : quantités de coulombs utilisées pour l'intercalation/désintercalation de  $\text{Cd}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$

Le résultat de cette mesure est en accord avec les observations des diagrammes de DRX des essais réalisés en laboratoire en milieu multi cationique en présence de cadmium qui ont montré la seule intercalation du cadmium à partir d'un mélange.

## 2) Système $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ $\text{Mo}_6\text{Se}_8$

Pour terminer l'étude de l'intercalation *in situ* par DRX réalisée à l'ESRF, nous allons nous intéresser à l'électrochimie de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . La voltammétrie de ce système est représentée Figure VI-XX. Nous observons la présence de deux pics d'intercalation à -0,400V et -0,550 V vs. Ag/AgCl ainsi que deux pics en désintercalation à -0,420 V et -0,250 V vs. Ag/AgCl. D'après les voltammétries des éléments seuls présentées dans le chapitre V, la Figure VI-XX a l'allure caractéristique du signal électrochimique du cadmium dans la phase séléniée.

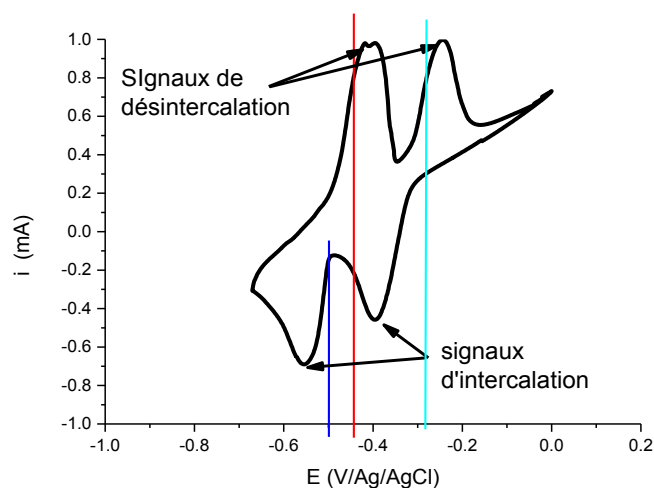


Figure VI-XX : voltammétrie cyclique de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  à 0,1 mV/s mesurée à l'IJL

La superposition des diagrammes de DRX obtenus au cours de l'intercalation est présentée Figure VI-XXI. Nous avons la présence des pics de Bragg (2 1 1) pour  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , (2 1 1) pour  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  et (2 1 1) pour  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . L'absence de pics de diffraction à  $2\theta = 3,03^\circ$  et  $3,06^\circ$  correspondant aux pics les plus intenses d'après les diagrammes théoriques respectivement

de  $\text{CoMo}_6\text{Se}_8$  (PDC 00-00179) et  $\text{NiMo}_6\text{Se}_8$  (PDC 00-00006) montrent que le cobalt et le nickel ne s'intercalent pas dans la phase sélénée. Dans ce mélange c'est uniquement le cadmium qui s'intercale. Une faible proportion d'impureté sous la forme de  $\text{MoS}_2$  à  $2\theta = 3,08^\circ$  est détectée. Le diagramme de DRX correspond à la somme des diagrammes des phases  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ ,  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  et  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  comme observé dans les chapitres III, IV et V.

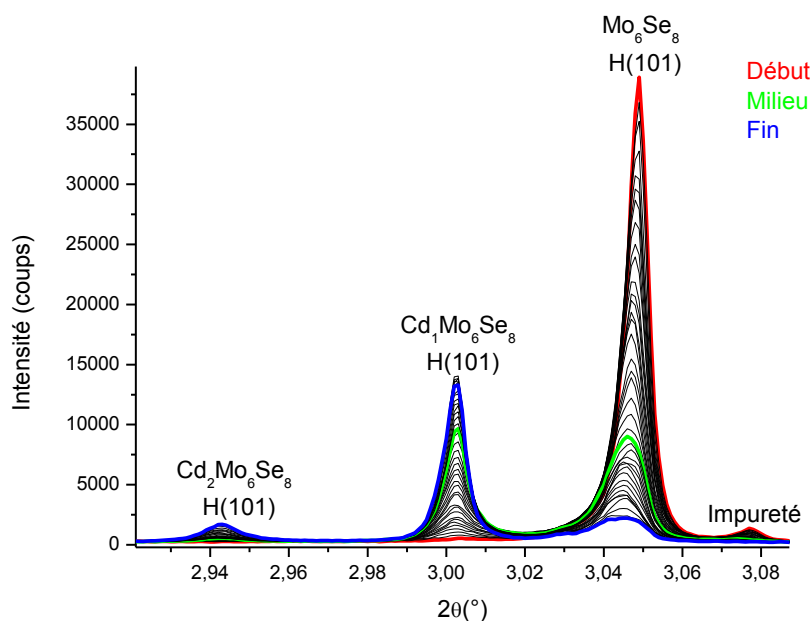
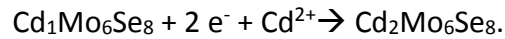


Figure VI-XXI : superposition de diagrammes de DRX enregistrés sur ID22 au cours de l'intercalation par chronopotentiométrie à  $-0,075 \text{ mA}$  de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Zoom sur le pic H(101) de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , H(101) de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  et H(101)  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$

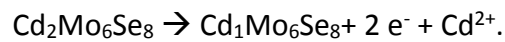
La Figure VI-XXII récapitule les résultats du suivi par diffraction de l'intercalation et désintercalation réalisée *in situ* par DRX de la phase  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  dans l'électrolyte aqueux tricationique  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ . La première intercalation a été réalisée par chronopotentiométrie à  $-0,075 \text{ mA}$ , le tracé montre un plateau à  $-0,500 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . En se reportant à la Figure VI-XX, ce potentiel (ligne bleue) se situe entre les signaux d'intercalation correspondant à la formation de la phase pauvre et de la phase riche. L'évolution de l'intensité des pics de diffraction indique qu'au cours de ce plateau, la phase pauvre est obtenue par intercalation de cadmium dans la phase binaire :



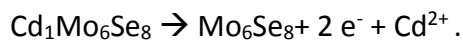
Par la suite, le courant de la chronopotentiométrie a été fixé à -0,15 mA. Nous observons une décroissance du potentiel entre - 0,500 V et -0,600 V vs. Ag/AgCl, correspondant à la formation de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  par intercalation de cadmium dans la phase ternaire pauvre d'après la Figure VI-XX et suivant la réaction :



La désintercalation de l'électrode de travail (qui se produit à partir de la ligne verticale en pointillés) a été réalisée à +0,15 mA, la courbe électrochimique montre deux plateaux, un à - 0,450 V vs. Ag/AgCl et à -0,25 V vs. Ag/AgCl. En se reportant à la Figure VI-XX, le premier plateau correspond à la réaction suivante :



Le deuxième plateau à la réaction :



En fin de désintercalation la proportion de phase ternaire riche augmente légèrement. De manière concomitante, la proportion de phase ternaire pauvre diminue et celle de la phase binaire de départ augmente. L'augmentation de la phase  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ne peut pas s'expliquer par l'électrochimie car au courant fixé seule la réaction de désintercalation a lieu. Cela peut provenir d'une incertitude liée à l'intégration des pics de diffraction de la phase concernée.



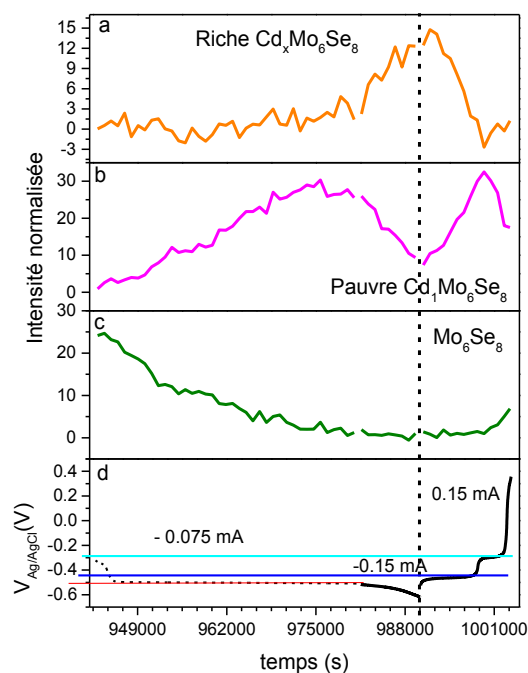


Figure VI-XXII : évolution des phases détectées par DRX au cours de l'intercalation/désintercalation de  $Ni^{2+}/Co^{2+}/Cd^{2+}$  dans  $Mo_6Se_8$  par rapport au pic a) (211) de  $Cd_2Mo_6Se_8$  b) (211) de  $Cd_1Mo_6Se_8$  c) (211)  $Mo_6Se_8$  en lien avec d) l'électrochimie réalisée par chronopotentiométrie

Le Tableau VI-VII regroupe les quantités de coulombs mises en jeu au cours de l'intercalation et désintercalation électrochimique de  $Ni^{2+}/Co^{2+}/Cd^{2+}$  dans  $Mo_6Se_8$ . L'électrode présente une masse de 9 mg, correspondant à 1,44 C pour intercaler un cation dans la maille et 2,88 C pour former  $Cd_2Mo_6Se_8$ . Au cours de la première intercalation, la quantité de coulombs utilisée est suffisante pour former  $Cd_2Mo_6Se_8$ . Seul 1,95 C des 2,9 C liés à l'intercalation ont été mis en œuvre lors de la désintercalation. Il en ressort que ces réactions ne sont pas réversibles.

	Int 1	Désint 1	Int 2
Courant mA	-0,075	0,15	-0,15
Q (C)	2,9	1,95	1,35

Tableau VI-VII : quantités de coulombs utilisées pour l'intercalation/désintercalation de  $Cd^{2+}/Co^{2+}/Ni^{2+}$  dans  $Mo_6Se_8$

Nous pouvons dire après les résultats d'intercalation observés que le cadmium est intercalé préférentiellement, et que son processus d'intercalation n'est pas influencé par les autres cations en solution.

