

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي



BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار-عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique
Laboratoire d'Etude et de Recherche des Etats Condensés

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Option : Matériaux nanostructurés pour l'électronique

Thème

Synthèse et caractérisation de nanoparticules magnétiques hybrides

Par

Hiba KENNAZ

Devant le jury :

Mme. Houria TRIKI	Professeur	Présidente	Université UBM- Annaba
Mr. Mohammed GUERIOUNE	Professeur	Directeur de thèse	Université UBM- Annaba
Mr. Ahmed BOUFELFEL	Professeur	Examineur	Université U. Guelma
Mme. Assia NAIT-MERZOUG	MCA	Examinatrice	Université MCM Souk-Ahras
Mme. Aïcha HARAT	MCB	Invitée	Université UBM- Annaba
Mme. Ouanassa GUELLATI	MCB	Invitée	Université MCM Souk-Ahras

Année Universitaire 2017/2018

Remerciements

Louanges à Dieu

Voici pour moi l'occasion à l'issue de cinq années de travail de remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de cette thèse et permis de découvrir la chance d'être formée en recherche expérimentale dans le domaine des nanotechnologies.

*Tout d'abord, j'ai le devoir et le plaisir de remercier Monsieur le Professeur **Mohamed GUERIOUNE**, le directeur du laboratoire d'Etude et de Recherche des Etats Condensés (LEREC) de l'Université Badji Mokhtar-Annaba de l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire pour préparer l'ensemble des travaux présentés dans ma thèse de Doctorat et pour avoir dirigé cette thèse. Il mérite doublement ma gratitude et ma respectueuse reconnaissance sans limites, autant pour ses qualités scientifiques qu'humaines, sa perspicacité et son intégrité.*

*Je tiens à remercier plus particulièrement et à exprimer ma profonde gratitude et mon extrême reconnaissance à Mme. **Aicha HARAT**, Maître de Conférences (B) à L'Université UBM-Annaba pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail en acceptant de codiriger et coencadrer cette étude ;et ; pour ses qualités humaines, sa disponibilité, sa patience, son enthousiasme, sa gentillesse, sa bonne humeur, son ouverture d'esprit, ses orientations, ses remarques fructueuses et ses précieux conseils aussi bien scientifiques que personnels. Elle m'a aidé, encouragé, entraîné, poussé, secouru tout au long de ces cinq années de doctorat. Elle m'a appris le métier de chercheur et fait désormais partie de ma vie. Auprès d'elle, j'ai énormément appris et j'ai apprécié mon travail de thèse grâce aux nombreuses discussions qui m'ont permis de profiter de sa grande culture scientifique. Madame, je suis vraiment heureuse d'avoir pu passer ces années en votre compagnie, ce fut pour moi un enrichissement exceptionnel tant d'un point de vue humain que scientifique. Vous avez représenté pour moi un exemple à suivre, voire une perfection à atteindre. Enfin, pour la confiance, les soutiens moraux et scientifiques et les bons moments passés en votre compagnie, soyez assurée de toute mon estime et de mon profond respect.*

*Je remercie chaleureusement Mme. **Houria TRIKI**, Professeur à l'Université UBM-Annaba, qui m'a fait l'honneur d'accepter la tâche de présider le jury, et pour l'intérêt qu'elle a manifesté pour ma soutenance. Je tiens à exprimer ma reconnaissance d'avoir donné de son temps précieux pour venir participer à ce travail.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent également aux personnes qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être les membres de mon jury en tant qu'examineurs : Professeur à l'Université de Namur-Belgique, Mr. **Ahmed BOUFELFEL**, Professeur à l'Université de Guelma et Mme. **Assia NAIT-MERZOUG**, Maître de Conférences A à l'Université MCM de Souk-Ahras. Merci à tous ces examinateurs pour les kilomètres parcourus depuis leurs régions, pour m'avoir consacré du temps et pour l'intérêt montré à cette étude.*

*Ce travail de recherche a également bénéficié des compétences scientifiques de Mlle **Ouanassa GUELLATI**, Maître de conférences (B) à l'Université MCM de Souk-Ahras. Je*

tiens à lui exprimer tous mes remerciements et ma reconnaissance, d'une part pour avoir accepté de participer au jury, mais aussi pour son sérieux, ses soutiens et ses remarques et conseils dont elle m'a fait bénéficier tout au long de la thèse et particulièrement lors de l'élaboration : elle a été pour moi le premier guide dans le travail expérimental notamment pour la synthèse par les méthodes chimiques, jamais je n'oublierai son aide précieuse pour la caractérisation des échantillons et la correction de l'article.

*Ce travail a bénéficié du soutien du programme de collaboration Algérie - Afrique du Sud entre la Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique (DGRSDT) via le Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et la Chaire de Recherche Sud-Africaine (SARChI) du département de Science et Technologie (DST) et la Fondation Nationale de la Recherche (NRF). Toute ma gratitude pour le soutien de l'Université d'Annaba et de la DGRSDT pour l'aide financière grâce à laquelle une grosse partie des caractérisations physiques a été effectuée. J'adresse ma gratitude à monsieur N. **MANYALA**, Professeur à l'Université de Pretoria-Afrique du Sud pour ses corrections dans mon article, et pour toutes les caractérisations physiques effectuées dans le cadre de cette collaboration entre l'Université UBM-Annaba et l'Université de Pretoria. Nous remercions également Monsieur le Professeur **A.M. STRYDOM** pour la caractérisation magnétique réalisée avec l'utilisation du système MPMS au Département de Physique de l'Université de Johannesburg.*

*Un remerciement et reconnaissance spéciale sont adressés à Monsieur **Rafik CHEMAM**, Professeur à l'Université UBM-Annaba, pour tous ses aides et ses précieuses, indications et conseils qu'il m'a généreusement donnés depuis mon arrivée dans le Département de physique.*

Que tous les enseignants du département de physique veuillent recevoir mes sincères remerciements. J'adresse également mes salutations à tous les doctorants et personnels administratifs.

*Je pense à mon époux **Adel** qui m'a aidé, motivé et encouragé tout au long de mon parcours universitaire de post-graduation, Je ne cesserai jamais de le remercier d'avoir su m'entourer au cours de ces années d'une inestimable affection.*

Merci enfin à ma famille en particulier mes parents, mes frères et sœurs et ma petite Maria, pour leur grand support et confiance.

Du fond du cœur, merci à toutes et à tous !!!!!!!

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents qui m'ont amené à ce niveau.

A mon époux «ADEL» pour l'encouragement qu'il m'a prodigué.

A ma petite ange «Maria».

A mes sœurs «Karima, Naima, Asma» avec leurs maris et leurs enfants, et «Achouak».

A mes frères «Halim et Hichem».

A mon grand-père et ma grande-mère.

A mes oncles et mes tantes et surtout «Houda, Saida, Nadji et Houssine».

A la famille de mon mari, surtout : ma mère «Zina», mon grand père «Yousef» et mes frères «Rafik, Hichem et Aymen».

A toute ma grande famille.

A mes amis et collègues, surtout «Ahlam».

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

Hiba KENNAZ

***“ L'amour est une flamme, et c'est pour cela qu'on dit que
la beauté attire, parce que les physiciens remarquent que
le feu a une grande force d'attraction.”***

Jonathan SWIFT

RÉSUMÉ

Synthèse et caractérisation de nanoparticules magnétiques hybrides

Les matériaux magnétiques à base de fer et oxydes de fer tels que la famille des ferrites MFe_2O_4 présentent un fort potentiel pour diverses applications en électronique, médecine, environnement, et en particulier en stockage d'énergie (supercondensateurs).

D'une part, il est bien établi de nos jours que la réduction de la taille des particules de ces derniers à l'échelle nanométrique, apporte une amélioration considérable des performances physico-chimiques notamment, une plus grande capacité à stocker l'énergie. Leurs propriétés structurales, magnétiques et électrochimiques se trouvent ainsi fortement dépendantes des conditions d'élaboration : précurseurs, molarités, température et temps de synthèse. C'est dans ce contexte que, dans une première étape, deux approches chimiques faciles d'élaboration ont été utilisées pour la production de nanoparticules (NPs) de ferrite de cobalt ($CoFe_2O_4$) : la synthèse par co-précipitation et la synthèse par hydrothermale. Les deux procédures nous ont permis d'obtenir la phase désirée en une seule étape avec des nanoparticules magnétiques (MNPs) de tailles variant entre 11 et 27 nm. Les performances électrochimiques de ces NPs de $CoFe_2O_4$ testées par les mesures (CV, CP et EIS) montrent de très bonnes valeurs de capacité spécifique (C_s) atteignant ~ 400 F/g avec une grande stabilité électrochimique (efficacité coulombienne de 98 % après 6000 cycles à une densité de courant de 10 A/g).

D'autre part, les chercheurs ne se contentent plus de réduire la taille des grains, ils combinent, comme dans le cas des composites classiques, les avantages et les fonctionnalités de plusieurs familles de nanomatériaux pour obtenir des nanocomposites et des nanohybrides. C'est donc dans une deuxième étape que nous avons réussi la production, par la méthode hydrothermale, de nanoparticules hybrides de type cœur@coquille à base de NPs de $CoFe_2O_4$ et d'oxydes de fer entourés par une coquille de carbone. Les mesures électrochimiques montrent l'amélioration de ces propriétés avec une capacité spécifique avoisinant 1034 F/g. Le fait de combiner leurs avantages et leurs fonctionnalités nous a conduits à obtenir des composés très performants pour des applications dans les supercondensateurs

En conclusion, les composés NPs de ferrite et NPs-ferrite@C, avec un faible coût de production, présentent une grande stabilité chimique, un avantage écologique, et sont par conséquent, de très bons candidats pour des applications dans le domaine du stockage d'énergie.

Mots Clés :

MNPs et NPs de ferrite de cobalt $CoFe_2O_4$, oxydes de fer, co-précipitation, hydrothermale, nanohybrides, nanoparticule cœur@coquille $CoFe_2O_4@C$, $Fe_2O_3@C$, $Fe_3O_4@C$, Supercondensateurs, capacité spécifique, stockage d'énergie.

ABSTRACT

Synthesis and characterization of hybrid magnetic nanoparticles

Magnetic materials based on iron and iron oxides, such as the MFe_2O_4 family of ferrites, have a high potential for various applications in electronics, medicine, environment, and especially in energy storage (supercapacitors).

On the one hand, it is well established today that the reduction of the particle size of these products, brings a considerable improvement in physico-chemical performance in particular, a greater capacity to store energy. Their structural, magnetic and electrochemical properties are thus strongly dependent on the conditions of elaboration: precursors, molarities, temperature, and synthesis time. It is in this context that in a first step, two easy chemical approaches were used for the production of nanoparticles (NPs) of cobalt ferrite: co-precipitation synthesis and hydrothermal synthesis. Both procedures allowed us to obtain the desired phase in a single step with magnetic nanoparticles (MNPs) with size ranging from 11 to 27 nm. The electrochemical performances of these $CoFe_2O_4$ NPs tested by the measurements (CV, CD and EIS) show very good specific capacitance values (C_s) reaching ~ 400 F/g with a high electrochemical stability (Coulombic efficiency of 98% after 6000 cycles at a current of 10 A/g).

On the other hand, researchers not only work to reduce the size of grains, they combine, as in the case of conventional composites, the advantages and functionalities of several families of nanomaterials to obtain nanocomposites and nanohybrids. It is therefore in a second step that we have succeeded in producing, by the hydrothermal method, hybrid nanoparticles of core@shell type based on NPs of $CoFe_2O_4$ and of iron oxides surrounded by a carbon shell. Electrochemical measurements show the improvement of these properties with a specific capacity approaching 1034 F / g. Combining their advantages and functionality has led us to obtain high performance compounds for applications in supercapacitors.

In conclusion, the compounds: ferrite-NPs and ferrite-NPs@C with a low cost of production have a high chemical stability, environmentally friendly, are therefore very good candidates for applications in the field of energy storage.

Keywords :

MNPs and NPs of cobalt ferrite $CoFe_2O_4$, iron oxides, co-precipitation, hydrothermal, nanohybrids, core@shell nanoparticles, $CoFe_2O_4@C$, $Fe_2O_3@C$, $Fe_3O_4@C$, Supercapacitors, specific capacity, energy storage.

ملخص

تحضير وتمييز الجسيمات النانومترية المغناطيسية الهجينة

المواد المغناطيسية على أساس الحديد وأكاسيد الحديد، مثل عائلة المواد الحديدية (الفريت) من الشكل MFe_2O_4 لها إمكانات كبيرة في مختلف التطبيقات في مجال الإلكترونيك، الطب، البيئة، وخاصة في مجال تخزين الطاقة (المكثفات الفائقة). فمن ناحية، ثبت اليوم أن تخفيض حجم الجزيئات لتلك المواد إلى مقاييس نانومترية، يؤدي إلى تحسين كبير في الأداء الفيزيائي-الكيميائي، وخاصة قدرة أكبر على تخزين الطاقة؛ وبالتالي، فإن خواصها البنوية، المغناطيسية والكهروكيميائية تعتمد بشكل كبير على ظروف التحضير: طبيعة المواد الأولية، المولارية، درجة الحرارة، وزمن التحضير.

في هذا السياق فإنه وفي مرحلة أولى، استخدمنا طريقتين كيميائيتين بسيطتين لإنتاج جسيمات نانومترية (NPs) من فريت الكوبالت: طريقة الترسيب المساعد وطريقة المياه الحرارية (الهيدروترمال). كلا الطريقتين سمحا لنا بالحصول على المنتج المطلوب وبخطوة واحدة، مع جسيمات نانومترية مغناطيسية (MNPs) تتراوح أقياسها من 11 إلى 27 نانومتر.