### 3. Conclusion intermédiaire

Dans cette partie concernant l'intercalation *in situ* par DRX dans des électrolytes mono, bi et tri-cationiques dans les phases de Chevrel  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , nous avons pu examiner en détail leur comportement électrochimique autrement dit quel(s) cation(s) s'intercale(nt) et dans quelle phase cristallochimique.

Les points principaux mis en évidence sont les suivants :

- L'effet du choix du courant sur la formation des phases dans des électrolytes contenant du cadmium au cours de l'intercalation et ainsi mettant en exergue pour la première fois un effet de cinétique. Si le courant choisi est élevé (égal à  $-0,2$  mA en intercalation et  $0,2$  mA en désintercalation) au cours de l'intercalation, la phase  $\text{M}_2\text{Mo}_6\text{X}_8$  (où  $\text{M} = \text{Cd}^{2+}$  et  $\text{X} = \text{S}$  ou  $\text{Se}$ ) est formée directement à partir de  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  alors que si le courant est inférieur à  $\pm 0,1$  mA nous formons tout d'abord la phase  $\text{M}_1\text{Mo}_6\text{X}_8$  à partir de  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  puis  $\text{M}_2\text{Mo}_6\text{X}_8$  à partir de  $\text{M}_1\text{Mo}_6\text{X}_8$  et éventuellement de  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  également.
- Concernant la sélectivité au cours de l'intercalation, nous avons pu confirmer que lorsque le cadmium est présent dans le mélange, il s'intercale préférentiellement excluant l'intercalation de tout autre élément présent en solution, résultat en cohérence avec ceux présentés dans les chapitres IV et V. De plus nous avons pu démontrer à l'aide des diagrammes de DRX *in situ* que l'intercalation se fait en mode multiphasique et non sous forme de solution solide.
- La désintercalation n'est pas totale, en témoigne la persistance de phase ternaire (riche et/ou pauvre en fin de désintercalation). La phase binaire de départ est présente du début à la fin des réactions d'intercalation/désintercalation réalisées *in situ* par DRX et représente également le composé majoritaire du mélange. Ce fait traduit que l'intercalation ne s'opère pas sur l'ensemble complet des cristallites. La quantité de coulombs déterminée expérimentalement à partir du courant et du temps de réaction pour intercaler un ou deux cations dans la structure reste inférieure à la quantité théorique. Par conséquent dans la plupart des cas la formation d'un ternaire pauvre serait attendue, alors que dans la majorité des cas, nous obtenons des mélanges de phases. Ceci peut être dû à plusieurs raisons, telles que : un défaut de conductivité électrique, une durée d'expérience insuffisante, un effet d'intercalation de surface prédominant. Nous avons remarqué que la quantité de coulombs mis en jeu est

inférieure à ce qui correspondrait à une intercalation dans tout l'échantillon, mis à part dans le cas de l'intercalation de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  où la quantité de coulombs expérimentale correspond à la quantité attendue.

A noter, nous avons réalisé quelques expériences d'analyses par XPS (collaboration S. Ababou, C. Mériadec, IPR, Rennes) afin de confirmer un éventuel effet de surface, mais malheureusement des difficultés expérimentales n'ont pas permis pour l'instant d'obtenir des résultats exploitables.

#### **4. Etude ex situ par DRX (capillaire) affinements Rietveld**

L'intercalation des poudres analysées *ex situ* par DRX à l'ESRF a été réalisée par chronoampérométrie dans une cellule à trois électrodes. Nous avons choisi de fixer le potentiel car dans le cas de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  nous pouvons mieux appréhender le composé d'intercalation obtenu, en évitant le dépôt métallique de cadmium à la surface de l'électrode de travail. Dans la phase sélénée, deux signaux en intercalation sont attribués à la formation de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  et  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Comme précédemment l'étude s'est focalisée sur le cadmium, choisi comme référence dans le cadre de ce travail dans l'optique de réaliser des études structurales plus fines que celles présentées au chapitre III. Le but a tout d'abord été d'isoler pour  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  des échantillons idéalement composés d'une part de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{X}_8$  et d'autre part de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{X}_8$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ). Nous avons donc réalisé par chronoampérométrie deux échantillons afin d'avoir pour chaque matrice soufrée et sélénée une électrode composée de la phase riche et une autre de la phase pauvre.

Antérieurement, plusieurs études *ex situ* par DRX au laboratoire [Gock. 1987] et [Boul. 1988c], ainsi qu'aux grands instruments [Levi 2009] ont permis d'attribuer les signaux d'intercalation à la formation des composés dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . L'occupation du cadmium et la mise en évidence d'un phénomène de piégeage ont également été déterminées pour le composé soufré à partir des résultats d'affinement de Rietveld [Levi 2009]. Si les structures de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  [Umarji 1980] et  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  [Serg. 1972] sont connues, les structures des phases  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ne sont pas connues et feront l'objet de cette partie.

Dans cette partie, la détermination de la position exacte du cadmium des phases soufrée et sélénée (riche et pauvre) dans la structure, a été basée sur le « split model » de Levi *et al.* [Levi 2009] qui servira de point de référence.

Des affinements de Rietveld ont été réalisés sur poudres de la phase soufrée et de la phase sélénée après intercalation de cadmium, à partir des données collectées en géométrie transmission capillaire sur ID22. Ces affinements permettent de remonter aux paramètres de maille, à l'occupation chimique ainsi qu'à la position des atomes et leurs déplacements atomiques.

A partir des affinements de Rietveld finalisés, nous avons établi les cartes de Fourier différence permettant d'obtenir la densité électronique observée du cation inséré dans la maille. Ces cartes sont obtenues en effectuant la différence entre  $F_{obs}$  et  $F_{calc}$  où  $F$  est le facteur de structure cristallographique, soit observé, soit calculé. La densité électronique observée du cadmium est obtenue en réalisant une transformée de Fourier inverse de  $F_{obs} - F_{calc}$ . Pour cela l'occupation chimique du cadmium est ramenée à 0 (ce qui revient à éliminer le Cd du modèle, donc il ne contribue plus à  $F_{calc}$ ), puis seul le facteur d'échelle est affiné en fixant tous les autres paramètres. La carte de Fourier différence ensuite obtenue met alors localement en évidence (avec un meilleur contraste que la carte de Fourier observée) la densité électronique observée qui indiquera l'emplacement exact du cadmium, et son désordre éventuel.

i. Cd<sup>2+</sup> dans Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

La Figure VI-XXIII représente le diagramme de la poudre Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> après intercalation du cadmium par chronoampérométrie (dans CdSO<sub>4</sub> à 0,1 M à - 0,645 V vs. Ag/AgCl pendant 60 000 secondes). Le diagramme de DRX sur poudre a été affiné par la méthode de Rietveld. Sur la Figure VI-XXIII, le diagramme en noir représente le diagramme expérimental, celui en rouge le diagramme calculé par affinement. Sous le diagramme les pics de diffraction des phases présentes sont indiqués par les bâtons de couleur rouge et bleue, à chaque couleur correspond une phase. La ligne bleue sous le diagramme et les pics de diffraction indique la différence entre le diagramme expérimental et calculé.

L'affinement du diagramme de DRX,  $R_p = 7,3$  correspond au facteur d'affinement attendu d'après la statistique de comptage,  $R_{WP} = 9,15$  indique le facteur de l'affinement et  $\chi^2 = 1,40$  correspondant à  $(R_{WP}/R_{exp})^2$  a permis de déterminer que :

- L'échantillon est bi-phasique, composé de deux phases ternaires Cd<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (phase pauvre) et Cd<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (phase riche) ; l'intercalation n'a donc pas permis d'isoler chaque phase

- Les paramètres de maille de  $\text{Cd}_{0,96(1)}\text{Mo}_6\text{S}_8$  sont  $a = 9,4175(3) \text{ \AA}$  et  $c = 10,74191(9) \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 2,67$
- Les paramètres de maille de la phase riche  $\text{Cd}_{2,1(1)}\text{Mo}_6\text{S}_8$  sont  $a = 9,8185(5) \text{ \AA}$  et  $c = 10,5649(10) \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 3,01$
- L'électrode de travail est constituée de 75% massique de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  et 25% de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$

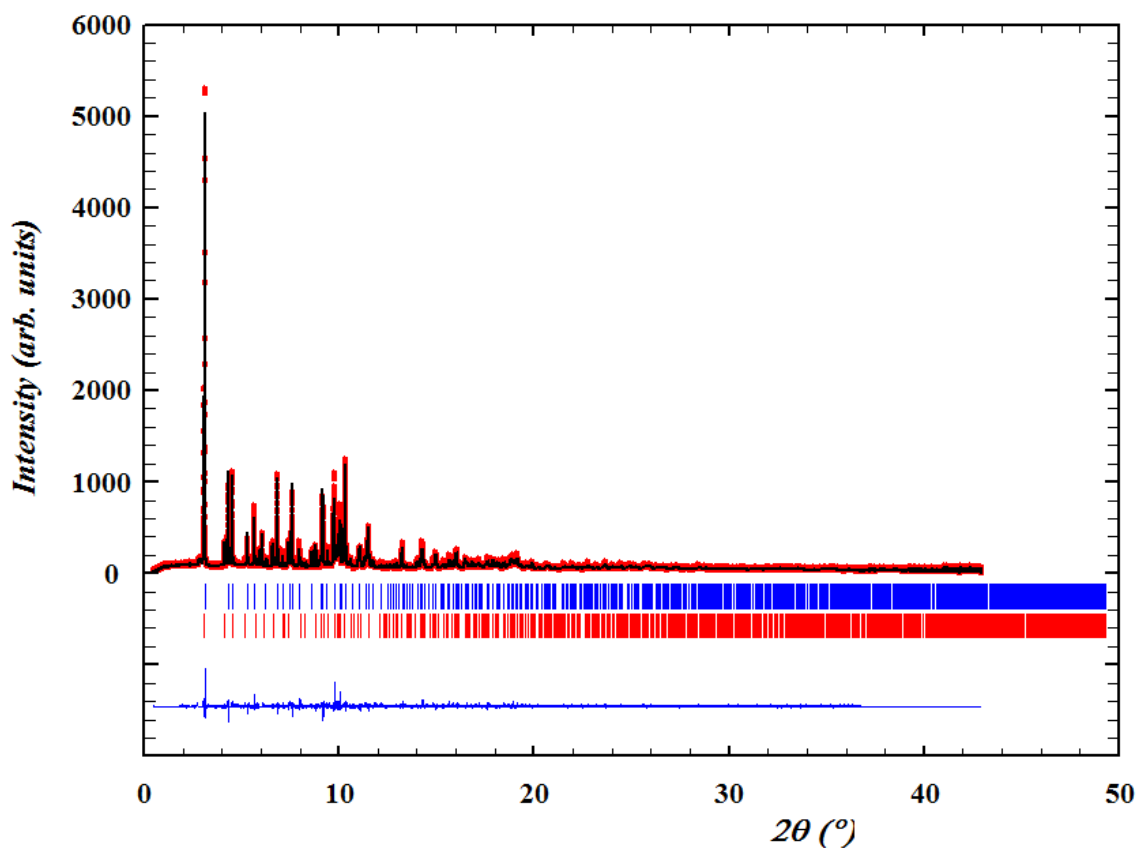


Figure VI-XXIII : diagramme de DRX bi-phasique après intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et analysé ex situ par DRX à l'ESRF

a.  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  : Occupation unique de la cavité 1

La Figure VI-XXIV a représente une coupe de la maille hexagonale  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  à  $z = 0,335 (\approx 1/3)$  correspondant à la cote où est localisé le cadmium, tandis que la représentation graphique de la structure dans la maille rhomboédrique apparaît dans la Figure VI-XXIV b.

L'excès de densité électronique est représenté par des lignes de niveau (les densités négatives ayant été exclues) les nuances de rouge expriment les zones où la densité électronique est maximale (la même représentation sera utilisée tout au long de cette partie), nous remarquons des cercles concentriques resserrés autour du site en  $x = 0,667$  ( $2/3$ ) et  $y = 0,33$  ( $1/3$ ). Cela correspond à l'endroit où la densité électronique associée au Cd est la plus importante. Ce site correspond au site idéal  $3a$  de la maille hexagonale localisé exactement au centre de la cavité 1 des phases de Chevrel (en  $0, 0, 0$  ou  $2/3, 1/3, 1/3$  en prenant en compte la translation du réseau  $R$ ). Les autres lignes de densité observées ailleurs dans la maille sont attribuées à des densités résiduelles.

Le point bleu représente la position à laquelle Levi *et al.* [Levi 2009] ont positionné le cadmium dans  $Cd_1Mo_6S_8$ . La position du cadmium du modèle de Levi [Levi 2009] est décalée par rapport au centre de la cavité. Le cadmium sur ce site de Wyckoff  $18f$  (« split-model ») présente 5 autres positions décalées de  $60^\circ$  les unes par rapport aux autres et la cote d'une position sur deux change. Autrement dit, il s'agit de 3 sites possibles décalés de  $120^\circ$  les uns par rapport aux autres depuis le centre de la cavité à  $z = 0,335$  et de trois autres à un  $z$  supérieur.

Ici nous démontrons comme dans le modèle proposé par Levi [Levi 2009] pour le composé  $Cd_1Mo_6S_8$  que le cadmium est délocalisé par rapport au site idéal  $3a$  et que ses déplacements élevés sont centrés autour de ce site. Un affinement en  $U_{iso}$  avec Cd sur le site  $18f$  est toujours possible, il s'agit d'une modélisation de la densité électronique observée équivalente à un modèle comportant un Cd sur le site idéal  $3a$  et affiné en  $U$  anisotrope. Ici le site 2 ressort vide. Au final le « split model » a été retenu car lui sont associées des valeurs de  $U_{iso}$  acceptables pour le Cd. Nos données de diffraction ne nous ont en effet pas permis d'obtenir des  $U_{iso}$  ou  $U_{aniso}$  raisonnables pour le Cd sur le site idéal  $3a$  : respectivement trop élevé ou tenseur non défini.

Comme nous le verrons ci-après, dans la phase riche  $Cd_2Mo_6S_8$ , au contraire, le Cd dans le site 1 apparaît largement délocalisé sur les sites  $18f$  et le site idéal  $3a$  ressort vide, donc inoccupé.

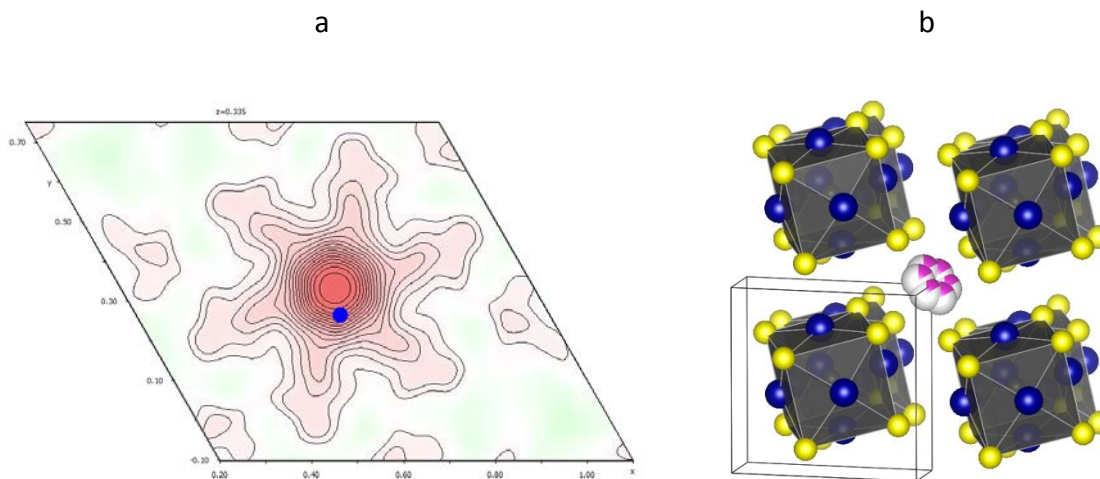


Figure VI-XXIV :  $\text{CdMo}_6\text{S}_8$ . Partie a) Carte de Fourier différence de la cavité 1, plan  $x,y$ ,  $z=0,335$  dans la maille hexagonale, position affinée de Cd représentée par un point bleu [Levi 2009], positive cutoff  $14,2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , positive contour  $0,5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Partie b) Représentation graphique de la structure  $\text{CdMo}_6\text{S}_8$  dans la maille rhomboédrique

Le Tableau VI-VIII regroupe les paramètres structuraux de la phase de Chevrel pauvre soufrée suite à l'affinement de Rietveld. En noir sont présentés les résultats de notre affinement, en bleu et en italique les résultats de l'étude menée par Levi *et al.* [Levi 2009]. Les positions atomiques du modèle de Levi sont très proches de notre affinement pour Cd1.

	x	Y	z	Occ.	U.
Mo	0,8275(3)	0,8423(3)	0,3954(3)	1	0,0042(6)
S1	0,9655(11)	0,6840(9)	0,4114(8)	1	0,004(2)
S2	0,00000	0,00000	0,2271(14)	1	0,004(2)
Cd1	0,644(9)	0,265(2)	0,333(3)	0,1598(17)	0,0042(6)
<i>Cd1</i>	<i>0,646(6)</i>	<i>0,262(2)</i>	<i>0,334(1)</i>	<i>1/6</i>	

Tableau VI-VIII : paramètres structuraux de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$

Le Tableau VI-IX représente les distances interatomiques dans la phase  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$ , les valeurs suite à l'affinement de Rietveld capillaire et les résultats de Levi *et al.* [Levi 2009]. La distance entre le Cd et le site  $3a$  (centre cavité 1) est de  $0,57 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à la « délocalisation » définie par Levi *et al* [Levi 2009].

d (Cd – S) Å	2,50(4)	2,51(4)	2,73(3)	2,760(17)
d (Mo – Mo) Å	2,701(4)	2,735(5)		
<i>d (Cd – S) Å [Levi 2009]</i>	<i>2,50(4)</i>		<i>2,75(3)</i>	

Tableau VI-IX : distances interatomiques de  $Cd_2Mo_6S_8$

b.  $Cd_2Mo_6S_8$  occupation de la cavité 1

Passons maintenant à la phase ternaire riche. Dans la phase  $Cd_2Mo_6S_8$ , les sites 1 et 2 sont occupés simultanément [Gock. 1987]. Une carte de Fourier différence pour l'occupation du site 1 et pour le site 2 a été réalisée.

La Figure VI-XXVI représente la carte de Fourier différence de l'occupation de la cavité 1 du composé ternaire riche. Comme précédemment il s'agit d'une coupe de la maille hexagonale suivant  $z = 0,335$  correspondant à la valeur où se trouve le cadmium. Contrairement à ce que nous avons obtenu pour la phase pauvre, dans la phase riche le cadmium est très nettement décalé par rapport à l'origine de la cavité 1. Nous observons 3 positions décalées de  $120^\circ$  les unes des autres où la densité est maximum. Remarquons par ailleurs qu'on devine la densité des trois autres sites décalés de  $60^\circ$  par rapport à ceux-là et à une cote inférieure. Le Cd dans le site 1 de la phase riche est donc sur le site décalé  $18f$ , le site idéal  $3a$  apparaissant totalement inoccupé.