الأداء الكهروكيميائي للنانوجزيئات $CoFe_2O_4$ ، الذي تم اختباره بواسطة القياسات (CV، CP و EIS) أظهر قيم جيدة جدا للقدرة الخاصة للمكثفة الفائقة (C_s) تصل إلى $400 F/g$ مع استقرار كهروكيميائي عالي (كفاءة كولومبية تصل إلى 98% بعد 6000 دورة بكثافة تيار $10 A/g$). من جهة أخرى، لم يعد الباحثون يهتمون فقط بتقليص أقياس الجزيئات، لكنهم كما في حالة المركبات الكلاسيكية، أخذوا يمزجون الفوائد والميزات لعدة عائلات من المواد النانومترية، بهدف الحصول على مركبات وهجائن نانومترية.

وذلك تم في مرحلة ثانية من عملنا المخبري، حيث نجحنا في إنتاج جزيئات نانومترية من نوع اللب @ القشرة، على أساس NPs من $CoFe_2O_4$ وأكاسيد الحديد مغلفة بقشرة من الكربون. القياسات الكهروكيميائية تظهر تحسين في خصائص المنتجات السابقة مع قدرة خاصة في جوار $1034 F/g$. وقد أدى المزج بين مزاياها ووظائفها إلى الحصول على مركبات عالية الأداء من أجل تطبيقات في المكثفات الفائقة.

وخلاصة القول، فإن المركبات: نانوجزيئات الفريت و نانوجزيئات الفريت @ الكربون، المتحصل عليها بتكلفة إنتاج منخفضة، لها استقرار كيميائي عالي، ومنفعة بيئية، وبالتالي فهي مرشحة بصفة جيدة جدا من أجل التطبيقات في مجال تخزين الطاقة.

الكلمات المفتاحية:

MNPs و NPs $CoFe_2O_4$ ، أكاسيد الحديد، الترسيب المساعد، الهيدروترمال، نانوهجائن، نانوجزيئات اللب @ القشرة: $CoFe_2O_4 @ C$ ، $Fe_2O_3 @ C$ ، $Fe_3O_4 @ C$ ، المكثفات الفائقة، القدرة الخاصة، تخزين الطاقة.

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1 : Structure spinelle $A_8B_{16}O_{32}$ (8 cubes AB_2O_4).....	6
Figure I.2 : Emplacement des sites O_h (site A) et T_d (site B) dans la structure spinelle	6
Figure I.3 : Interaction cation-O-cation (super-échange) entre deux sous réseaux [6]	11
Figure I.4 : Création de domaines de Weiss et la diminution de l'énergie	11
Figure I.5 : (a) Paroi de Bloch (b) Paroi de Néel	12
Figure I.6 : Différentes parties d'un cycle d'hystérésis magnétique.....	13
Figure I.7 : Courbe de première aimantation	13
Figure I.8 : Cycles d'hystérésis d'un matériau magnétique : a) dur, b) doux	14
Figure I.9 : configurations magnétiques énergétiquement favorable (a) aimantation uniforme (structure monodomaine) ; (b) structure en domaines à 180°	17
Figure I.10 : Energie d'un monodomaine d'anisotropie uniaxiale en fonction de la direction d'aimantation.....	17
Figure I.11 : Schéma des deux orientations possibles de l'aimantation selon l'axe facile, avec le profil des états énergétiques	19
Figure I.12 : Évolution du champ coercitif avec le diamètre d'une particule [16]	20
Figure I.13 : Courbe ZFC/FC et détermination de la température T_B	21
Figure I.14 : Courbes : a) d'ensemble de NP_S dans l'état superparamagnétique; b) dans l'état bloqué [18]	22
Figure I.15 : Structure cristalline de l'hématite.....	24
Figure I.16 : Structure cœur/coquille	25
Figure I.17 : Schématique de nanoparticules de cœur @ coquille avec différent types de: a) cœurs, b) coquilles et c) cœur/coquille avec nanostructures complexe	26
Figure I.18 : Diagramme de Ragone des dispositifs de stockage d'énergie [70].....	29
Figure I.19 : Schéma d'un supercondensateur EDLC.....	31
Figure I.20 : Classes des supercondensateurs	33
Figure I.21 : Mécanisme de stockage de charges dans un supercondensateur électrostatique : (a) non chargé, (b) chargé.....	33
Figure I.22 : Schéma de la double couche électrochimique selon le modèle de Gouy, Chapman et Stern	34

Chapitre II

Figure II.1: Approches de synthèse des nanoparticules	45
Figure II.2: Montage expérimental de la Coprécipitation	48
Figure II.3: Schéma d'un autoclave	49
Figure II.4: Schéma de principe du diffractomètre à rayons X (géométrie θ - 2θ).....	51
Figure II.5: Schéma de détermination de la largeur à mi-hauteur FWHM	52
Figure II.6: Radiations émises lors de l'interaction électron-matière	53
Figure II.7: Schéma de principe de microscope électronique à balayage	53

Figure II.8: Principe de fonctionnement d'un MET.....	54
Figure II.9: Courbe de distribution de taille de pores (BJH).....	56
Figure II.10: Magnétomètre SQUID composé de deux isolateurs, présents dans un circuit supraconducteur	58
Figure II.11: Schéma d'une cellule à trois électrodes	59
Figure II.12: Variation du potentiel au cours du temps en voltammétrie cyclique.....	59
Figure II.13: Cycle voltammétrique d'un supercondensateur faradique.....	60
Figure II.14: Schéma d'un chronopotentiogramme d'un supercondensateur faradique	61
Figure II.15 : Nyquist et circuit équivalent d'une électrode pseudocapacitive [18]	63

Chapitre III

Figure III.1: Profil du cycle thermique de calcination	68
Figure III.2: Organigramme de la synthèse de NPs de CoFe_2O_4 par la méthode Coprécipitation	68
Figure III.3: Photos d'un autoclave en acier inoxydable et l'enceinte intérieure en Teflon	69
Figure III.4: Organigramme de synthèse de NPs de CoFe_2O_4 par l'Hydrothermale	69
Figure III.5: Affinement Rietveld (MAUD) du DRX de l'échantillon H-1M-18h.....	72
Figure III.6: DRX de différents échantillons synthétisés par Coprecipitation.....	73
Figure III.7: Spectres DRX des échantillons synthétisés par Hydrothermale.....	73
Figure III.8: Images MEB des échantillons : (a) Cp-N, (b) Cp-N/Cal, (c) Cp-Cl/Ac, (d) Cp-Cl/surf, (e) Cp-Cl et (f) H-1M-18h.....	75
Figure III.9: Micrographies de MET des échantillons (a) H-1M-18h, (c) H-0.1M-18h ; (d) distribution de taille de particules de l'échantillon H-1M-18h	76
Figure III.10: Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de l'échantillon H-1M-1h et distribution de taille des pores correspondante (BJH)	78
Figure III.11: Isothermes d'adsorption-désorption de l'échantillon H-1M-18h et distribution de taille des pores	78
Figure III.12: Isothermes d'adsorption-désorption de l'échantillon Cp-N et distribution de taille des pores.....	79
Figure III.13: Spectres Raman des échantillons H-1M-1h et H-0.1M-18h.....	80
Figure III.14: Spectres FTIR des échantillons Cp-N et H-1M-18h.....	81
Figure III.15: Cycle d'hystérésis de l'échantillon H-1M-18h enregistrés à 300K	82
Figure III.16: Variation de l'aimantation des NPs de CoFe_2O_4 en fonction de la température lors de mesures ZFC-FC	83
Figure III.17: Cellule électrochimique du potentiostat : Bio-logic VMP-300	84
Figure III.18: Cellule électrochimique du potentiostat : Gamry600	84
Figure III.19: Voltammogrammes Cycliques de l'échantillon H-1M-18h dans 6M -KOH à 20 mV/s pour différentes gammes de potentiel.....	85
Figure III.20: Courbes CV des échantillons H-1M-18h et Cp-N pour différentes vitesses de balayage.....	86
Figure III.21: Comparaison entre les courbes CV des électrodes Cp-N et H-1M-18h	86

Figure III.22: Variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage pour les électrodes à base de Cp-N et H-1M-18h.....	87
Figure III.23: Courbes CV de l'électrode H-1M-18h pour différentes masses du produit électroactif à une vitesse de balayage de 5mV/s	88
Figure III.24: Courbes galvanostatiques de charge-décharge à différentes densités de courant d'échantillons H-1M-18h	89
Figure III.25: Variation de la capacité spécifique en fonction de la densité de courant pour les échantillons H-1M-18h et Cp-N.....	90
Figure III.26: Cycle de stabilité électrochimique de l'échantillon H-1M-18h à 10 A/g.....	91
Figure III.27: Diagramme de Nyquist des échantillons H-1M-18h et Cp-N ; avec un zoom dans la région hautes fréquences (encart).....	92
Figure III.28: Diagramme de Nyquist pour l'électrode Cp-N et leur ajustement avec le circuit équivalent dans l'encart.....	93
Figure III.29: Affinement Rietveld (MAUD) du spectre DRX de l'échantillon CFCA-200°C-20h.....	96
Figure III.30: Diagrammes DRX des échantillons CFCG-200°C-4h, CFCA-200°C-4h et CFCA-200°C-20h.....	97
Figure III.31: Images (a) MEB, (b) MEB/EDX d'échantillon CFCG-200°C-4h.....	98
Figure III.32: Spectre EDX de l'échantillon CFCG-200°C-4h, avec le tableau du pourcentage massique des éléments	98
Figure III.33: Images TEM des échantillons (a) CFCG-200°C-4h, (b) CFCA-200°C-4h, et (c) CFCA-200°C-20h, (d) histogramme de taille de particules de CFCA-200°C-4h.....	99
Figure III.34: Courbes ATG/ATD pour les échantillons (a) CFCG-200°C-4h, (b) CFCA-200°C-20h	101
Figure III.35: Isotherme d'adsorption-désorption et la courbe de la distribution de taille des pores (encart) d'échantillon CFCA-200°C-20h	101
Figure III.36: Spectres DRX des échantillons IFC-200°C-4h et IFC-200°C-20h.....	102
Figure III.37: Spectres DRX des échantillons IFC-180°C-6h et IFC-180°C-18h.....	103
Figure III.38: Spectres DRX des échantillons IFC-180°C-18h et IFC-120°C-18h.....	103
Figure III.39: Images MEB des échantillons, (a) IFC-200°C-4h, (b) IFC-200°C-20h et (c) IFC-120°C-18h.....	105
Figure III.40: Images TEM des échantillons, (a) IFC-200°C-4h, (b) IFC-180°C-18h	106
Figure III.41: Spectres Raman des échantillons IFC-200°C-4h et IFC-200°C-20h.....	108
Figure III.42: Courbes CV pour les échantillons (a) CFCG-200°C-4h, (b) CFCA-200°C-4h, (c) CFCA-200°C-20h et (d) CS2-18/180	110
Figure III.43: Diagramme de Nyquist des échantillons : (a) CFCG-200°C-4h, CFCA-200°C-4h et CFCA-200°C-20h ; (b) IFC-180°C-18h ; avec l'élargissement EIS à haute région de fréquence (encart).....	111
Figure III.44: Diagramme de Nyquist pour l'électrode IFC-180°C-18h et leur estimation par le circuit équivalent dans l'encart.....	112
Figure III.45: Courbes CV avec les valeurs de C_s à 5 mV/s pour les électrodes H-1M-18h et CFCA-200°C-4h.....	113
Figure III.46: Comparaison de Nyquists de mesures EIS des électrodes H-1M-18h et CFCA-200°C-4h	114

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Paramètres structuraux et les configurations cationiques de quelques ferrites spinelles [2]	7
Tableau I.2 : Moments magnétiques à saturation théoriques et expérimentales des cations de quelques ferrites spinelles (en magnéton de Bohr (μ_B)).....	10
Tableau I.3 : Aimantation à saturation à $T= 0^\circ\text{K}$ et $T=293^\circ\text{K}$, et température de Curie des principales ferrites spinelle [8]	14
Tableau I.4 : Constante K_1 de quelques ferrites spinelles à température ambiante [9].....	15
Tableau I.5 : Comparaison des principales caractéristiques des trois systèmes de stockage d'énergie électrique	30
Tableau I.6 : Principales caractéristiques des trois types de supercondensateurs	32
Tableau I.7 : Différences entre physisorption et chimisorption	35

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Caractéristiques des précurseurs de dépôts	66
Tableau III.2 : Récapitulatif des conditions de synthèse des NPs par méthode coprécipitation et hydrothermale.....	70
Tableau III.3 : Facteurs de qualité d'affinement MAUD des diffractogrammes des différents échantillons.....	71
Tableau III.4 : Paramètre de maille, densité, taille moyenne des cristallites et surface spécifique des NPs de CoFe_2O_4 obtenues par les méthodes coprecipitation et hydrothermale	74
Tableau III.5 : Valeurs de SSA_{BET} , taille de pores et volume de pores pour les échantillons Cp-N et H-1M-18h	79
Tableau III.6 : Valeurs de masse de matériau électroactif et leurs correspondants de capacité spécifique à 5 mV/s	88
Tableau III.7 : Capacité spécifique de quelques oxydes spinelles : comparaison avec nos résultats.....	91
Tableau III.8 : Caractéristiques des précurseurs de départ pour la synthèse de NPs hybrides de type cœur@coquille.....	94
Tableau III.9 : Paramètres structuraux des échantillons CFCG-200°C-4h, CFCA-200°C-4h et CFCA-200°C-20h.....	97
Tableau III.10 : Paramètres structuraux des échantillons CS2-4/200, CS2-20/200, CS2-6/180, CS2-18/180 et CS2-18/120	104
Tableau III.11 : Données de spectroscopie Raman pour les échantillons IFC-200°C-4h et IFC-200°C-20h	108
Tableau III.12 : Valeurs de C_s en fonction de la vitesse de balayage.....	110
Tableau III.13 : Les valeurs de R_s et R_{ct} pour les échantillons CFCG-200°C-4h,	112