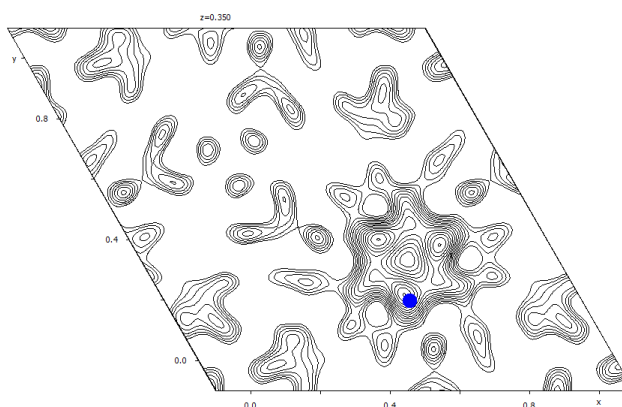


Figure VI-XXV : Carte de Fourier différence du composé  $Cd_2Mo_6S_8$  pour la phase pauvre, exprimée en densité électronique du cadmium ; le point bleu correspond à la position du cadmium dans  $Cd_1Mo_6S_8$  d'après Levi et al. [Levi 2009]

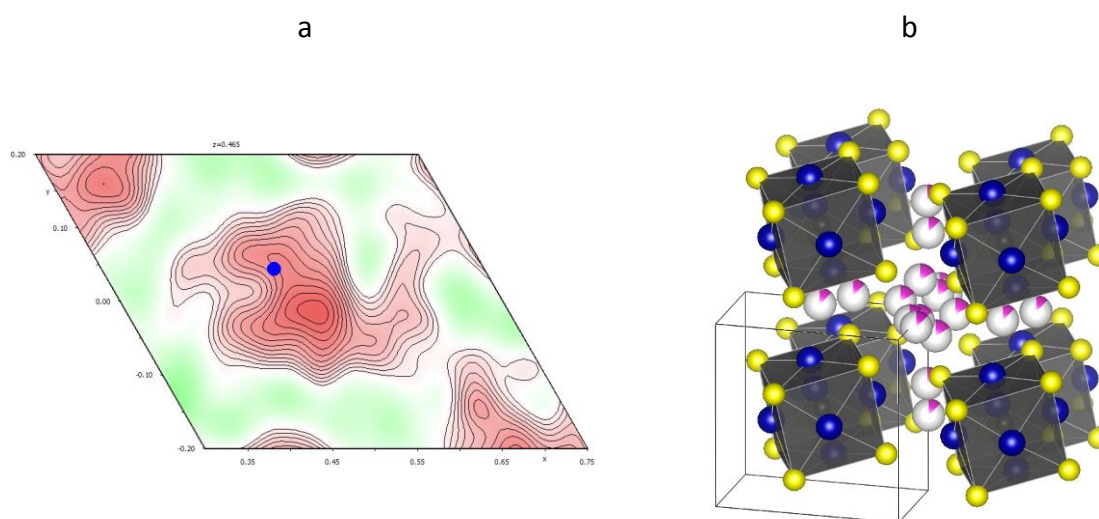
Pour la phase riche, l'emplacement du cadmium dans la cavité 1 diffère en comparaison à la phase pauvre, en effet il est très éloigné du site idéal  $3a$ . Ici la distance entre le Cd1 et le site  $3a$  (centre cavité 1) est de  $1,17 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire deux fois supérieure par rapport à  $Cd_1Mo_6S_8$ .



Cette différence peut s'expliquer par les gênes stériques au sein de la structure puisque les deux cavités sont simultanément occupées contre une seule dans le cas de la phase pauvre.

c.  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  occupation de la cavité 2

Le maximum de densité électronique montrant l'emplacement du cadmium dans la cavité 2 de la phase ternaire riche est représenté Figure VI-XXVI a, la représentation graphique de la structure dans la maille rhomboédrique de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  est reportée Figure VI-XXVII b. La coupe de la maille hexagonale suivant  $z = 0,465$  correspondant à l'emplacement du cadmium dans la cavité 2 suivant l'axe  $c$ , montre un excès de densité électronique à  $0.503(5) \pm 0.045(5)$  correspondant au site  $18f$  relativement proche du site idéal  $9d$  (en  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ). Les autres lignes de densité représentent des densités résiduelles. Le point bleu correspond à la position affinée du cadmium. Le cadmium est légèrement décalé par rapport au site  $9d$ , ce décalage peut trouver son origine dans les gênes stériques dans le composé provoquant des effets électrostatiques.



*Figure VI-XXVI :  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Partie a) Carte de Fourier différence de la cavité 2, plan  $x, y$ ,  $z = 0.465$  dans la maille hexagonale, position affinée de Cd représentée par un point bleu [Levi 2009], positive cutoff  $2.0 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , positive contour  $0.1 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ . Partie b) Représentation graphique de la structure de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  dans la maille rhomboédrique*

Le Tableau VI-X présente les positions atomiques des éléments de la phase riche au cadmium. La présence de deux atomes de cadmium 1 et 2 est observée respectivement dans les cavités 1 et 2, montrant que les deux sites sont occupés. La position de Cd1 est présentée Figure VI-25, le point montre la position de l'atome affiné. De plus la position de Cd2 est visible Figure

VI-XXVI a aux coordonnées présentant un maximum de densité électronique au point bleu, proche du site idéal  $9d$  (à  $0.57 \text{ \AA}$ ).

	x	y	z	Occ.	U
Mo	0,8373(10)	0,8482(10)	0,4014(10)	1	0,0070(18)
S1	0,967(4)	0,699(4)	0,396(4)	1	0,058(13)
S2	0,00000	0,00000	0,215(6)	1	0,058(13)
Cd1	0,606(8)	0,198(5)	0,353(5)	0,167(8)	0,0070(18)
Cd2	0,503(5)	0,045(5)	0,464(5)	0,187(12)	0,0070(18)

Tableau VI-X : paramètres structuraux de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$

Le Tableau VI-XI, représente les valeurs interatomiques entre le soufre et le cadmium dans la structure du composé ternaire riche. Il en ressort que les distances  $d(\text{S1} - \text{Cd1})$  et  $d(\text{S2} - \text{Cd1})$  sont différentes de celles observées dans  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$ , plus courtes, de même pour les distances Mo-Mo. La diminution des distances Mo-Mo s'explique par l'augmentation du VEC (Valence Electron Concentration). Le VEC correspond à la concentration des électrons de valence déterminé à partir du transfert de charge du métal M vers le motif  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  qui se traduit par un nombre d'électrons disponibles sur le cluster  $\text{Mo}_6$ . Il est de 22 pour  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  et égal à 24 pour  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Yvon *et al.* [Yvon 1979] ont montré que plus la valeur de ce dernier augmente plus la distance entre Mo vicinaux diminue.

$d(\text{Cd1} - \text{S})(\text{\AA})$	2,36(8)	2,47(9)	2,52(8)	2,73(8)
$d(\text{Cd2} - \text{S})(\text{\AA})$	2,35(7)	2,42(5)	2,52(7)	2,62(4)
$d(\text{Mo} - \text{Mo})(\text{\AA})$	2,595(16)	2,679(11)		

Tableau VI-XI : distances inter atomiques dans  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

ii. Cd<sup>2+</sup> Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

Nous allons passer maintenant à l'étude de la phase sélénée après intercalation électrochimique *ex situ* de cadmium par chronoampérométrie à -0,663 V vs. Ag/AgCl dans Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> pendant 61 500.

Contrairement à celle de la phase Cd<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>, la structure de Cd<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> est connue dans la littérature, elle a été déterminée par Sergent *et al.* [Serg. 1972], le composé cristallise dans le système trigonal dans le groupe d'espace R-3H.

La Figure VI-XXVII représente l'affinement de Rietveld du diagramme de DRX obtenu à l'ESRF après intercalation *ex situ* par DRX suite à une chronoampérométrie à - 0.663 V vs. Ag/AgCl.

Le résultat de l'affinement de Rietveld ( $R_{WP} = 7,17$  et  $\chi^2 = 1,63$ ) nous informe que :

- L'électrode de travail est bi-phasique composée de Cd<sub>0,9</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (Cd pauvre) et Cd<sub>1,95</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (Cd riche)
- Les paramètres de maille de Cd<sub>0.86(3)</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> sont  $a = 9,7901(6)\text{Å}$  et  $c = 11,1883(13)\text{Å}$ ,  $R_{Bragg} = 3,06$
- Les paramètres de maille de la phase riche Cd<sub>1.95(6)</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> sont  $a = 10,2463(3)\text{Å}$  et  $c = 10,9461(6)\text{Å}$ ,  $R_{Bragg} = 2,98$
- L'électrode de travail est constituée de 40% de Cd<sub>0,9</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> et 60% de Cd<sub>1,95</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

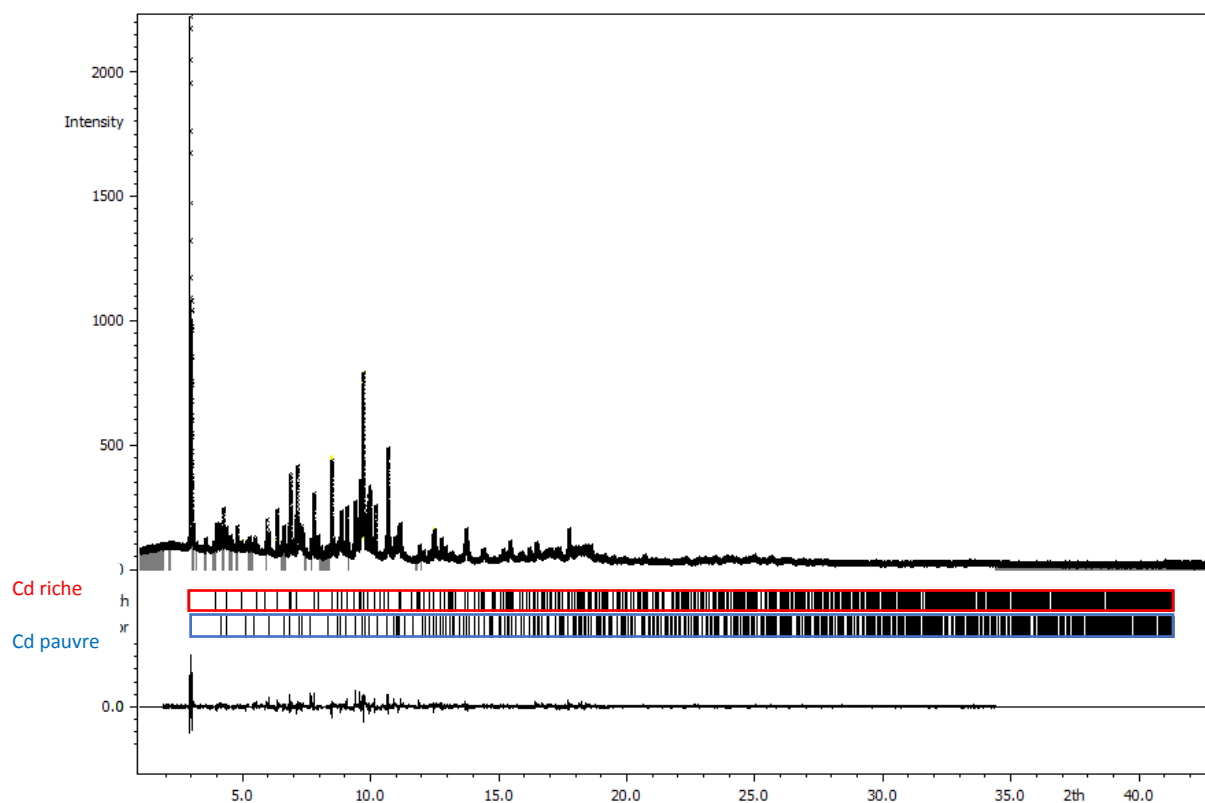


Figure VI-XXVII : diagramme de DRX bi-phasique après intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  par chronoampérométrie à  $-0,663 \text{ V vs. Ag/AgCl}$

a. Occupation unique du site 1

La Figure VI-XXVIII a représente une coupe de la maille hexagonale suivant  $x$  et  $y$  à  $z = 0,335$  correspondant à la cote où se situe le cadmium dans la cavité 1. Sur cette figure, nous observons les lignes de densité électronique positive uniquement. La carte de Fourier Différence a été obtenue en définissant l'occupation chimique du cadmium à 0 en déterminant  $y_{calc}$  par l'affinement du facteur d'échelle uniquement (même principe que les résultats présentés ci-dessus pour  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ ). Nous observons un maximum de densité représenté par des cercles concentriques à  $(2/3, 1/3, 1/3)$  correspondant au site idéal 3a (centre de la cavité 1) de la Figure VI-XXVIII b. Le point bleu correspond à la position du cadmium que nous avons affinée, dans l'hypothèse du « split model » qui permet de décrire cette densité avec un  $U_{iso}$  acceptable de Levi *et al.* [Levi 2009]

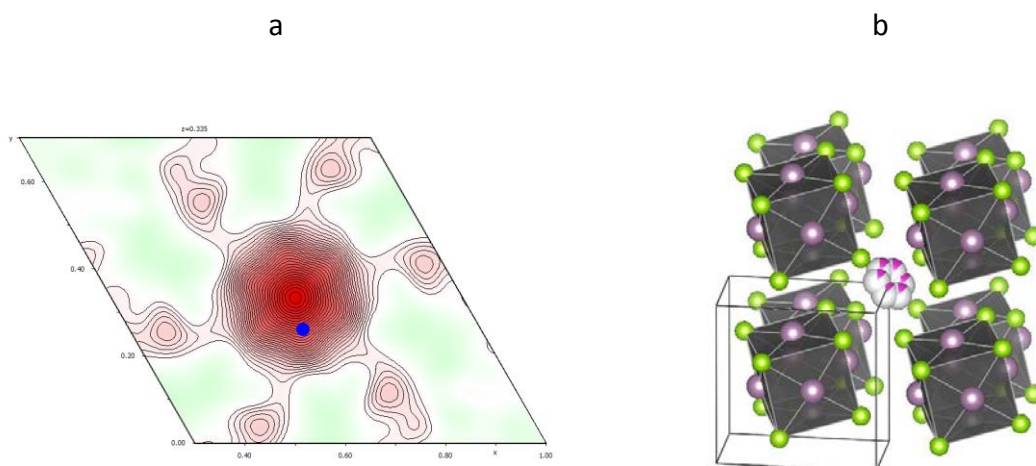


Figure VI-XXVIII :  $\text{CdMo}_6\text{Se}_8$ . Partie a) Carte de Fourier différence de la cavité 1, plan  $x,y$ ,  $z=0.335$  dans la maille rhomboédrique, position affinée du Cd représentée par un point bleu, positive cutoff  $6.3 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ , positive contour  $0.2 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ . Part b) Représentation graphique de la structure  $\text{CdMo}_6\text{Se}_8$  dans la maille rhomboédrique

Le Tableau VI-XII regroupe les positions atomiques de la phase  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mo}_6\text{Se}_8$  suite à l'affinement de Rietveld. Les valeurs du tableau représentées en bleu et en italique proviennent de l'étude réalisée par Levi *et al.* [Levi 2009]. Se1 et Se2 représentent deux environnements différents pour le sélénium, un dans le site  $18f$  l'autre  $6c$ . Cd1 indique que le cadmium se situe dans la cavité 1 et est délocalisé par rapport au centre de la cavité 1. Les valeurs du modèle de Levi et celles issues de notre affinement sont très proches. La position affinée de Cd1 est visible Figure VI-XXVIII. La distance entre Cd1 et le site idéal  $3a$  est de  $0.64 \text{ Å}$  (« délocalisation »), très proche de celle observée dans  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

Élément	x	Y	Z	Occ.	U
Mo	0,8314(9)	0,8465(10)	0,4026(10)	1	0,013(2)
Se1	0,9637(10)	0,6809(10)	0,40800(13)	1	0,0047(17)
Se2	0,0000	0,0000	0,2261(18)	1	0,0047(17)
Cd1	0,65(3)	0,261(8)	0,331(11)	0,143(5)	0,011(18)
<i>Cd1</i>	<i>0,663(6)</i>	<i>0,251(1)</i>	<i>0,335(2)</i>	<i>1/6</i>	

Tableau VI-XII : paramètres structuraux de  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$

Le Tableau VI-XIII représente les distances interatomiques entre le cadmium et le sélénium dans la phase  $Cd_1Mo_6Se_8$ , relatives à nos résultats de l'affinement de Rietveld capillaire et les résultats du modèle de Levi *et al.* [Levi 2009]. Les valeurs de  $d$  (Se1 – Cd1) sont proches.

$d$ (Se1 – Cd1) Å	2,58(13)	2,64(14)	2,73(10)	2,84(7)
$d$ (Se2 – Cd1) Å	2,58(12)			
$d$ (Se2 – Cd1) Å [Levi 2009]	2,64(13)			
$d$ (Mo – Mo) Å	2,693(16)		2,739(12)	

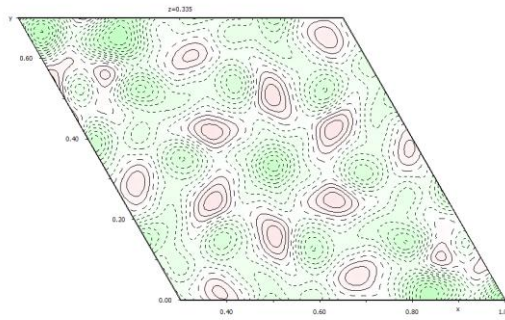
Tableau VI-XIII : distances interatomiques pour  $Cd_1Mo_6Se_8$

#### b. $Cd_{1,95}Mo_6Se_8$

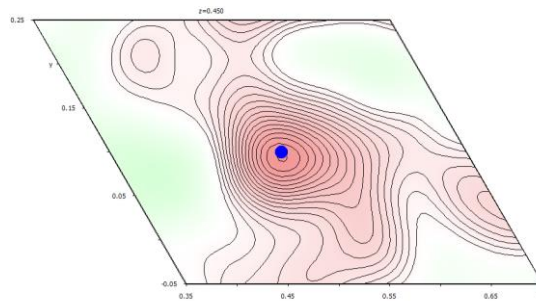
Nous passons maintenant à la phase riche  $Cd_{1,95}Mo_6Se_8$ . Pour ce composé, les cartes de Fourier Différence ont été obtenues comme décrit précédemment. Dans cette phase le site 1 s'avère inoccupé. Nous avons présenté ci-dessous la carte de Fourier Différence du site 1 ainsi que pour l'occupation du site 2. Le composé riche au cadmium est la phase majoritaire du mélange.