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Étude bibliographique

Partie 1 : Ferrites spinelles MFe_2O_4 et oxydes de fer

I.1 La structure spinelle :	5
I.1.1 Propriétés physico-chimiques de la structure spinelle	6
<i>I.1.1.1 Ferrite spinelle normal</i>	6
<i>I.1.1.2 Ferrite spinelle inverse</i>	6
<i>I.1.1.3 Ferrites spinelles mixtes</i>	7
I.1.2 Propriétés diélectriques	8
<i>I.1.2.1 Résistivité et conductivité électrique</i>	8
<i>I.1.2.2 Permittivité diélectrique</i>	9
I.1.3 Propriétés magnétiques	9
<i>I.1.3.1 Le ferrimagnétisme</i>	9
<i>I.1.3.2 Super-échange</i>	10
<i>I.1.3.3 Mécanismes d'aimantation</i>	11
<i>I.1.3.4 Champ Coercitif :</i>	13
<i>I.1.3.5 Température de curie:</i>	14
<i>I.1.3.6 Energie d'anisotropie :</i>	14
I.2 Magnétisme dans les nanoferrites	16
I.2.1 Structure monodomaine	16
I.2.2 Superparamagnétisme	17
<i>I.2.2.1 Relaxation superparamagnétique:</i>	18
<i>I.2.2.2 Taille limite (critique) du superparamagnétisme et coercivité</i>	19
<i>I.2.2.3 Mesures ZFC/FC</i>	20
<i>I.2.2.4 Cycle d'hystérésis</i>	21
I.3 Cas particulier des ferrites de cobalt et de fer	22
I.3.1 Ferrite de cobalt	22
I.3.2 Ferrite de fer (magnétite)	22
I.4 Les oxydes de fer	23
I.4.1 Maghémite, γ - Fe_2O_3	23
I.4.2 Hématite, α - Fe_2O_3	23
I.4.4 Géothite, α - $FeOOH$	24

Partie 2 : Nanoparticules de type cœur @ coquille

I.5 Types de nanoparticules cœur/coquille	25
I.6 Principales NPs à coquille de carbone	26
I.7 NPs de ferrites de cobalt et de fer @ C	27

Partie 3 : Application aux supercondensateurs

I.8 Les types de supercondensateurs	30
I.8.1 Les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC).....	30
I.8.2 Les pseudo-supercondensateurs	32
I.8.3 Les supercondensateurs hybrides.....	32
I.9 Processus de stockage de l'énergie électrique	33
1.9.1 La double couche électrochimique.....	33
1.9.2 L'adsorption	34
1.9.2.1 Physisorption.....	34
1.9.2.2 Chimisorption.....	34
1.9.2.3 Electrosorption.....	35
1.9.3 L'oxydo-réduction et la pseudocapacité	35
I.10 Electrodes à base d'oxydes de métaux pour le stockage d'énergie	36
ETAT DE L'ART ET OBJECTIF DE CETTE ETUDE	36
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	37

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules et nanohybrides

II.1 Méthodes de synthèse.....	44
II.1.1 Méthodes physiques, mécaniques et chimiques	44
II.1.1.1 Méthodes physiques et mécaniques	45
II.1.1.2 Méthodes chimiques	46
II.1.2 Méthode Coprecipitation	47
II.1.3 Méthode hydrothermale.....	49
II.2 Techniques de caractérisation.....	50
II.2.1 Caractérisation physico-chimique	50
II.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	50
II.2.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse EDS	52
II.2.1.3 Microscope électronique en transmission (MET)	53
II.2.1.4 Analyse BET	55
II.2.1.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	56
II.2.1.6 Spectroscopie Raman	56
II.2.1.7 Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/ATD).....	57
II.2.2 Mesures magnétiques (SQUID).....	58
II.2.3 Caractérisation électrochimiques.....	58
II.2.3.1 Voltamétrie cyclique (CV)	59
II.2.3.2 Chronopotentiométrie (CP).....	60
II.2.3.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	61
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	64

Chapitre III : synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

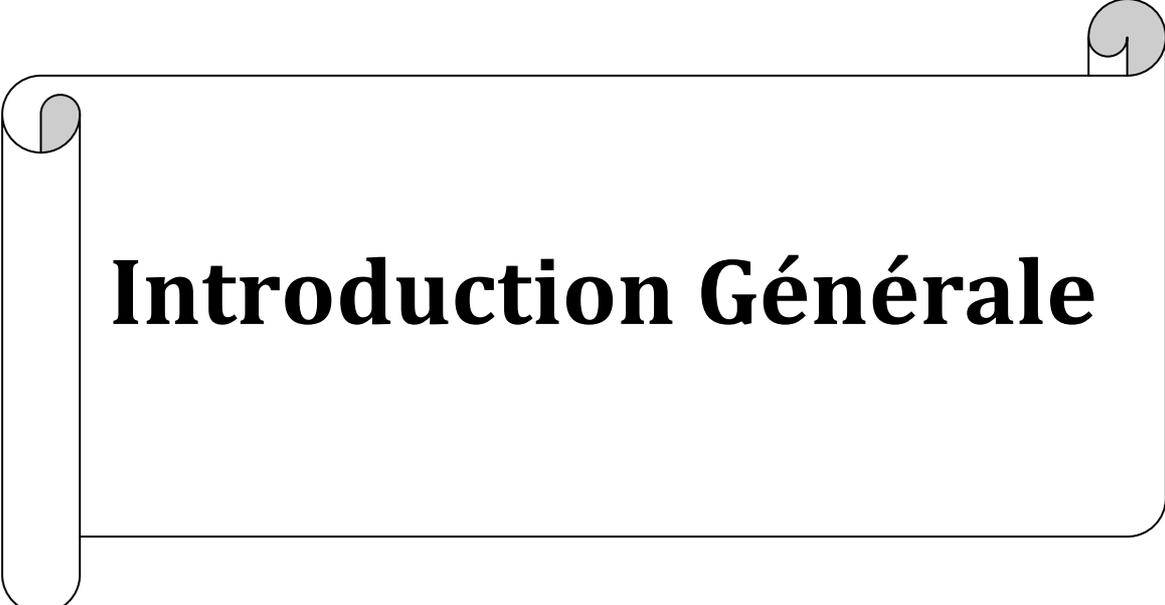
Partie 1 : Synthèse et caractérisations de NPs de ferrite de cobalt : CoFe₂O₄

III.1 Synthèse des NPs de CoFe₂O₄	66
III.1.1 Synthèse par Coprécipitation	66
III.1.1.1 Voie chlorures	67
III.1.1.2 Voie chlorure-acétate	67
III.1.1.3 Voie chlorures/surfactant	67
III.1.1.4 Voie nitrates	67
III.1.2 Synthèse par hydrothermale	68
III.2 Caractérisation des NPs de CoFe₂O₄	70
III.2.1 Caractérisations physico-chimiques	70
III.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	71
III.2.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	75
III.2.1.3 Microscopie électronique en transmission (MET) :	76
III.2.1.4 Mesure de surface spécifique :	77
III.2.1.5 Spectrométrie Raman	80
III.2.1.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	81
III.2.2 Mesures magnétiques (SQUID)	82
III.2.2.1 Mesures M(H)	82
III.2.2.2 Mesures ZFC-FC.....	83
III. 2.3 Mesures électrochimiques	84
III.2.3.1 Préparation d'électrodes de travail pour les mesures électrochimiques.....	84
III.2.3.2 Voltamétrie cyclique (CV).....	85
III. 2.3.3 Chronopotentiométrie (CP).....	89
III. 2.3.4 Spectrométrie d'impédance électrochimique (EIS).....	92

Partie 2 : Synthèse et caractérisations des NPs de type Cœur @ Coquille : CoFe₂O₄@C, Fe₃O₄@C

III.3 Synthèse des NPs de CoFe₂O₄@C, Fe₃O₄@C	94
III.3.1 Synthèse des NPs de CoFe ₂ O ₄ @ C	94
III.3.1.1 Source de glucose :	94
III.3.1.2 Source d'amidon :	95
III.3.2 Synthèse des NPs de Fe ₃ O ₄ @ C	95
III.4 Caractérisations des NPs de CoFe₂O₄@C et Fe₃O₄@C	96
III.4.1 Caractérisations physico-chimiques des NPs de CoFe ₂ O ₄ @C.....	96
III.4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	96
III.4.1.3 Microscopie électronique à transmission (MET).....	99
III.4.1.4 Analyse thermique ATG-ATD.....	100
III.4.1.5 Analyse BET	101

III.4.2 Caractérisation physico-chimique des NPs de Fe ₃ O ₄ @C	102
III.4.2.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	102
III.4.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	105
III.4.2.3 Microscopie électronique à transmission (MET).....	106
III.4.2.4 Spectroscopie RAMAN	107
III.4.3 Mesures électrochimiques	109
III.4.3.1 Voltamétrie cyclique (CV).....	109
III.4.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	111
III.4.3.3 Etude comparative.....	113
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	115
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	121
ANNEXES	124



Introduction Générale

Introduction générale

Les nanotechnologies concernent la conception, la fabrication, et la manipulation d'objets, de matériaux et de machines de dimensions nanométriques. Le préfixe « nano », qui signifie très petit en grec, définit un domaine pour les corps dont la taille varie entre 1 et 100 nm et représente l'univers de l'infiniment petit : C'est la manipulation de la matière aux échelles atomique et moléculaire ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ou un milliardième de m), ce qui constitue vraiment une révolution qui verra naître des matériaux aux propriétés insensées et exceptionnelles. Ce domaine de recherche s'impose comme le développement technologique le plus important du 21e siècle dans les industries de : matériaux et systèmes, électronique et technologies de l'information, transport, informatique, télécommunications, sécurité, mécanique, pharmacie-médecine, environnement-énergie, biotechnologies, agro-alimentaire, textile, consommation, etc. Actuellement, le monde est en train de basculer vers les nanotechnologies pour utiliser la performance de ses produits.

Devant une demande énergétique croissante, plusieurs axes de recherches ont pour objectif d'élaborer et d'optimiser des sources d'électricité à base d'énergies alternatives et renouvelables comme l'énergie solaire, hydraulique, éolienne ... Le système de stockage d'énergie électrique du futur sera forcément un compromis entre les technologies actuelles. Il devra relever le défi de la sécurité, la matière première, l'autonomie, la charge efficace, le coût et le recyclage, pour s'imposer et stocker l'énergie à grande échelle de densité d'énergie et de puissance de façon rentable.

L'électrochimie est aujourd'hui une science qui se situe souvent en arrière-plan de nombreux domaines d'applications actuelles : la corrosion, l'électrolyse, la chimie verte (électrocatalyse) et la production d'énergie électrique (batteries, supercondensateurs, etc.).

Actuellement, les supercondensateurs électrochimiques sont les systèmes intermédiaires entre les condensateurs classiques et les batteries en termes d'énergie et puissance spécifique. Ils sont utilisés pour différentes applications de puissance telles que dans les outils portables, les sauvegardes de mémoire et surtout pour l'accélération des véhicules hybrides électriques. On distingue trois types de supercondensateurs : supercondensateurs à double couche électrique (EDLC), pseudosupercondensateurs et les supercondensateurs hybrides.

Plus particulièrement, les oxydes métalliques magnétiques (les ferrites spinelles, oxydes de fer) figurent parmi les meilleurs candidats pour les pseudosupercondensateurs, à cause de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques (stabilité chimique à haute température), abondance sur terre (magnétite), faible coût et facilité de fabrication. Ainsi, Ils s'y présentent comme de bons candidats pour l'obtention de grandes capacités spécifiques avec une bonne réversibilité.

Les nanohybrides sont une nouvelle classe de matériaux caractérisée par la combinaison de plusieurs nanomatériaux inorganiques, organiques ou les deux dans une même particule pour former des nanocomposites monophasés ou associés de type cœur@coquille. Ces assemblages d'au moins deux matériaux nanométriques non miscibles apportent des propriétés supplémentaires qui vont au-delà de celles de chacun des constituants.

Introduction générale

Les méthodes utilisées pour la synthèse des ferrites spinelles (CoFe_2O_4 et Fe_3O_4), les oxydes métalliques avec leurs composites sont nombreuses, parmi lesquelles on distingue la méthode hydrothermale qui est un processus de croissance à basse température, autour de 200 °C, et, la méthode Co-précipitation dans un milieu alcalin (habituellement NaOH). Ce sont des techniques chimiques de synthèse, simples et économiques produisant de grandes quantités de matériaux avec un contrôle raisonnable de la composition chimique et de la taille des particules. Par conséquent, l'optimisation des paramètres de synthèse (température, temps et molarité) conduirait à de meilleurs résultats en termes de morphologies de nanoparticules, surfaces spécifiques et distribution de taille de pores, ce qui nous amène à l'amélioration de leurs propriétés électrochimiques.