La Figure VI-29 a représente une coupe de la maille hexagonale suivant  $x$  et  $y$  à  $z = 0,335$  correspondant à la cote à laquelle le cadmium est attendu être situé dans la cavité 1. Elle s'avère non occupée. La Figure VI-29 b représente la carte de Fourier Différence de l'occupation du site 2 pour la phase riche au cadmium. Le maximum de densité figuré par un cercle rouge est relativement éloigné du site idéal  $9d$  (à  $1.12$  Å, soit deux fois plus que dans  $Cd_2Mo_6S_8$ ). La représentation graphique de la structure de  $Cd_2Mo_6Se_8$  est reportée Figure VI-29 c. Les légères densités positives visibles en rose sont négligeables ( $0.75 e \cdot \text{Å}^{-3}$ , en comparaison à  $6.30 e \cdot \text{Å}^{-3}$  pour le Cd1 dans  $Cd_1Mo_6Se_8$ ) très éloignées du site  $3a$  et sont assimilables à des artefacts.

a



b



c

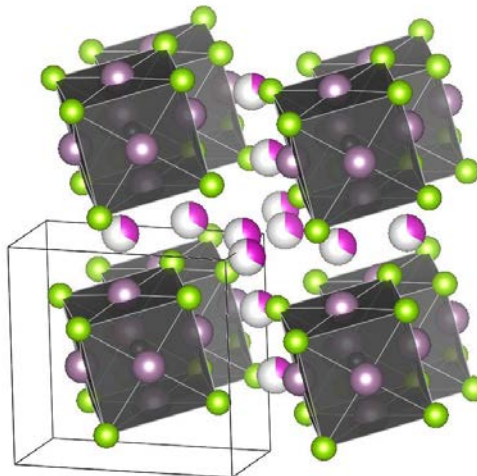


Figure VI-29 :  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Partie a) Carte de Fourier différence de la cavité 1, plan  $x, y, z = 0.335$  (positive/negative cutoff:  $8.4/-2.8 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ; contour  $0.2 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ) Part b) Carte de Fourier différence de la cavité 2, plan  $x, y, z = 0.45$ , positive cutoff:  $8.4 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ; contour  $0.2 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ . Position de Cd position marquée avec un point bleu [Levi 2009] dans la phase. Partie c) Représentation graphique de la structure de  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  dans la maille rhomboédrique

Les positions atomiques de la phase sélénée riche sont regroupées dans le Tableau VI-XIV, qui met en évidence la présence d'un seul cadmium Cd2 positionné dans le site 2, le site 1 étant vide.

	x	Y	z	Occ.	U
Mo	0,8431(6)	0,8556(7)	0,4001(8)	1	0,0111(13)
Se1	0,9728(9)	0,6930(11)	0,4009(11)	1	0,021(2)
Se2	0,0000	0,0000	0,2116(15)	1	0,021(2)
Cd2	0,518(3)	0,100(2)	0,445(2)	0,35(10)	0,063(10)

Tableau VI-XIV. Paramètres structuraux de  $Cd_2Mo_6Se_8$

Le Tableau VI-XV représente les distances entre le cadmium de la cavité 2 et le sélénium ainsi que les distances Mo-Mo. La distance entre molybdène voisins diminue moins fortement dans le cas de la phase sélénée en comparaison à la phase soufrée cela peut être généré par une différence de VEC moins importante entre  $Mo_6Se_8$  et  $Cd_2Mo_6Se_8$  d'après Yvon *et al.* [Yvon 1979].

d (Cd2 – Se) (Å)	2,36(3)	2,46(3)	2,57(3)	2,71(3)
d (Mo– Mo) (Å)	2,681(8)	2,680(13)		

Tableau VI-XV : distances interatomiques de  $Cd_2Mo_6Se_8$



## 5. Conclusion

Dans cette partie nous avons pu mener des mesures *in situ* par DRX synchrotron grâce à plusieurs acteurs de l'ISCR, ESRF et IJL ayant joué un rôle important dans la réalisation de ce travail.

Tout d'abord nous avons mis en évidence un effet de cinétique qui n'avait pas été rapporté auparavant. En effet, il ressort de cette étude que le courant fixé pour réaliser les expériences électrochimiques (chronopotentiométrie) a un impact sur la formation des phases cristallographiques. Nous avons mis en évidence que pour un courant au moins égal à  $\pm 0,2$  mA pour 20 mg de matière, la phase ternaire riche est obtenue à partir de la phase binaire des deux matrices de départ. Alors qu'un courant deux fois plus faible favorise tout d'abord la formation de la phase ternaire pauvre à partir de la phase binaire, suivie de la formation de la phase ternaire riche à partir de la phase ternaire pauvre. Par ailleurs, la formation d'une phase ternaire riche à partir de la phase binaire, observée pour des courants supérieurs à  $\pm 0,1$  mA traduit une intercalation rapide pouvant provoquer une inhomogénéité dans la répartition du cation dans l'électrode. Une intercalation plus lente est favorable à la diffusion, donc à plus d'homogénéité dans l'échantillon.

La sélectivité du cadmium a été confirmée dans les études bi et tri-cationiques en s'appuyant sur les diagrammes de DRX et sur les courbes électrochimiques. Toutefois aucune phase quaternaire n'a été détectée, car tous les pics de DRX ont été attribués aux phases ternaires au cadmium ou à la phase binaire de départ.

La réversibilité physique du processus d'intercalation et de désintercalation n'est pas observée, ce qui peut s'expliquer d'une part par le temps de réaction de désintercalation probablement trop court d'autre part par le piégeage des cations dans la structure.

L'analyse DRX en capillaire de l'électrode intercalée *ex situ* a permis de déterminer les paramètres de maille de chaque phase ainsi que les modèles structuraux.

Un autre point essentiel de cette étude concerne l'identification de l'emplacement du cadmium dans les différentes phases ternaires.

Pour les phases soufrées, nos résultats sont comparables à ceux de Levi *et al.* [Levi 2009] qui montrent que le cadmium du site 1 est décalé par rapport au centre du site idéal  $3a$ . Même si nous avons opté pour le même type de modèle (« split model »), la délocalisation (distance du Cd par rapport au centre de la cavité 1, le site  $3a$ ) double entre  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ . En d'autres termes, le Cd qui apparaît très proche du site  $3a$  dans  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  (à moins de 0,6 Å

s'en éloigne clairement à 1,2 Å dans  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  laissant totalement vide le site  $3a$  en cohérence avec la visualisation des densités électroniques proposée par Levi et *al.* [Levi 2009].

Concernant les phases sélénées, les résultats d'affinement sur la position du cadmium dans la phase pauvre montrent que le cation se situe sur le site proche du site idéal  $3a$  correspondant au centre de la cavité 1, le même résultat a été observé pour la phase soufrée. De manière plus inattendue compte tenu de la bibliographie, dans la phase riche, le cadmium se situe uniquement dans la cavité 2, relativement éloignée du site  $9d$ , la cavité 1 s'avérant vide. Un tel résultat est intéressant, et peut être rapproché de  $\text{Mg}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  de symétrie triclinique et non pas rhomboédrique. Ce résultat pose la question des mécanismes de diffusion cationique tridimensionnels dans  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  *versus* ceux dans  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  étant donné que dans le premier composé les sites lacunaires de la cavité 1 sont totalement disponibles le long des chemins de percolation, ce qui n'est pas le cas dans le second composé.





## Conclusion générale



En lien avec les applications potentielles de détection de métaux dans des effluents et de leur valorisation matière, l'ambition première de ce travail était de déterminer de la façon la plus précise le mécanisme de co-intercalation électrochimique de cations métalliques dans les phases de Chevrel  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  ( $\text{X} = \text{S}$  et  $\text{Se}$ ) se produisant suivant la réaction :



Sur un choix limité de cations ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ), l'intercalation/désintercalation des cations seuls dans les phases soufrée et sélénée ont été étudiées à différentes vitesses de balayage (1 et à 0,1 mV/s) dans une démarche préalable à l'étude des solutions multi cationiques. L'analyse du comportement électrochimique des binaires  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  vis-à-vis d'électrolytes bi et tri-cationiques équimolaires à 0,1M/l a permis de déterminer les cas d'intercalation sélective. Cette étape préalable était essentielle avant de réaliser l'intercalation par chronopotentiométrie ou chronoampérométrie pour les différents électrolytes.

En solution mono-cationique, les deux binaires possèdent des capacités d'accueil pour tous les cations étudiés à l'exception notable du cobalt dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Dans ce cas, un dépôt métallique de  $\text{Co}^0$  est constaté sans passer par le stade d'intercalation.

Des hypothèses de comportement électrochimique pour les solutions multi cationiques (nature des ions accueillis, nombre de signaux attendus, fixation des potentiels limites pour éviter les dépôts métalliques) ont été émises à partir de la superposition des courbes de voltampérométrie cyclique, pratiquées en solution mono-cationiques à 0,1 mV/s. Elles n'ont pas été validées car dans la plupart des cas, un décalage vers des potentiels plus cathodiques des pics d'intercalation est constaté et l'ordre d'apparition des signaux n'est pas respecté. Dans le cas d'électrolytes contenant du cadmium, il a été systématiquement observé son intercalation aux dépens des autres cations, ceci indépendamment de la phase de Chevrel. Par ailleurs, en solution multi cationique la non intercalation du cobalt dans  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  est confirmée.

Lorsque l'intercalation est réalisée par chronopotentiométrie dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , l'évolution du potentiel en fonction du temps traduit une transformation de la phase sous forme de solution solide alors que dans le cas de la phase sélénée, la courbe en plateau est représentative d'une transformation en mode bi-phasique.

L'analyse structurale et chimique des électrodes après électrochimie a conduit à la nature et la quantité de cation intercalé.

L'analyse des diagrammes de diffraction par rayons X, montre une intercalation totale de la phase sélénée dans les cas des solutions à base de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ , c'est-à-dire la disparition de la phase binaire avec la formation d'un ternaire  $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , où M est le cation intercalé. Dans le cas de la phase soufrée et pour toutes les expériences réalisées, une proportion de phase binaire de départ reste toujours présente en fin d'intercalation. Il peut être avancé que la réactivité de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  est meilleure que celle de  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  pendant l'intercalation électrochimique dans les conditions fixées dans cette étude. La taille de la structure peut vraisemblablement être à l'origine de cette différence de réactivité sans pour autant négliger la microstructure des cristallites, en effet les cristallites de  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  mesurent entre 1 et 4  $\mu\text{m}$  alors que pour  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  leur taille est de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ .

Il a également été observé des incohérences entre la quantité de coulombs théorique et expérimentale. En effet dans certains cas un composé ternaire riche en cation inséré est obtenu alors que la quantité de coulombs expérimentale est inférieure à celle nécessaire pour intercaler un cation par entité formulaire sur l'ensemble de la poudre constituant l'électrode. Cela laisse supposer que le contact électrique n'est pas idéal, que seule une petite fraction des cristallites situées en surface d'électrode contribue à la réaction d'intercalation et que la surface réactive évolue d'une électrode de travail à une autre et d'une matrice à une autre. Notons aussi que l'intercalation ne se fait pas de façon homogène à la surface de l'électrode de travail et que la vitesse de balayage influe sur la profondeur d'intercalation, plus la vitesse de balayage est lente, plus la réaction se fait en profondeur et inversement.