Dans ce contexte, les objectifs de ce travail de thèse sont orientés vers la synthèse par voie chimique simple, en utilisant les méthodes hydrothermale et Co-précipitation, de nanoparticules de ferrite de cobalt et de nanoparticules hybrides de type cœur@coquille de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$. L'étape de fabrication sera suivie par l'étude de leurs propriétés électrochimiques et leur utilisation en application de supercondensateurs pour le stockage d'énergie.

Ce manuscrit de thèse est structuré en trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre consacré à une mise au point bibliographique est divisé en trois parties ; la première donnera une description de la structure spinelle de ferrites de CoFe_2O_4 et Fe_3O_4 avec leurs propriétés magnétiques à l'échelle nanométrique ainsi que les oxydes de fer. La deuxième partie décrira les différentes nanostructures hybrides de type cœur@coquille, et particulièrement les ferrites de cobalt et de fer @ Carbone. La troisième partie rappelle les différents types de supercondensateurs avec leurs processus de stockage de l'énergie électrique et spécifiquement elle passe en revue les électrodes à base d'oxydes de métaux.
- ❖ Dans le deuxième chapitre, les différentes méthodes d'élaboration de nanoparticules magnétiques sont rappelées en mettant l'accent sur les deux méthodes hydrothermale et Co-précipitation utilisées ainsi que les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques, magnétiques et électrochimiques citées dans notre travail.
- ❖ Le troisième chapitre est constitué de deux parties :
La première est consacrée à la présentation détaillée de la production de nanoparticules magnétiques de CoFe_2O_4 par la méthode hydrothermale avec la variation des conditions de molarité et de temps ; ainsi que par la méthode Coprécipitation avec la variation des conditions expérimentales : précurseurs, surfactant et calcination. Les propriétés physiques ont été obtenues par les caractérisations physico-chimiques (DRX, MEB, MET, Raman, FTIR, BET, EDX, ATG/ATD, ...), les mesures magnétiques (M(H) et M(T)) et les mesures électrochimiques (CV, CP, EIS).

Dans une deuxième partie, nous avons détaillé la procédure expérimentale d'élaboration des NPs de CoFe_2O_4 et de Fe_3O_4 entourées par une couche de carbone, par l'utilisation de deux sources de carbone, afin d'obtenir une structure hybride de type

Introduction générale

cœur@coquille : $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$. Les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques ont permis d'établir une comparaison avec la mise en avant des avantages des nanohybrides dans le domaine des supercondensateurs.

- ❖ Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus et les perspectives envisagées pour la poursuite de ce travail.

Chapitre I : Étude bibliographique

Partie 1 : Ferrites spinelles MFe_2O_4 et oxydes de fer

Partie 2 : Nanoparticules de type cœur@coquille

Partie 3 : Application aux supercondensateurs

Chapitre I : Étude bibliographique

Partie 1 : Ferrites spinelles MFe_2O_4 et oxydes de fer

En raison de leur grande importance dans le domaine industriel, du large panel d'applications qu'ils présentent, mais surtout de l'importante part du marché mondial des matériaux magnétiques, les ferrites¹ spinelles et les oxydes de fer font toujours l'objet de recherches intenses dans le domaine des matériaux. Une connaissance de leurs propriétés physiques nous permettra de mieux comprendre leur importance quant à leur utilisation dans différents domaines allant du génie industriel jusqu'à l'environnement et la santé.

Dans cette première partie du chapitre I, nous présentons les principales propriétés des ferrites et oxydes de fer : cristallographiques, magnétiques et électriques. Nous attirons également l'attention sur leurs propriétés spectaculaires lorsque leurs particules sont obtenues à l'échelle nanométrique.

I.1 La structure spinelle :

Cette structure cristallographique est identique à celle du spinelle minéral naturel $MgAl_2O_4$ (Figure I.1). Elle a été observée pour la première fois en 1915 par Bragg et Nishikawa et associée au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (n° 227 dans les tables internationales). Les ferrites spinelles sont des oxydes métalliques, de maille élémentaire de formule générale $M_8Fe_{16}O_{32}$ constituée de 8 motifs unitaires (octants) MFe_2O_4 d'arêtes $\frac{a}{2}$, où M est un ion métallique divalent (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , ...). Les 32 anions d'oxygène O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), à l'intérieur duquel les 24 cations (Fe^{3+} et M^{2+}) se répartissent entre deux sites interstitiels : 32 sites octaédriques (O_h) dont seulement la moitié sont occupés et entourés de 6 ions d' O^{2-} , et 64 sites tétraédriques (T_d) dont un huitième sont occupés et entourés par 4 ions d' O^{2-} (Figure I.2), on aura donc 16 cations hexa-coordonnés et 8 cations tétra-coordonnés dans la maille spinelle. La distance entre un ion dans le site O_h et les atomes d'oxygène qui l'entourent est égale à $0.216a$, (a est le paramètre de maille), qui est relativement différente de la distance entre le site T_h et les atomes d'oxygène ($0.25 a$) [1]

¹ Le mot ferrite (masculin) : tout ferrite de type MFe_2O_4 (M = métal de transition) Fe_3O_4 : la ferrite de fer (féminin) dite aussi magnétite

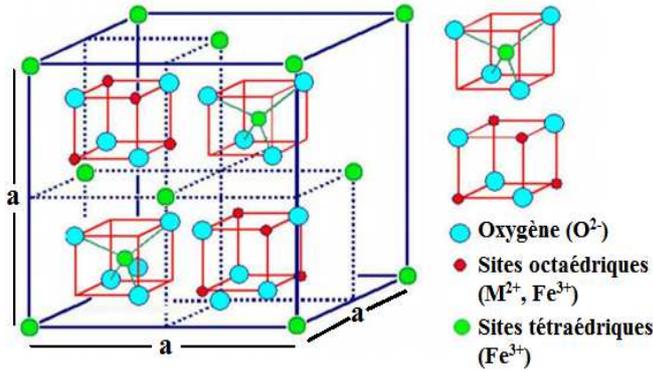


Figure I.1 : Structure spinelle $A_8B_{16}O_{32}$
(8 cubes AB_2O_4)

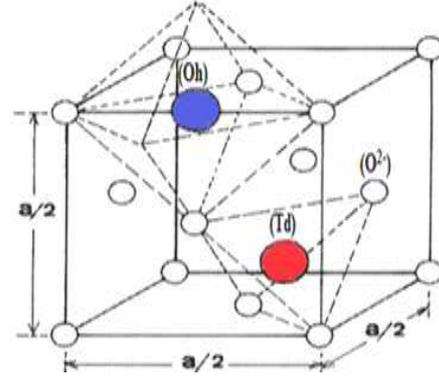
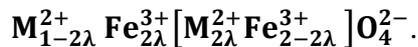


Figure I.2 : Emplacement des sites O_h (site A) et T_d (site B) dans la structure spinelle

I.1.1 Propriétés physico-chimiques de la structure spinelle

La plupart des propriétés physico-chimiques des ferrites spinelles dépendent fortement de la distribution des ions au sein des sites cristallographiques, leurs structures sont stables et pour de vastes gammes de température et de pression. Selon la répartition des cations (M^{2+} , Fe^{3+}) entre les sites O_h et T_d , on peut définir un terme λ appelé degré d'inversion, qui représente le pourcentage d'ions divalents arrangés dans les sites octaédriques. La formule générale dans le cas des ferrites spinelles s'écrit: (par convention, les sites O_h sont inscrits entre crochets) :



La répartition des cations sur les deux sites A (O_h) et B (T_d) dans la formule précédente dépend de plusieurs paramètres : le diamètre des ions, leur structure électronique, l'énergie électrostatique. Etant donné que les deux distances qui séparent un ion et les atomes d'oxygène qui l'entourent sont relativement différentes pour les deux sites, les plus gros ions ont tendance à occuper les sites octaédriques, les plus petits occupent quant à eux les sites tétraédriques. D'après le degré d'inversion λ , on distingue alors trois sortes de structures spinelles.

I.1.1.1 Ferrite spinelle normale

Dans certains cas des oxydes de fer MFe_2O_4 , le rayon de l'ion trivalent Fe^{3+} est plus grand que celui de l'ion divalent M^{2+} . En outre, tous les cations (Fe^{3+}) occupent des emplacements dans les sites octaédriques et tous les cations (M^{2+}) occupent les sites tétraédriques. Pour ce cas de figure $\lambda = 0$, et on dit que le ferrite spinelle est normal ou de structure directe; la formule structurale de telles ferrites est : $M^{2+} [Fe_2^{3+}] O_4^{2-}$ (Cas de ferrite de zinc).

I.1.1.2 Ferrite spinelle inverse

C'est la structure la plus répandue et commune dans les ferrites, dans cette dernière, tous les cations divalents (M^{2+}) préfèrent les sites O_h qui sont les plus gros emplacements, car ils sont plus gros que les cations trivalents (Fe^{3+}), les Fe^{3+} sont distribués également entre les sites O_h et T_d . Pour ceci $\lambda = 0.5$, on dit que le spinelle est inverse, et la formule structurale est de la forme:

Chapitre I : Etude bibliographique

$\text{Fe}^{3+}[\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ (Cas du ferrite de cobalt, la magnétite et le ferrite de nickel,...). En raison de présence d'un ordre ferrimagnétique (moment antiparallèles sur les sites O_h et T_d) et la présence d'autant de Fe^{3+} sur les sites T_d qu'en sites O_h , le moment magnétique dans ces ferrites sera compensé mutuellement : c'est donc le métal divalent (cations M^{2+}) dans les sites O_h qui détermine l'état magnétique du ferrite (voir tableaux I.1 et I.2). Et lorsque celui-ci n'est porteur d'aucun moment magnétique comme pour le Zn ou le Cd, l'aimantation résultante est nulle. C'est le cas du ferrite de zinc et du ferrite de cadmium. Toutefois, lorsque le zinc ou le cadmium sont associés à des ions porteurs de moments magnétiques, non seulement l'aimantation résultante n'est pas nulle mais elle peut être réglée en fonction du rapport ions magnétiques/ions amagnétiques. Cette propriété fait que les ferrites doux de structure spinelle les plus performants sont les ferrites mixtes de manganèse-zinc $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{Fe}_2\text{O}_4$ et de nickel-zinc $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

I.1.1.3 Ferrites spinelles mixtes

Ces structures sont intermédiaires entre les deux structures, normales et inverses, où les cations M^{2+} et Fe^{3+} occupent les deux sites O_h et T_d , elles sont liées au degré d'inversion qui dépend particulièrement de la vitesse de refroidissement et de la pression partielle d'oxygène. La formule structurale de ces ferrites est : $\text{M}_{1-2\lambda}^{2+}\text{Fe}_{2\lambda}^{3+}[\text{M}_{2\lambda}^{2+}\text{Fe}_{2-2\lambda}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$. Pour les ferrites mixtes le degrés d'inversion λ varie entre les valeurs 0.0 et 0.5 (on dit que le spinel est statistiquement désordonné), c'est le cas par exemple du ferrite de manganèse, où $\lambda = 0.2$.

Le degré d'inversion λ est généralement déterminé par la diffraction des neutrons. Le Tableau I.1 regroupe les paramètres structuraux et les configurations cationiques de quelques ferrites spinelles (on rappelle que les sites O_h sont écrits entre crochets):

Tableau I.1 : Paramètres structuraux et les configurations cationiques de quelques ferrites spinelles [2]

Ferrite	a (Å)	Densité_{th} (g/cm³)	λ	Configurations des cations	Structure
CoFe₂O₄	8.38	5.29	0.5	$\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]$	inverse
Fe₃O₄	8.39	5.24	0.5	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]$	inverse
NiFe₂O₄	8.34	5.38	0.5	$\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]$	inverse
ZnFe₂O₄	8.44	5.33	0	$\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]$	normale
MnFe₂O₄	8.50	5.00	0.2	$\text{Mn}_{0.8}^{2+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}[\text{Mn}_{0.2}^{2+}\text{Fe}_{1.8}^{3+}]$	mixte

Le paramètre de maille des principaux ferrites de structure spinelle varie entre 0.83 et 0.85 nm. La masse volumique théorique assimilée à la densité par les céramistes est obtenue à partir de la relation suivante:

$$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)} = 8M / N.a^3 \quad (\text{I.1})$$

Chapitre I : Etude bibliographique

Avec M (kg) masse molaire, N le nombre d'Avogadro et a (m) paramètre de maille. Elle varie respectivement de 5000 kg/m^3 à 5300 kg/m^3 pour les ferrites les plus utilisés (Mn-Zn et Ni-Zn).

I.1.2 Propriétés diélectriques

Les ferrites ne sont pas que de simples diélectriques, ils possèdent des propriétés diélectriques importantes, comme la grande résistivité électrique et les permittivités diélectriques.

I.1.2.1 Résistivité et conductivité électrique

A très basse fréquence, la caractéristique principale d'un matériau diélectrique est sa résistivité électrique. Pour les ferrites spinelle doux, la résistivité varie entre $10 - 10^4 \Omega.m$ selon la composition chimique et les conditions de synthèse, généralement les matériaux possédant des ions bivalents et trivalents d'un même atome, distribués dans des sites tétraédriques et octaédriques ont de faibles valeurs de résistivité. Par exemple pour la magnétite Fe_3O_4 la résistivité est d'environ $10^{-4} \Omega.m$, dans cette maille élémentaire, le passage d'un électron d'un ion (Fe^{2+}) en site O_h vers un ion (Fe^{3+}) en site T_d est réalisable sans changer la structure cristallographique, cette facilité de déplacement d'électrons se fait également pour la ferrite de Mn-Zn ($\rho = 1 \Omega.m$), ce qui implique leurs faibles valeurs de résistivité.