Les études structurales conduites sur grands instruments à l'ESRF ont permis d'approfondir la connaissance des mécanismes d'intercalation. Les mesures *in situ* par DRX ont mis en évidence un effet de cinétique. En effet, il en ressort que le courant fixé par chronopotentiométrie a un impact sur la réactivité des phases  $\text{Mo}_6\text{X}_8$ . En effet, pour un courant au moins égal à  $\pm 0,2$  mA pour 20 mg de matrice, la phase ternaire « riche » est formée à partir de la phase binaire sans passer par la phase ternaire dite « pauvre », et ce pour les deux matrices  $\text{Mo}_6\text{X}_8$ , traduisant une intercalation trop rapide pouvant provoquer une inhomogénéité dans la répartition du cation dans l'électrode. Les phases riche et pauvre se différencient en composition cationique, par exemple dans le cas du cadmium elles correspondent typiquement à  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{X}_8$  et  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{X}_8$ , respectivement. Un courant inférieur de l'ordre  $\pm 0,1$  mA pour 20 mg favorise la



synthèse de  $M_1Mo_6X_8$  à partir de  $Mo_6X_8$ , puis la formation de  $M_2Mo_6X_8$  par sur-intercalation dans  $M_1Mo_6X_8$ . Une intercalation plus lente est par conséquent favorable à la diffusion, donc à plus d'homogénéité dans l'échantillon.

Concernant la cavité 2 de  $Cd_2Mo_6S_8$ , le cadmium est légèrement décalé par rapport au centre de la cavité de site idéal  $9d$ . Pour cette phase ternaire riche, les cations intercalés sont décalés par rapport au site attendu dans la cavité, ce décalage peut s'expliquer d'une part par les gênes stériques, d'autre part par une légère déformation de la maille cristallographique due au fort taux de cadmium intercalé.

Pour les phases sélénées, les résultats d'affinement montrent que le cadmium de  $Cd_1Mo_6Se_8$  est délocalisé par rapport au site  $3a$ , résultat identique à la phase soufrée. De manière plus inattendue compte tenu de la bibliographie, dans  $Cd_2Mo_6Se_8$ , le cadmium n'occupe que la cavité 2, relativement éloigné du site  $9d$ , la cavité 1 étant vide.

La Tableau I regroupe les résultats montrant l'occupation des sites 1 et 2 pour les composés ternaires listés à l'issue de l'intercalation. Ces résultats ont été obtenus après un affinement de Rietveld et des cartes de Fourier différence.

Phase	Site 1	Site 2
$Cd_1Mo_6S_8$	Occupé et Cd délocalisé	vide
$Cd_2Mo_6S_8$	Occupé et Cd délocalisé	Occupé et Cd délocalisé
$Cd_1Mo_6Se_8$	Occupé et Cd délocalisé	vide
$Cd_2Mo_6Se_8$	Vide	Occupé et Cd localisé

Tableau I : localisation et occupation des cations dans les phases ternaires au cadmium pour la matrice soufrée et sélénée

Ce travail reposant sur des études structurales réalisées *in situ* couplant électrochimie et diffraction de rayons X pour suivre la formation de phases en cours d'intercalation amène à des résultats originaux.

Néanmoins, des questions restent en suspens et demanderaient à être explorées en détail ce qui offre de nombreuses perspectives de développement complémentaire. Il pourrait être ainsi envisagé d'étudier le cas de l'électrolyte quaternaire comportant les 4 cations retenus dans ce travail. L'exploration électrochimique confirmerait-elle l'intercalation préférentielle du cadmium ou conduirait-elle à un résultat différent des électrolytes binaires et ternaires, même si les résultats acquis dans ce travail laissent présager plutôt la première hypothèse ? De même, une interrogation se pose concernant les valeurs de concentrations cationiques. Notre choix a été de fixer des mélanges équimolaires à 0,1 M/l. Mais un rapport autre dans

les concentrations induirait peut-être un comportement différent en milieu pluri-cationique, notamment pour l'insertion du cadmium, si ce dernier est en faible proportion par rapport aux autres cations. Il serait également important de vérifier l'influence de la mise en forme des matrices ; des films synthétisés en ablation laser ou par voie Pechini ont par le passé démontré des capacités d'accueil de cations ( $Pb^{2+}$  par exemple) non observées pour des électrodes élaborées à base de poudres ou de pastilles. Les phénomènes de co-intercalation pourraient peut-être également dépendre de cette mise en forme qui influe sur la diffusion des ions dans les canaux en modifiant les joints de grains, les interfaces des cristallites ainsi que la taille des grains. Le phénomène de co-intercalation interroge également sur la répartition des cations dans la structure. Des études de diffraction des rayons X aux grands instruments *ex situ* dans un capillaire pour une matrice intercalée en milieu multi-cationique amèneraient des précisions quant à l'occupation des sites (serait-elle équilibrée pour chaque cavité et chaque cation ou préférentielle par un cation par rapport à un autre ?). Ces différents aspects devraient être également mis en perspective avec la détermination des caractéristiques de diffusion des ions dans les matrices. L'étude s'attacherait à quantifier pour les différentes matrices et leurs différentes mises en forme (films ou poudres polycristallines) les coefficients de diffusion des cations concernés en mettant en œuvre des investigations électrochimiques adaptées notamment par la voie des spectrométries d'impédance électrochimique ou par les méthodes chronoampérométriques.





## Références



- [Arma. 1980]** M. B. Armand, *Materials for Advanced Batteries*, Springer (1980) 145-161 **[Bail. 1979]** R. Baillif, K. Yvon, R. Flückiger, J. Muller, *Journal of Low Temperature Physics*, 37 (1979) 231-237
- [Bars 1973]** O. Bars, J. Guillevic, D. Grandjean, *Journal of Solid State Chemistry*, 6 (1973) 335-339
- [Beli. 1997]** S. Belin, thèse d'Université, Université de Rennes1, (1997)
- [Beli. 2000]** S. Belin, R. Chevrel., M. Sergent, *Journal of Solid State Chemistry* 155, (2000) 250-258
- [Bess. 2015]** J. M. Besser, C. G. Ingersoll, W. G. Brumbaugh, N. E. Kemble, T. W. May, N. Wang, D. C. MacDonald, A. D. Roberts, *Environmental Toxicology and Chemistry*, SETAC, 34, 3 (2015) 626-639
- [Boul. 1987]** C. Boulanger, thèse D'Université, Université de Nancy, (1987)
- [Boul. 1988a]** C. Boulanger, J-M. Lecuire, *Electrochimica Acta*, 33 (1988) 1567–1571
- [Boul. 1988b]** C. Boulanger, J-M. Lecuire, *Electrochimica Acta*, 33 (1988) 1561–1565
- [Boul. 1988c]** C. Boulanger, J-M. Lecuire, *Electrochimica Acta*, 33 (1988) 1573–1579
- [Bouq. 2012]** V. Bouquet et *al.*, Brevet 13747865.7–1354, Priority US/01.06.12/USP201261654482
- [Bour. 2012]** S. Boursicot, thèse d'Université, Université de Rennes1 (2012)
- [Bour. 2012]** S. Boursicot, V. Bouquet, I. Péron, T. Guizouarn, M. Potel, M. Guilloux-Viry, *Solid State Sci.* 14 (2012) 719
- [Bour. 2017]** S. Boursicot, V. Bouquet, A. Bombard, M. Langer, C. Boulanger, M. Guilloux-Viry *Electrochimica Acta*, 257 (2017) 436-443
- [Brou. 2016]** T. Broux, C. Prestipino, M. Bahout, S. Paofai, E. Elkaim, Vaibhav Vibhu, J.-C. Grenier, A. Rougier, J.-M. Bassat, O. Hernandez, *Dalton Transactions*, 45 (2016) 3024-3033
- [Cava 1984]** R. J. Cava, A. Santoro, J.M. Tarascon, *Journal of Solid State Chemistry*, 54 (1984) 193-203
- [Chae 2016]** M.S. Chae, J.W. Heo, S.C. Lim, S.T. Hong, *Inorganic Chemistry*, 55 (2016) 3294-3301
- [Chev. 1971]** R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *Journal of Solid State Chemistry*, 3 (1971) 515-519
- [Chev. 1974]** R. Chevrel, M. sergent, J. Prigent, *Mat. Res. Bull.*, 9 (1974) 1487-1498
- [Depo. 1994]** C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E Siebert, J.-L. Souquet, *Electrochimie des Solides*, Presses Universitaires de Grenoble, Collection Grenoble Sciences, ISBN 2.7061.0585.1 (1994)
- [Dols. 1982]** P. Dolscheid, Thèse d'Université, Université de Münster (Allemagne) (1982)
- [Fisc. 1993]** C. Fischer, E. Gocke, U. Stege, R. Schöllhorn, *Journal of Solid State Chemistry*, 102 (1993) 54-68
- [Fluc. 1980]** R. Flückiger, J. Müller, K. Yvon, *Journal of Less Common Metals*, (1980) 193
- [Fluc. 1982]** R. Flückiger, *Metallurgy and Structural Transformations in ternary Molybdenum Chalcogenides* (1982)
- [Fran. 1994]** M. Francois, K. Yvon, D. Cattani, M. Decroux, R. Chevrel, M. Sergent, S. Boudjada, T. Wroblewski, *Journal of Applied Physics*, 75 (1994) 423-430
- [Fuji. 2017]** K. Fujita, T. Kawamoto, I. Yamada, O. Hernandez, H. Akamatsu, Y. Kumagai, F. Oba, P. Manuel, R. Fujikawa, S. Yoshida, M. Fukuda, K. Tanaka, *Inorganic Chemistry*, 2017 56 (2017) 11113-11122
- [Geng 2015]** L.X. Geng, G.C. Lv, X.B. Xing, J.C. Guo, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 4926-4929