Pour les applications à hautes fréquences, on choisit des ferrites possédant les valeurs les plus élevées possibles de résistivité. Pour le ferrite de cobalt CoFe_2O_4 , l'échange d'électron d'un ion Co^{2+} vers un ion Fe^{3+} , ne peut se faire, sans modifier la structure cristallographique, ce qui produit une résistivité élevée ($\rho = 10^5 \Omega.m$), et un ferrite plus isolant, la même chose pour les ferrites de Ni-Zn: $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\rho = 10^6 - 10^8 \Omega.m$).

La conductivité électrique est inversement proportionnelle exponentiellement avec la température selon la Loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{K_B \cdot T}} \quad (\text{I.2})$$

Où σ_0 est la valeur maximale de la conductivité, E_a est l'énergie d'activation de valeurs entre 0.1 et 0.4 eV, et K_B la constante de Boltzmann ; σ_0 et E_a sont dépendantes de la structure du matériau. Donc, pour les ferrites spinelles, le comportement thermique est de type semi-conducteur ; généralement ces ferrites possèdent une conductivité de type n, parce qu'elles contiennent un excès de fer c-à-dire les porteurs majoritaires sont les électrons.

Lorsque la substitution cationique et le degré d'oxygénation sont changés, on obtient des compositions en défaut de fer, possédant un excès de trous, et on dit que la conductivité est de type p.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.2.2 Permittivité diélectrique

La permittivité ϵ d'un matériau isotrope, linéaire et homogène, est liée par le déplacement électrique \vec{D} et le champ électrique appliqué \vec{E} par la relation suivante: $\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E}$

avec, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ où: ϵ_r est la permittivité relative du matériau, et ϵ_0 est la permittivité du vide, tel que $\epsilon_0 = \frac{C^2}{\mu_0} = \frac{1}{36 \cdot \pi \cdot 10^9} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$.

La permittivité diélectrique peut exprimer en grandeur complexe, en fonction de la fréquence:

$\epsilon(f) = \epsilon'(f) - j\epsilon''(f)$ Où ϵ' est la partie réelle de la permittivité diélectrique complexe et ϵ'' est la partie imaginaire.

On peut exprimer la perte diélectrique par leur angle δ_e en fonction de ϵ' et ϵ'' par la relation : $\tan \delta_e = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$, à basse fréquence, les ferrites spinelles possèdent des valeurs de quelque dizaines de permittivités diélectriques pour les matériaux de forte résistivité (ferrite de nickel) et des valeurs de quelque centaines de milliers pour ceux le moins résistif (magnétite). La permittivité diélectrique de ces ferrites est souvent entre 10 et 15 F/m [3] à très haute fréquence.

I.1.3 Propriétés magnétiques

Le magnétisme est un des plus anciens phénomènes connus depuis l'antiquité (pierre d'aimant Fe_3O_4), Au 19^{ième} siècle la science a commencé à fournir des travaux avancés du phénomène du magnétisme avec les activités de M. Faraday (1791-1867) et de J. C. Maxwell (1831-1879). Il existe trois types de magnétisme : le ferromagnétisme qui caractérise des matériaux possédant des moments magnétiques parallèles donnant lieu à de fortes valeurs de susceptibilités (χ) positives comme par exemple (Fe, Co, Ni, ...); l'antiferromagnétisme dont les moments de valeurs identiques sont orientés de manière antiparallèle les uns aux autres avec une susceptibilité (χ) de valeurs positives faibles (NiO, MnF_2 , ...); et le ferrimagnétisme qui est à mi-chemin entre les deux premiers types, c-à-dire possédant des moment de valeurs différentes antiparallèles avec toujours des susceptibilités (χ) positives.

Les ferrites font partie justement de cette famille du plus vieil aimant du monde qui est la magnétite ou ferrite de fer Fe_3O_4 et présentent un ordre ferrimagnétique, d'où l'appellation ferrites.

I.1.3.1 Le ferrimagnétisme

Les propriétés magnétiques des ferrites spinelles s'interprètent dans le cadre de la théorie du ferrimagnétisme qui a été établie par L. Néel en 1948 [4]. Cette théorie repose sur l'existence d'interaction spin-spin entre les cations métalliques dans les deux sites T_d et O_h de la structure spinelle, donnant la configuration de deux sous-réseaux de moments magnétiques orientés antiparallèlement avec des valeurs différentes. Le moment magnétique d'un ion dans chaque sous-réseau, est calculé selon les règles de Hund, qui attribue au cation un moment égal à la valeur du moment de spin, le moment orbital étant négligé, on aura par exemple : $5\mu_B$ pour Fe^{3+}

Chapitre I : Etude bibliographique

et Mn^{2+} , $4\mu_B$ pour Fe^{2+} , $3\mu_B$ pour Co^{2+} , $2\mu_B$ pour Ni^{2+} , $1\mu_B$ pour Cu^{2+} , 0 pour Zn^{2+} . Le moment magnétique ou l'aimantation à saturation des ferrites spinelle est égale à la différence des aimantations des deux sites O_h et T_d à $T \approx 0K$.

$$M_s(0K) = \Sigma \text{ moments dans les sites } O_h - \Sigma \text{ moments dans les sites } T_d$$

Le Tableau I.1 regroupe les valeurs théoriques et expérimentales des moments à saturation de différentes ferrites. On remarque un accord entre les deux valeurs de moment dans la plupart des ferrites, excepté le ferrite de cobalt où la contribution orbitale est loin d'être négligeable.

Dans le cas du ferrite de zinc (structure normale ou directe), l'échange entre les cations Fe^{3+} qui se trouvent sur le site octaédrique favorise l'arrangement antiparallèle entre eux (voir partie super-échange-paragraphe suivant).

Tableau I.2 : Moments magnétiques à saturation théoriques et expérimentales des cations de quelques ferrites spinelles (en magnéton de Bohr (μ_B))

Ferrite	Site T_d	Site O_h	μ_{T_d} (μ_B)	μ_{O_h} (μ_B)	μ_{th} (μ_B)	μ_{exp} (μ_B)
CoFe ₂ O ₄	Fe ³⁺ [\uparrow]	Fe ³⁺ [\downarrow] Co ²⁺ [\downarrow]	5	5 + 3	3	3.7
Fe ₃ O ₄	Fe ³⁺ [\uparrow]	Fe ³⁺ [\downarrow] Fe ²⁺ [\downarrow]	5	5 + 4	4	4.1
NiFe ₂ O ₄	Fe ³⁺ [\uparrow]	Fe ³⁺ [\downarrow] Ni ²⁺ [\downarrow]	5	5 + 2	2	2.3
ZnFe ₂ O ₄	Zn ²⁺ [\uparrow]	Fe ³⁺ [\uparrow] Fe ³⁺ [\downarrow]	0	5 - 5	0	0
MnFe ₂ O ₄	Fe _{0.2} ³⁺ [\uparrow] Mn _{0.8} ²⁺ [\uparrow] 1 μ_B 4 μ_B	Fe _{1.8} ³⁺ [\downarrow] Mn _{0.2} ²⁺ [\downarrow] 9 μ_B 1 μ_B	1 + 4	9 + 1	5	4.6

I.1.3.2 Super-échange

Dans les ferrites spinelles, le couplage magnétique le plus dominant, est de type super-échange d'Anderson. En effet, cette interaction fait intervenir des cations de même charge liés à un même anion d'oxygène [5]. L'intensité du couplage super-échange dépend de la nature des deux cations, de l'angle et de la longueur de liaison cation-O-cation dans les sites T_d et O_h , de sorte que : plus cette dernière est longue, plus le couplage est faible, d'un autre coté, plus l'angle est proche de 180°, plus le couplage est intense. Les interactions T_d-T_d' et O_h-O_h' au sein des sous-réseaux sont donc négligeables vis-à-vis des interactions T_d-O_h , comme le montre la Figure I.3. La Figure I.3 (a) représente une situation caractéristique d'un oxyde ferrimagnétique. Dans certains cas, lorsque l'interaction T_d-O_h est inférieure à O_h-O_h' , l'alignement parallèle de O_h et de O_h' est perturbé. Les spins des sous-réseaux octaédriques ne sont plus colinéaires, ils présentent alors une configuration triangulaire (figure I.3 (b)). Dans une telle situation le moment magnétique expérimental est inférieur à celui calculé grâce à la théorie de Néel. Ces phénomènes se vérifient notamment lors de l'introduction de cations non magnétiques tels que Zn^{2+} et Cd^{2+} au sein de la structure spinelle.

Pour les forts dopages (ZnFe₂O₄ ou CdFe₂O₄), l'interaction O_h-O_h devient même prédominante et les composés sont alors antiferromagnétiques. Le couplage atomique de tels matériaux est antiparallèle et d'amplitude équivalente, résultant en un moment magnétique nul. La

Chapitre I : Etude bibliographique

susceptibilité est alors très faible et positive. Les couplages sont détruits sous l'effet de l'agitation thermique pour une température critique, dite température de Néel. Au-dessus de cette température, les matériaux antiferromagnétiques deviennent paramagnétiques [6].

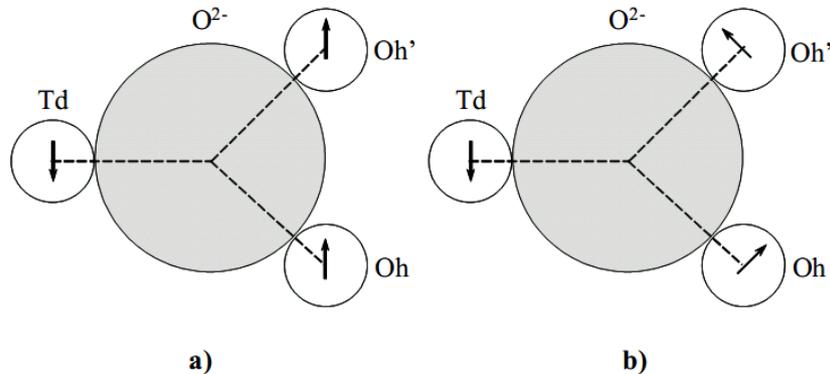


Figure I.3 : Interaction cation-O-cation (super-échange) entre deux sous réseaux [6]

I.1.3.3 Mécanismes d'aimantation

a. Domaines magnétiques

Lorsqu'un corps magnétique possède des cristallites de taille supérieures à un micromètre, il ne peut être aimanté spontanément et uniformément : pour minimiser son énergie interne, et à l'équilibre thermodynamique, il va se subdiviser en domaines ordonnés donnant ainsi lieu à une aimantation totale nulle. En effet, P. Weiss en 1907, a introduit une première tentative appelée théorie du champ moyen ou du champ moléculaire, il expliqua ce phénomène par la division du matériau en domaines magnétiques appelés domaines de Weiss. Ces domaines aux directions différentes sont séparés par zones de transition représentées des parois (voire Figure I.4), à l'intérieur de laquelle l'aimantation locale est saturée. Cette théorie est démontrée par F. Bitter, Hamos et Thiessen en 1931. Indépendamment l'un de l'autre, ils ont pu observer réellement ces domaines.

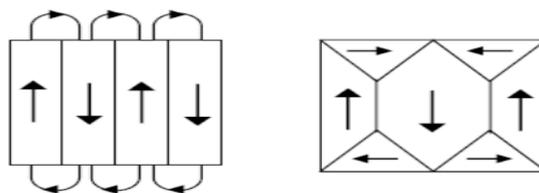


Figure I.4 : Création de domaines de Weiss et la diminution de l'énergie

Il existe deux types de parois, paroi de Néel, où l'aimantation tourne dans le plan d'une couche mince d'épaisseur très petite ($\leq 400 \text{ \AA}$) devant l'épaisseur de la paroi, leur pôles de spin apparaissant dans le corps ferromagnétique. La paroi de Bloch, où l'aimantation tourne de 180° ou 90° dans le plan de la paroi d'une couche épaisse d'épaisseur ($\geq 1000 \text{ \AA}$), les pôles de spin apparaissent dans la surface de la couche. La Figure I.5 représente les deux types de parois de domaines.

Chapitre I : Etude bibliographique

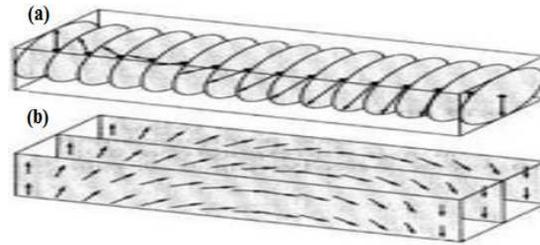


Figure I.5 : (a) Paroi de Bloch (b) Paroi de Néel

b. Cycle d'hystérésis

Lorsque l'on applique un champ magnétique extérieur H_{ext} , les parois de Bloch se déplacent, conduisant à une extension des domaines magnétiques orientés dans le sens du champ appliqué croissant au détriment des autres, les moments s'orientent dans la même direction du champ, et produisent une aimantation macroscopique non nulle. Ce phénomène est à l'origine de la courbe de première aimantation et du cycle d'hystérésis, qui sont deux caractéristiques importantes des matériaux ferrimagnétiques. En effet, l'hystérésis est le cœur du comportement ferromagnétique ou ferrimagnétique, parce que, la plupart des applications technologiques (l'enregistrement magnétique, moteurs électriques, transformateurs, ...) reposent sur l'aspect particulier de ce cycle (effet mémoire du matériau).