- [Gock. 1987]** E. Gocke, W. Schramm, P. Dolscheid, R. Schollhorn, *Journal of Solid State Chemistry*, 70 (1987) 71-81
- [Guil. 1973]** J. Guillevic, O. Bars, D. Grandjean, *Journal of Solid State Chemistry*, 7 (1973) 158-162
- [Habe. 2017]** L. T. Haber, H. K. Bates, B. C. Allen, M. J. Vincent, A. R. Oller, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 87 (2017) 1-18
- [Hebi. 2018]** S. Hebie, F. Alloin, C. Iojoiu, R. Berthelot, J.-C. Lepretre, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 5527–5533
- [Iner. 2011]** Cadmium et ses dérivés, INERIS, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (2011)
- [Kaid. 1999]** Z. Kaidi, N. Lemée, M. Guilloux-Viry, C. Boulanger, A. Perrin, J. M. Lecuire, 1 (1999) 623-635
- [Koma.2015]** S. Komaba *et al.*, *Electrochemistry communications*, 60 (2015)172-175
- [Kube. 1987]** F. Kubel, K. Yvon, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, 43 (1987) 1655-1659
- [Laws. 1972]** A. C. Lawson, *Materials Research Bulletin* 7 (1972) 773-776
- [Lancr. 2006]** E. Lancry, E. Levi, A. Mitelman, S. Malovany, D. Aurbach, *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 1879-1882
- [Lecui. 2010]** J-M. Lecuire, S. Seghir, S. Diliberto, C. Boulanger, N. Leclerc, *Bulk EJT: Patent PCT/FR2008/051149*, 25/06/2008 WO2009/007598
- [Lee 2013] J. Lee, J.B. Ju, W.I. Cho, B.W. Cho, S.H. Oh, *Electrochimica Acta*, 112 (2013) 138-143
- [Leme. 1997]** N. Lemee, M. Guilloux-Viry, V. Ferre, A. Perrin, M. Sergent, J. Lesueur, F. Lalu, *J. Alloy. Compd.*, 262 (1997) 54-59
- [Levi 2009]** E. Levi, G. Gershinsky, D. Aurbach, O. Isnard, *Inorganic Chemistry*, 48 (2009) 8751-8758
- [Leys. 2017]** L. Leyssens, B. Vinck, C. Van Der Straeten, F. Wuyts, L. Maes, *Toxicology*, 387 (2017) 43-56
- [Ling 2017]** C. Ling, K. Suto, *Chemistry of Materials*, 29 (2017) 3731-3739
- [Manc. 1995]** A. Mancour-Billah, P. Gougeon, J.Y. Pivan, M. Sergent, R. Chevrel, *Croatica Chemica Acta*, 68 (1995) 891-899
- [Manc. 2003]** A. Mancour-Billah, R. Chevrel, *Journal of Solid State Chemistry* 170 (2003) 281-288
- [Mare. 1964]** M. Marezio, J. P. Remeika, E. Corenzwit, B. T. Matthias, *Materials Research Bulletin*, 8 (1964) 657.
- [Murg. 2016]** F. Murgia, P. Antitomaso, L. Stievano, L. Monconduit, R. Berthelot, *Journal of Solid State Chemistry*, 242 (2016) 151-154
- [Parth. 2014]** S. Partha, P.H. Jampani, M.K. Datta, C.U. Okoli, M. Ayyakkannu, P.N. Kumta, *Journal of the Electrochemical Society*, 161 (2014) 593-598
- [Part. 2017]** S. Partha, H. Prashanth, K. D. Moni, H. Daeho, G. Bharat, P. Prasad, S. K. Kadakia, M. Ayyakkannu, N. K. Prashant, *Nano Research*, 12 (2017) 4415–4435
- [Pena 1982]** O. Pena, R. Chevrel, M. Sergent, *International Conference of Solid Compounds of Transition Elements*, Grenoble (1982)
- [Pena 1995]** O. Pena, *Physica C-Superconductivity and Its Applications*, 514 (2015) 95-112
- [Perr. 1986]** C. Perrin, M. Sergent, *Journal of the Less-Common Metals*, 123 (1986) 117-133
- [Pres. 2005]** C. Prestipino, L. Capello, F. D’Acapito, C. Lamberti, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 7 (2005) 1743–1746
- [Quem. 2018]** S. Quéméré, Thèse d’Université, Université de Rennes 1 (2018)



- [Scho. 1977]** R. Schöllhorn, R. M. Kumpers, J. O. Besenhard, *Mat. Res. Bull.*, 12 (1977) 781-788
- [Schr. 1964]** H. Schröder, *Angewandte Chemie*, (1964) 833
- [Scho. 1979]** R. Schöllhorn, R.M. Kumpers, A. Lerf, E. Umlauf et W. Schmidt, *Mat. Res. Bull.*, 14 (1979), 1039-1047
- [Scho. 1979]** R. Schöllhorn, *Physica*, 99 (1980) 89-99
- [Schr. 1981]** W. Schramm, Thèse d'Université, Université de Münster (1981)
- [Schr. 1986]** W. Schramm, E. Gocke R. Schöllhorn. *Mat. Res. Bull.*, 21, (1986) 929-938
- [Segh. 2009]** S. Seghir, *et al.*, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 1505
- [Segh. 2009a]** S. Seghir, Thèse d'Université, Université de Lorraine (2009)
- [Segh. 2010]** S. Seghir, C. Boulanger, S. Diliberto, M. Potel, J-M. Lecuire, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 1097-1106
- [Segh. 2011]** S. Seghir, N. Stein, C. Boulanger, J-M. Lecuire, *Electrochimica Acta*, 56 (2011)2740-2747
- [Serg. 1972]** M Sergent, R. Chevrel, *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques*, 274 (1972) 1965-1967
- [Serg. 1973]** M. Sergent, R. Chevrel, *J. Solid State Chem.*, 6 (1973) 433
- [Shan. 1976]** R. D. Shannon, *Acta Crystallographica*. A32 (1976). 751-767
- [Tara. 1983]** J. M. Tarascon, J. V. Waszczak, G. W. Hull, F. J. Di Salvo, L. D. Blitzer, *Solid State Communications*, 47, 12, (1983) 973-979
- [Tara. 1984]** J.M. Tarascon, F.J. Di Salvo, D.W. Murphy, G.W. Hull, E.A. Rietman, J.V. Waszczak, *Journal of Solid State Chemistry*, 54 (1984) 204-212
- [Tara. 1985]** J.M. Tarascon, F.J. Di Salvo, J.V. Waszczak, G.W. Hull, *Physical Review B*, 31 (1985) 1012-1021
- [Ter. 1986]** L W. Ter Haar, F. J. Di Salvo, *Solid State Comm.*,60 , (1986) 305-312
- [Umar. 1980]** Umarrji *et al.*, *Journal of Physisc and Chemistry of solids*, 41 (1980) 42
- [Vill. 2015]** C. Villevieille *et al.*, *Journal of Power Sources*, 279 (2015) 636-644
- [Yvon 1977]** K. Yvon, A. Paoli, R. Flukiger, R. Chevrel, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 33 (1977) 3066-3072
- [Yvon 1978]** K. Yvon *Solid State communications*, 25 (1978) 327-331
- [Yvon 1979]** K. Yvon, *Current Topics in Materials Science*, 3 (1979) 53-129
- [Yvon 1980]** K. Yvon, R. Chevrel, M. Sergent, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 36 (1980) 685-687
- [Wan 2016]** L. F. Wan, J. Wright, B. R. Perdue, T.F. Fister, S. Kim, C.A. Appleby, D. Prendergast, *Phys. Chem. Chem. Phys.*,18 (2016) 17326





## Résumé

Les chalcogénures à clusters de Molybdène sont des structures minérales reconnues pour développer des propriétés d'accueil de cations. En effet, la remarquable mobilité de cations dans les matrices minérales construites sur les unités  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  (avec  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) des phases de Chevrel définit des systèmes redox réversibles  $\text{Mo}_6\text{X}_8 + x\text{M}^{n+} + xn e^- \rightleftharpoons \text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$ . A côté de leurs potentialités physiques et chimiques connues, deux applications de ces réactions d'intercalation ont vu jour récemment au sein de nos équipes, en lien avec les préoccupations environnementales et de valorisation matière. Il s'agit du développement de jonction électrochimique de transfert pour la récupération sélective de cations et la mise au point de capteurs, applications validées parfaitement sur des solutions synthétiques mono-cationiques. Or pour leur développement et pour se rapprocher des cas réels, il s'avère indispensable de réaliser des études dans des solutions pluri-cationiques. Ainsi l'objectif de notre travail de thèse a été d'étudier les mécanismes d'intercalation de 4 cations métalliques ( $\text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ), représentatifs de différents effluents industriels. Une première partie s'est attachée à développer la connaissance du positionnement des processus d'intercalation mixte de cations, contenus dans des mélanges équimolaires 0,1 M bi et tri-cationiques, en mode *ex situ* afin d'étudier les réponses électrochimiques caractéristiques à chaque électrolyte. Cette connaissance confrontée à des contrôles structuraux et stœchiométriques permet de mieux interpréter et d'identifier les systèmes préférentiels d'insertion ainsi que le mode d'intercalation. Une seconde partie a été réalisée *in situ* sur grands instruments à l'ESRF afin de suivre la formation des phases au cours de l'intercalation électrochimique. Grâce à ce suivi, nous avons pu déterminer la nature des phases en présence, leur proportion (dans le cas d'un mélange), leur structure ainsi que la position exacte du cation dans la structure, notamment pour l'ion cadmium dans les phases soufrée et sélénée qui a fait l'objet d'un traitement expérimental approfondi. L'originalité de ce travail repose d'une part sur l'étude d'intercalation dans des électrolytes inédits bi et tri-cationiques, d'autre part sur la détermination de structures des phases de Chevrel pas encore référencées dans la littérature ( $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ ). Ces résultats constituent un ensemble de données particulièrement utiles pour l'optimisation des performances des capteurs ou celle des protocoles de transferts sélectifs.

**Mots clés :** phases de Chevrel –intercalation électrochimique - cations métalliques –  $\text{Cd}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  –  $\text{Cd}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$  – *in situ* – synchrotron