Par définition, le cycle d'hystérésis d'un matériau ferrimagnétique est la variation de l'induction B ou l'aimantation M en fonction du champ magnétique extérieur appliqué H_{ext} . Le premier expérimentateur, a remarqué ce comportement spécifique d'hystérésis dans le cas du fer, c'est J-A. Ewing [7].

La Figure I.6 représente les différentes parties d'un cycle d'hystérésis magnétique :

La trajectoire OABC : c'est la courbe de première aimantation, lorsque le champ est suffisamment intense, un seul domaine favorablement occupera tout le matériau, la variation d'aimantation tend asymptotiquement vers sa valeur maximale, désignée comme aimantation à saturation (M_s).

La trajectoire CD: Lorsque le champ d'excitation est nul, les parois sont bloquées et une part des spins reste orientée dans la direction du champ appliqué initialement, le matériau conserve une aimantation résiduelle appelée aimantation rémanente positive M_r .

La trajectoire DE: Si on applique un champ magnétique en sens inverse, l'aimantation devient nulle, lorsque le champ arrive à une valeur spécifique à chaque matériau, ce champ est appelé champ coercitif, noté H_c .

La trajectoire FG : est similaire à celle de **CD**, avec une polarisation inverse, il résulte une valeur négative de M_r .

La trajectoire GH : est similaire à celle de **DE**, avec une polarisation inverse, il résulte une valeur positif de H_c .

La trajectoire EF : Si on continue d'appliqué un champ dans le sens inverse, l'aimantation va augmenter jusqu'à elle atteint sa saturation négative.

La trajectoire HC est similaire à **EF**, avec une polarisation inverse.

La trajectoire CDEFGHC : représente le cycle d'hystérésis majeur.

Chapitre I : Etude bibliographique

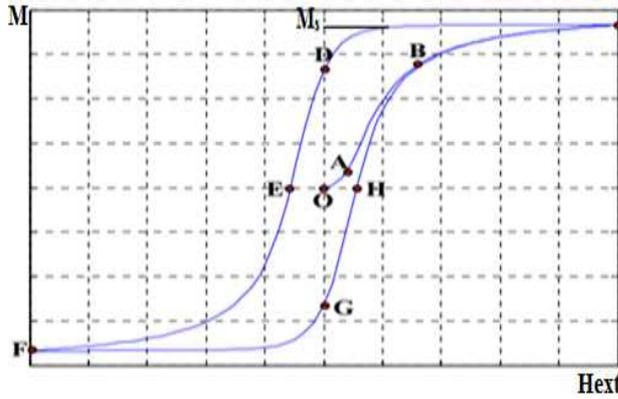


Figure I.6 : Différentes parties d'un cycle d'hystérésis magnétique

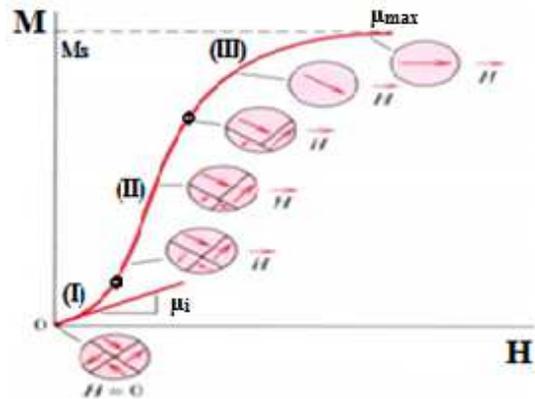


Figure I.7 : Courbe de première aimantation

Dans la Figure I.7, la courbe de première aimantation, se sépare en trois régions:

Région I : Une évolution lente aux faibles champs, perturbe et modifie légèrement les parois de Bloch. Ce mécanisme entraîne une augmentation réversible de l'aimantation et détermine le domaine de perméabilité initiale μ_i ; **Région II :** Pour un champ appliqué plus fort, l'aimantation croît très rapidement de façon irréversible, s'accompagne d'un mouvement des parois qui vont s'ancrer sur des défauts dans le cristal (dislocations, hétérogénéités, présence d'autres phases...); **Région III :** Pour des champs très intenses, les parois de Bloch n'existent plus, et les moments sont presque tous alignés selon la direction du champ appliqué. L'aimantation atteint sa valeur de saturation M_s et détermine le domaine de perméabilité maximal μ_{max} .

1.1.3.4 Champ Coercitif :

La coercivité est une propriété extrinsèque importante, elle est fortement dépendante des propriétés microstructurales du matériau telles (taille, forme, composition, et texture des grains...), qui sont liées aux conditions expérimentales. Le champ coercitif (H_c) est le champ magnétique appliqué avec une direction donnée, dans un matériau pour annuler leur aimantation. Son unité est l'œrsted (Oe), dans le système (cgs), et A/m dans le système international. Grâce au champ coercitif, on peut définir deux catégories de ferrites :

a. Ferrites doux :

Les ferrites doux ont un champ coercitif de faible valeur (quelques A/m), ils peuvent être aimantés facilement, par l'application d'un champ faible, donc ils possèdent des perméabilités magnétiques élevées. Ces matériaux sont utilisés pour la conception des moteurs ou les transformateurs et les pièces de blindage magnétique, c'est le cas de la majorité des ferrites spinelles MFe_2O_4 .

b. Ferrites dures :

Les ferrites dures possèdent une forte coercitivité (centaines de kA/m), ils ont des inductions rémanentes de quelque centaines de mT. Ils sont utilisés pour les applications des aimants permanents, les éléments de mémoire, et la magnéto-optique (ferrites de Bi dopés Dy, Ga ; cobaltites de fer et ferrites hexagonaux...).

Chapitre I : Etude bibliographique

La Figure I.8 suivante décrit la différence entre les deux types des ferrites :

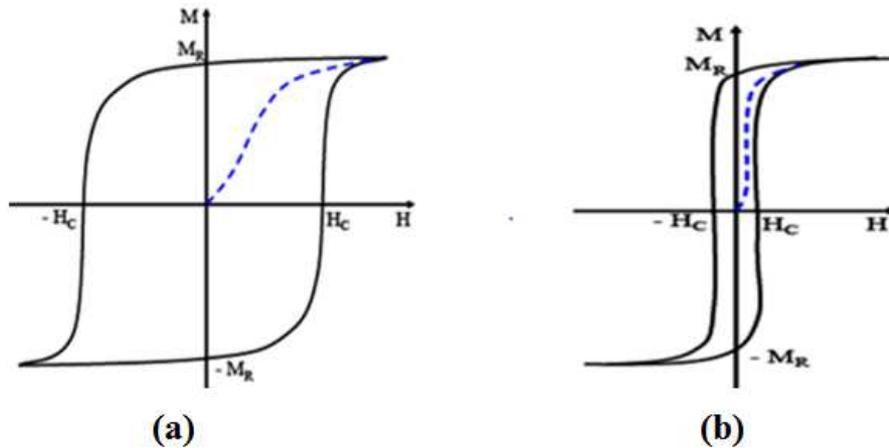


Figure I.8 : Cycles d'hystérésis d'un matériau magnétique : a) dur, b) doux

1.1.3.5 Température de curie:

La température est un paramètre très important qui a une grande influence sur les propriétés magnétiques. En effet, la température pour laquelle les ferrites passent d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique, est appelée la température critique de curie T_c . Au-delà de cette température, on observe une décroissance brutale de l'aimantation à saturation qui s'annule à T_c . Dans le domaine d'application, il est préférable d'utiliser un matériau avec une haute T_c pour conserver des aimantations élevées. Les températures de Curie des principales ferrites spinelles et leurs aimantations à saturation (M_s) sont rassemblées dans le Tableau I.3:

Tableau I.3 : Aimantation à saturation à $T= 0^\circ\text{K}$ et $T=293^\circ\text{K}$, et température de Curie des principales ferrites spinelle [8]

Ferrite spinelle	M_s à 0°K (T)	M_s à 293°K (T)	T_c ($^\circ\text{C}$)
CoFe_2O_4	0.60	0.53	520
Fe_3O_4	0.64	0.60	585
NiFe_2O_4	0.38	0.34	585
MnFe_2O_4	0.70	0.50	300

1.1.3.6 Energie d'anisotropie :

L'énergie d'anisotropie, est une propriété magnétique très importante dans plusieurs applications technologiques pour le bon fonctionnement d'un dispositif. Elle est définie par la dépendance de l'énergie en fonction de la direction de l'aimantation d'une position de facile aimantation à une autre plus difficile, où les moments vont s'aligner dans une ou plusieurs directions particulières du matériau. Cette énergie peut avoir trois origines principales :

Chapitre I : Etude bibliographique

a. Energie d'anisotropie magnétocristalline :

C'est la plus importante source d'énergie, elle est définie par l'orientation privilégiée de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques, elle possède deux origines principales : le couplage spin-orbite et le champ cristallin de l'atome. Pour les métaux de transition 3d, le champ cristallin est plus fort que le couplage spin-orbite, dans ce cas l'énergie d'anisotropie magnétocristalline dépend de la symétrie locale de ce champ: en symétrie cubique (plusieurs axes de facile aimantation) ou bien en symétrie hexagonale ou uniaxiale (un seul axe de facile aimantation), elle s'exprime par les deux équations suivantes :

$$E_{\text{am-cub}} = K_1 \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \cdot \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2$$
$$E_{\text{am-hex}} = K_1 \cdot V \cdot \sin^2 \theta + K_2 \cdot V \cdot \sin^4 \theta$$

Où K_1 , K_2 sont les constantes d'anisotropie magnétocristalline du premier et second degré, α_1 , α_2 , α_3 sont les cosinus directeurs du moment par rapport aux trois directions du cristal. V c'est le volume de la particule, θ l'angle entre le vecteur aimantation et l'axe de facile aimantation. Juin

Dans la plupart des ferrites spinelle, la direction [111] correspond à la direction facile, et le terme K_2 peut être négligé et ignoré devant K_1 . La valeur de K_1 est plus souvent négative, exceptée pour CoFe_2O_4 où elle est largement positive, c'est pour cette raison qu'il est beaucoup plus considéré comme un ferrite dur. Les constantes d'anisotropie magnétocristalline des principales ferrites simples sont montrées dans le Tableau I.4.

Tableau I.4 : Constante K_1 de quelques ferrites spinelles à température ambiante [9]

Ferrite	K_1 (kJ/m ³)
CoFe ₂ O ₄	300
Fe ₃ O ₄	-11
NiFe ₂ O ₄	-6.2
MnFe ₂ O ₄	-2.8

b. Energie d'échange

Cette énergie est due à l'interaction entre les spins électroniques, qui est d'origine quantique électrostatique locale et directe. Elle a été observée pour la première fois par W. H. Meiklejohn et C. P. Bean en 1956, sur l'interface des particules de cobalt oxydées en surface en CoO [10]. L'énergie d'échange est positive, pour une configuration de spins parallèles, et négative pour une configuration de spins antiparallèles, Elle s'exprime par l'équation :

$$E_{\text{éch}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J_{ij} \cdot \vec{M}_i \cdot \vec{M}_j - K_{\text{éch}} \sum_{i=1}^N \vec{M}_i \cdot \vec{M}_m \quad (\text{I.3})$$

Où J_{ij} est l'intégrale d'échange ($J_{ij} < 0$), $K_{\text{éch}}$ est la constante d'anisotropie d'échange, M_i , M_j et M_m sont les vecteurs aimantations de la particule i , de la particule j et de la matrice, respectivement.

c. Energie dipolaire:

Cette énergie (s'appelle aussi énergie magnétostatique) est due à l'interaction entre deux particules de moments magnétiques \vec{m}_1 et \vec{m}_2 , séparées par la distance r , cette interaction s'oppose à l'établissement d'une aimantation macroscopique. L'énergie associée peut s'exprimer par :

$$E_{\text{dip}} = \frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \quad (\text{I.4})$$

I.2 Magnétisme dans les nanoferrites

Au niveau nanoscopique, les ferrites spinelles présentent des propriétés structurales et magnétiques différentes de celles observées à l'état macroscopique. La réduction de la taille d'un matériau ferrimagnétique crée plusieurs conséquences telles que, la structure monodomaine, le superparamagnétisme,...

I.2.1 Structure monodomaine

Il est établi que les matériaux magnétiques de tailles macroscopiques sont constitués de multitudes de domaines structuraux, divisés en domaines magnétiques séparés par les parois de Bloch. Cependant, plus la taille de l'objet diminue, plus leur diamètre devient inférieure à une valeur critique, à partir de laquelle, la création des parois de Bloch devient défavorable et coûteuse en termes d'énergie, l'objet devient composé d'un seul domaine et les moments sont tous orientés parallèlement (aimantation uniforme) (voire Figure I.9 (a)), et par conséquent la structure change et devient 'monodomaine'. Le diamètre critique d'un monodomaine magnétique a été évalué en 1946, par C. Kittel, qui a montré que les particules et les couches minces peuvent posséder des monodomaines. Le diamètre critique (D_c) d'un nanocrystal sphérique, au-dessous duquel celle-ci reste monodomaine, est donné par :

$$D_c = \frac{18\sqrt{A \cdot K}}{\mu_0 \cdot M_s^2} \quad (\text{I.5})$$

Où A est la constante d'échange (J/m), K est la constante d'anisotropie uniaxiale (kJ/m^3), μ_0 est la perméabilité du vide ($4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$) et M_s l'aimantation à saturation ($\text{A.m}^2/\text{Kg}$). La taille critique en dessous de laquelle un cristal est monodomaine est de l'ordre de 10 à 50 nm. Les spins dans la structure monodomaine restent couplés, et lorsque les particules sont très petites, la plupart des atomes se trouve en surface, ce qui conduit à l'augmentation du rapport surface/volume, conduisant à l'énergie d'anisotropie de surface, qui peut s'écrire comme suit:

$$E_s = K_s \cdot \cos^2(\theta) \quad (\text{I.6})$$

Avec K_s la constante d'anisotropie surfacique, θ l'angle entre l'aimantation et la perpendiculaire à la surface.

Chapitre I : Etude bibliographique

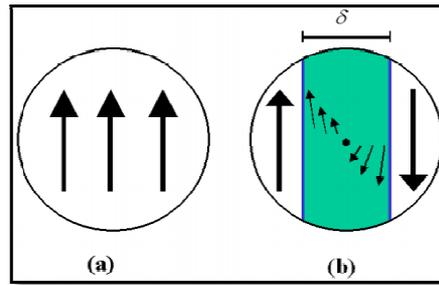


Figure I.9 : configurations magnétiques énergétiquement favorable (a) aimantation uniforme (structure monodomaine) ; (b) structure en domaines à 180°

Un objet monodomaine porte un moment magnétique permanent, qui représente la somme des moments magnétiques de tous les atomes, appelé macrospin (μ). Si tous les moments des atomes de la particule (μ_{at}) sont équivalents, $\mu = n \cdot \mu_{at}$ où n est le nombre d'atomes de la particule. A l'équilibre thermique, pour une nanoparticule monodomaine d'anisotropie uniaxiale, avec un champ extérieur nul, l'énergie est donnée par la relation $K \cdot V \cdot \sin^2 \theta$ où θ est l'angle entre l'aimantation et l'axe de facile aimantation. Cette énergie possède deux états minimums pour lesquels le macrospin est orienté selon un axe de facile aimantation et peut adopter deux positions d'équilibre : parallèle ou antiparallèle. Les deux états sont séparés par une barrière d'énergie $E_B = K \cdot V$, où K est la constante d'anisotropie effective, V est le volume de particule (voire Figure I.10).

Si on applique un champ magnétique, le volume des monodomaines augmente par déplacement des parois de Bloch et les moments magnétiques (aimantations) vont basculer d'une direction de facile aimantation vers une autre selon l'orientation du champ. L'énergie nécessaire à la rotation de ces aimantations est l'énergie d'anisotropie magnétocristalline qui est associée à l'énergie de barrière.

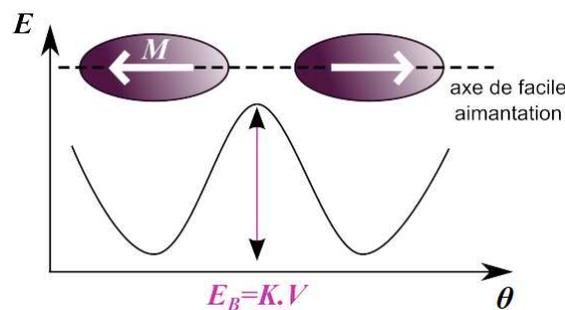


Figure I.10 : Énergie d'un monodomaine d'anisotropie uniaxiale en fonction de la direction d'aimantation

I.2.2 Superparamagnétisme

Un matériau ferrimagnétique à l'état superparamagnétique est caractérisé par des cristaux magnétiques monodomaines, bien séparés les uns des autres, sans interactions réciproques, dont la taille est inférieure à celle d'un monodomaine et donc complètement aimantés. C'est la raison pour laquelle ils sont également nommés nano-aimants.

Chapitre I : Etude bibliographique

En termes d'énergie, plus la taille des grains diminue, plus l'énergie d'anisotropie $K.V$ est réduite et à une température donnée, elle sera comparable à l'énergie thermique $K_B.T$. Les moments retrouvent leurs orientations aléatoires d'un axe de facile aimantation à l'autre, et ceci même à l'arrêt du champ magnétique appliqué extérieur. Lorsque l'énergie d'agitation thermique devient supérieure à l'énergie d'anisotropie ($K_B.T > E_B$), le macrospin oscille entre deux positions d'équilibre (Figure I.11). Ce comportement est appelé superparamagnétisme de Néel [11]. Par la suite on mettra en évidence les principales caractéristiques du comportement superparamagnétique.

1.2.2.1 Relaxation superparamagnétique:

L'état superparamagnétique est caractérisé par le temps de relaxation τ et la température de blocage T_B . Ces deux grandeurs dépendent du volume de la particule et du temps d'acquisition de mesure caractéristique de la technique expérimentale utilisée (t_{mes}), tels que :

- Si $\tau < t_{mes}$ l'aimantation fluctue dans toutes les directions pendant la mesure, une moyenne sur le temps est nulle, et le matériau présente un comportement paramagnétique.
- Si $\tau > t_{mes}$ l'aimantation de la particule se trouve dans un état bloqué.

a. Temps de relaxation

C'est le temps intrinsèque moyen nécessaire pour que l'aimantation bascule spontanément d'une direction facile à l'autre. Il a été étudié pour la première fois sur des nanoparticules superparamagnétique par Gillis et Koenig en 1987 [12]. Le temps de relaxation τ (s) pour une nanoparticule monodomaine et isolée, est le temps caractéristique de franchissement de la barrière d'activation $E_B = K.V$ d'un minimum d'énergie à l'autre. Le premier calcul de ce temps a été effectué par Louis Néel [13] et il est décrit par une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{K_B \cdot T}\right) \quad (I.7)$$

Avec τ_0 le temps intrinsèque de retournement de l'aimantation défini par l'expérimentateur ($\tau_0 \approx 10^{-9}$ à 10^{-11} s) [14]; K la constante d'anisotropie de la substance, V le volume de l'objet, K_B la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$) et T la température du milieu (K).

Donc, plus le volume de l'objet est petit, plus le temps de relaxation sera petit, au point où l'orientation magnétique va varier jusqu'à plusieurs fois par seconde [15].

b. Température de blocage

C'est la température de transition de nanoparticule du l'état de relaxation superparamagnétique à l'état bloqué, où en dessous de laquelle la direction de l'aimantation est bloquée dans l'une des directions de facile aimantation ($K_B.T < E_B$) comme le montre la Figure I.11. Dans le cas d'une rotation uniforme des moments sans interaction, et en champ nul ou très faible et si $E_B = K.V \approx K_B.T_B \cdot \ln\left(\frac{\tau_0}{\tau_{mes}}\right)$, on peut écrire :

$$T_B = \frac{E_B}{K_B \cdot \ln\left(\frac{\tau_0}{\tau_{mes}}\right)} \quad (I.8)$$

Chapitre I : Etude bibliographique

Si t_{mes} est de l'ordre de 100s et $\tau_0 \approx 10^{-10}$ s [16], on arrive à une estimation très utilisée pour la température de blocage : $T_B = \frac{E_B}{25K_B}$

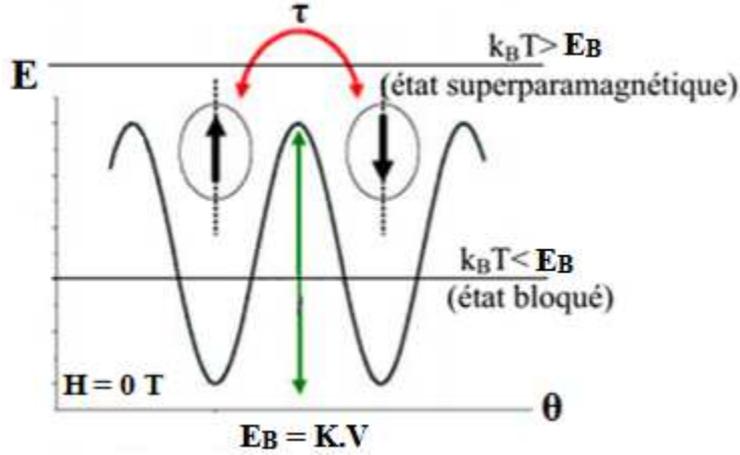


Figure I.11 : Schéma des deux orientations possibles de l'aimantation selon l'axe facile, avec le profil des états énergétiques

1.2.2.2 Taille limite (critique) du superparamagnétisme et coercivité

La taille critique pour qu'une particule soit superparamagnétique est donnée par :

$$d_s = \left(\frac{150 K_B \cdot T}{\pi \cdot K} \right)^{1/3} \quad (I.9)$$

Cette taille critique superparamagnétique dépend de la température de blocage, qui à son tour dépend du temps de relaxation (équation 8) ; ce dernier dépend aussi de la distribution de la taille des particules.

Pour une assemblée de nanoparticules de même volume V et sans interaction, et dans le cas de particules sphériques ; et pour que l'aimantation bascule une fois par seconde selon l'axe facile, on peut extraire la relation de H_c à partir de l'équation :

$$K \cdot V \left(1 - \frac{J_s \cdot H_c}{2K} \right)^2 = 25 K_B \cdot T \quad (I.10)$$

avec $J_s = \mu_0 M_s$ est la polarisation spontanée de la particule ; et pour $V = \frac{\pi \cdot D^3}{6}$, on trouve :

$$H_c = \frac{2K}{J_s} \left(1 - \sqrt{\frac{150 K_B \cdot T}{\pi \cdot K \cdot d^3}} \right) = \frac{2K}{J_s} \left[1 - \left(\frac{d_s}{d} \right)^{3/2} \right] \quad (I.11)$$

Avec d est le diamètre de particule.

À partir de la relation de H_c précédente, on peut représenter schématiquement l'allure de l'évolution du champ coercitif en fonction de diamètre de particule (Figure I.12), tel que :

Dans le cas d'une particule monodomaine où le diamètre de la particule $d \geq d_s$, le champ coercitif H_c augmente avec l'augmentation de diamètre, par contre dans le cas d'une particule polydomaines, où $d \geq d_c$ (diamètre de transition mono/polydomaine) ; il a été observé expérimentalement que H_c diminue quand la taille des particules augmente, à cause de la

rugosité à la surface des particules qui tend à diminuer le champ nécessaire à la création de parois de domaines, et la présence de défauts comme des dislocations [16].

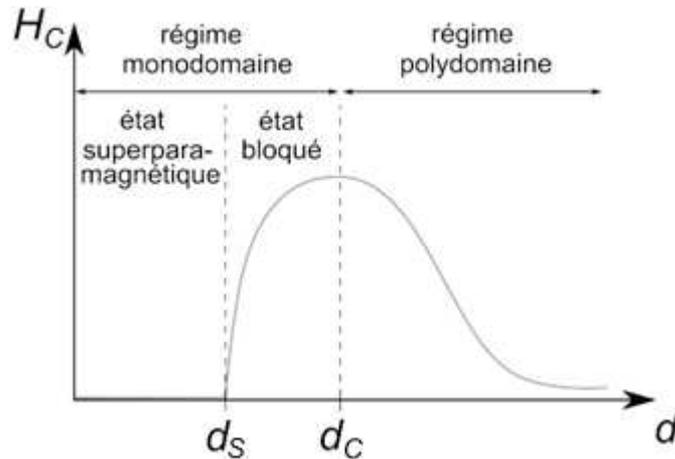


Figure I.12 : Évolution du champ coercitif avec le diamètre d d'une particule [16]

I.2.2.3 Mesures ZFC/FC

Les mesures d'aimantation magnétiques (ZFC/FC), c'est à dire Zero-Field-Cooled / Field Cooled à bas champ, permettent de mettre en évidence les propriétés superparamagnétique, comme la transition : état superparamagnétique / état bloqué, et la température de blocage T_B . De plus, elles apportent des informations sur la distribution volumique et l'énergie de barrière ; en l'absence d'interactions, elles présentent des informations sur la distribution de taille des NP_S et leur anisotropie. La technique ZFC/FC se décompose en deux parties :

a. Mesure ZFC

En l'absence de champ magnétique appliqué, l'échantillon est refroidi à partir d'une température pour laquelle toutes les particules sont à l'état superparamagnétique, jusqu'à la plus basse température (2 K), où les moments magnétiques sont alors bloqués ($\tau > \tau_{mes}$). Ensuite, un faible champ magnétique (de quelques dizaines à quelques centaines d'Oersted) est appliqué et on enregistre l'aimantation en augmentant la température jusqu' à 300K.

À partir de la valeur de l'aimantation ZFC, qui doit être nulle à température minimum, on peut déterminer la température de blocage T_B , où les moments magnétiques des nanoparticules sont gelés dans une orientation aléatoire.

b. Mesure FC

Le processus de mesure de l'aimantation FC se fait par le refroidissement de l'échantillon sous champ magnétique appliqué assez faible (qq Oe à qq centaine d'Oe), de 300 à 2 °K. La forme de la courbe FC dépend fortement de la vitesse de refroidissement, qui induit une température de blocage liée à cette vitesse. Chantrell et Wolhfarth [17] ont développé le modèle qui prédit que pour une température $T > T_B$, le système reste à l'équilibre thermodynamique, et lorsque $T < T_B$, l'aimantation est bloquée à l'équilibre. Enfin, il faut noter qu'il n'y a pas de différence appréciable si les vitesses de refroidissement et de chauffage ne sont pas très différentes.

Chapitre I : Etude bibliographique

Les courbes ZFC et FC se superposent jusqu'à la température T_B (Figure I.13), et comme les moments magnétiques sont tous figés dans la direction du champ appliqué, l'aimantation prend une valeur non nulle et elle croît jusqu'à atteindre la valeur maximale. En réalité, les particules possèdent une certaine distribution de taille, ce qui conduit à une distribution de températures de blocage, alors la courbe ZFC/FC possède un pic assimilé à la température de blocage de l'échantillon. Ce pic qui sépare les zones ZFC/FC est d'autant plus aigu lorsque la distribution de taille des particules est petite, par conséquent on a une bonne détermination de T_B . La séparation des courbes ZFC/FC sera donc loin de T_B lorsque celle-ci est large.

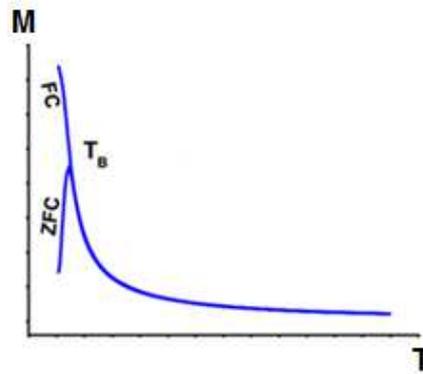


Figure I.13 : Courbe ZFC/FC et détermination de la température T_B

I.2.2.4 Cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis représente la réponse d'un matériau à un champ appliqué. Il décrit les caractéristiques magnétiques d'un échantillon dans un système constitué de nanoparticules monodomaine en interaction à l'état superparamagnétique de manière très différente que pour un système multidomaine, à cause de l'interaction d'échange qui impose le parallélisme des moments magnétiques dans une échelle de longueur qui s'appelle longueur de corrélation d'échange. Dans le cas d'aimantation idéale pour un ensemble de NP_S identiques, sans interaction, à l'état superparamagnétique, le comportement de ces NP_S aux champs faibles suit la loi de Curie, alors que sur toute la gamme de champs appliqués, l'équation de Langevin décrit leur comportement ; l'aimantation globale moyenne s'annule à nouveau et la courbe d'aimantation obtenue ne présente pas d'hystérésis, ce qui est différent à l'état bloqué qui représente un cycle d'hystérésis avec leur caractéristiques (Figure I.14).

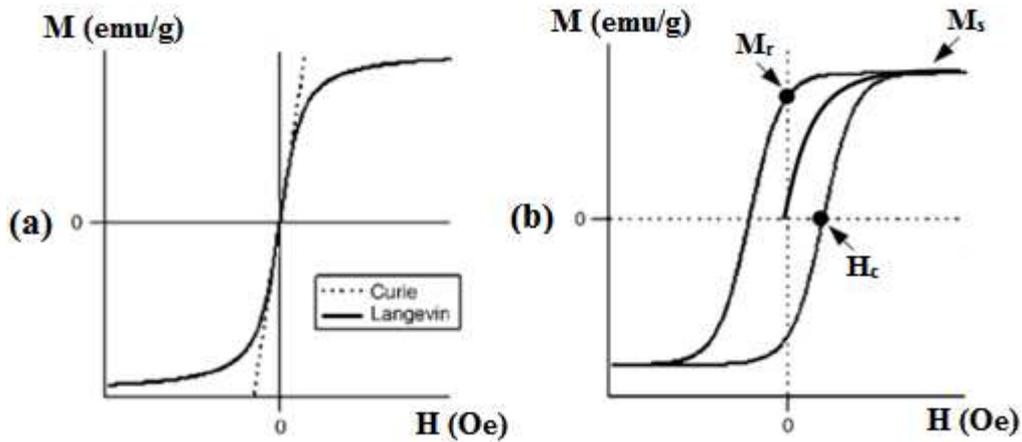


Figure I.14 : Courbes : a) d'ensemble de NP_S dans l'état superparamagnétique; b) dans l'état bloqué [18]

I.3 Cas particulier des ferrites de cobalt et de fer

I.3.1 Ferrite de cobalt

Le ferrite de cobalt ($CoFe_2O_4$) est un matériau ferrimagnétique de couleur marron foncé de structure spinelle inverse avec des distances entre premiers voisins Oh et Th, $d_{Td-Oh} = 0.3473$ nm, $d_{Oh-Oh} = 0.2962$ nm, et $d_{Td-Td} = 0.3625$ nm [19] et paramètre de maille entre $8.37\text{\AA} - 8.38\text{\AA}$. Il possède un champ coercitif de $H_c = 5400$ Oe, un moment magnétique spécifique de $\mu_s = 75.2$ A.m²/kg et une aimantation à saturation modérée de $M_s = 398$ kA/m à 300 °K [20], une température de curie de $T_c = 520^\circ\text{C}$, une bonne stabilité mécanique et chimique [21] spécifique à la famille des ferrites, une résistivité élevée de l'ordre de $\rho = 10^5$ Ω .m, et une forte anisotropie magnétique qui le classera plutôt parmi les matériaux durs (Tableau I.4). Le $CoFe_2O_4$ est de plus en plus étudié dans la littérature à cause de son intérêt dans divers domaines d'applications comme la spintronique, les catalyseurs, le stockage magnétique et la biomédecine [22].

I.3.2 Ferrite de fer (magnétite)

La magnétite (Fe_3O_4) est le plus ancien aimant, de couleur noire et de structure spinelle inverse avec paramètre de maille $a = 8.39\text{\AA}$, elle représente l'exemple typique du minérale ferrimagnétique où l'interaction Th-Oh prédomine. Il a des propriétés magnétiques et électriques importantes : un moment magnétique spécifique de $\mu_s = 91.0$ A.m²/kg, une haute aimantation à saturation de $M_s = 477$ kA/m à 300 °K [20] et champ coercitif $H_c = 2.4-20.0$ kA/m [23]. Par contre parmi tous les ferrites, la magnétite est caractérisée par une conductivité élevée comprise entre 10^2 et 10^3 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 300 K qui est attribuée à un saut électronique d'un site à l'autre ; sa température de curie à l'état massif égale à 850 K, et égale à 738 K à l'échelles nanométriques [23]. La magnétite est la plus étudiée en raison d'abord de son existence à l'état naturel, de sa non-toxicité, et de ses propriétés magnétiques liées à leur taille nanométrique. Côté application, la magnétite est largement utilisée et dans tous les domaines allant de l'industriel à la médecine et le biomédical avec les fluides magnétiques, et récemment comme constituant de composants à haute magnétorésistance [24].

I.4 Les oxydes de fer

Les oxydes de fer sont parmi les matériaux les plus étudiés, car ils sont plus connus, omniprésents dans la nature par ce ils sont faciles à synthétiser avec un faible coût. Il existe plusieurs types d'oxydes de fer. Les deux les plus étudiés, sont la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). D'autres oxydes plus ou moins hydratés (hydroxides) existent comme la géothite ($\alpha\text{-FeOOH}$), la lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) et l'akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$).

Les NPs d'oxyde de fer à l'état superparamagnétiques, possèdent des propriétés magnétiques uniques qui font d'elles des matériaux très utilisables dans plusieurs domaines d'applications, surtout la biomédecine et le diagnostic médical [25], parce qu'elles sont biocompatibles et biodégradables, donc non toxiques aux êtres humains. Elles sont de très bons candidats comme agents de contraste multimodaux [26].

I.4.1 Maghémite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La maghémite est une espèce minérale de couleur marron sombre et une densité de 5.49 g/cm³. Sa structure est obtenue par l'oxydation de la magnétite, et présente la même formule chimique que l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Puisque tous les cations Fe^{2+} sont oxydés en cations Fe^{3+} , d'après leur migration vers la surface, le fer se trouve alors uniquement à l'état trivalent Fe(III), c'est à l'origine de l'apparition de lacunes cationiques dans les sites octaédriques. Si ces lacunes sont distribuées dans le réseau de façon ordonnée, la maghémite présente une symétrie cubique (groupe d'espace P4332) ou tétragonale (groupe d'espace P41212) avec $a = b = 8.347 \text{ \AA}$ et $c = 25.042 \text{ \AA}$ [27,28], et si les lacunes sont réparties aléatoirement, la maghémite appartient alors à la même symétrie que la magnétite (groupe d'espace Fd3m) [29]. C'est un matériau ferrimagnétique avec un moment magnétique de $1.25 \mu_B$ et température de Néel $< 300 \text{ °K}$ [30] ; avec une température de Curie $T_c = 600 \text{ °C}$ et une aimantation à saturation de $70\text{-}80 \text{ A.m}^2/\text{kg}$ [31]. La maghémite possède une bonne stabilité chimique et coût bas, par conséquent, elle est orienté à un large domaine d'applications comme pigment magnétique dans l'enregistrement électronique depuis la fin des années 1940 [32].

I.4.2 Hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

C'est un oxyde de fer de couleur marron brun de structure cristalline rhomboédrique de type (Al_2O_3), qui a été déterminée en 1925 par Pauling et al [33], et révisée en 1970 par Blake et al [34]. L'hématite est un composé d'un empilement compact d'octaèdres d'atomes d'oxygène où les cations Fe^{3+} , occupent 2/3 des sites octaédriques, et chaque cation entouré de 6 atomes d' O^{2-} avec des paramètres : $a = b = 5.03 \text{ \AA}$ et $c = 13.75 \text{ \AA}$ (Figure I.15). Le $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ possède une transition à la température $T_M = 265 \text{ °K}$ appelée température de transition de Morin à partir de laquelle l'axe de facile aimantation change l'orientation, tel que à $0 < T < T_M$ le matériau considéré comme un antiferromagnétique tandis qu'au $T > T_M$ le matériau présente un comportement de faible ferromagnétisme en raison de la désorientation des moments antiparallèles [35]. On outre, l'hématite a un moment magnétique de $5 \mu_B$ et une haute température de Néel de 950 °K [30], une température de Curie de 675 °C et une très faible aimantation à saturation de $0.4 \text{ A.m}^2/\text{kg}$ [31]. Dans les conditions normales de températures et de pression, et d'un point de vue thermodynamique, l'hématite est le minérale le plus stable, il est donc généralement le produit final des transformations d'oxydes de fer. En raison de sa

Chapitre I : Etude bibliographique

stabilité et de sa non-toxicité, elle a été utilisée pour des applications dans les batteries rechargeable lithium-ion, pigments, la biologie et dans la médecine [36].

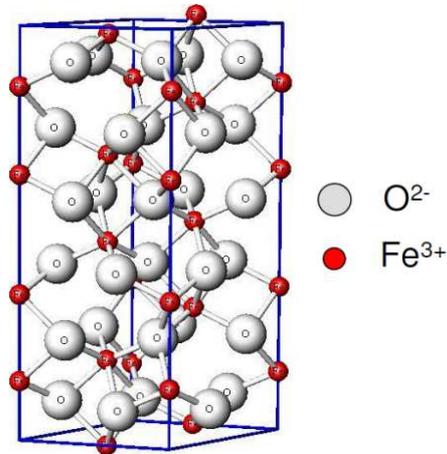


Figure I.15 : Structure cristalline de l'hématite

I.4.4 Géothite, α -FeOOH

La géothite aussi appelée « fer aciculaire », car elle se présente souvent en agrégats de fins cristaux ; c'est une espèce minérale, d'oxyhydroxyde de fer (III) depuis la préhistoire. Elle a été décrite par le minéralogiste Johann Georg Lenz (1748-1832). Sa couleur est brun noirâtre dans les cristaux, rougeâtre ou jaune-brun dans les masses compactes, de brun jaunâtre à jaune-ocre dans les variétés terreuses. La couleur de la poudre et de la traînée sur porcelaine poreuse est jaune-brun. La géothite possède une structure cristalline orthorhombique de groupe d'espace $pbnm$ et paramètres de la maille : $a = 4.587 \text{ \AA}$, $b = 9.937 \text{ \AA}$, $c = 3.015 \text{ \AA}$ [37]. Elle est très rare en cristaux isolés et en fait, les cristaux distincts sont presque toujours réunis en agrégats aciculaires, fibreux, foliacés ou écailleux. La géothite se transforme facilement en hématite par thermolyse à 540 K [38], sa température de curie est $120 \text{ }^\circ\text{C}$ [31]. Elle a été utilisée comme pigment dans les peintures de la grotte de Lascaux.

Partie 2 : Nanoparticules de type cœur @ coquille

I.5 Types de nanoparticules cœur/coquille

Les nanoparticules magnétiques, présentent l'inconvénient d'être très sensibles à toutes sortes d'agents oxydants ou de corrosion (air, eau etc.), car elles sont très actives chimiquement et leur réactivité est exacerbée. En plus ces NPs ont tendance à former des agglomérats pour réduire leur énergie, parce qu'elles ont un grand rapport surface spécifique/volume. Un nombre important de travaux sont dédiés aujourd'hui à protéger ces NPs (les cœurs) et d'augmenter le nombre de propriétés intéressantes, ceci peut être réalisé en les entourant par des coquilles protectrices c'est à dire la formation de nanoparticules hybrides de structure cœur-coquille (Figure I.16). Il est bien connu qu'une coquille protectrice peut être utilisée pour améliorer la stabilité chimique de telles NPs, et elle peut aussi présenter de nouvelles propriétés magnétiques importantes dues à un couplage magnétique entre les deux types, ce qui permet d'augmenter éventuellement l'anisotropie des NPs et leur température de blocage.

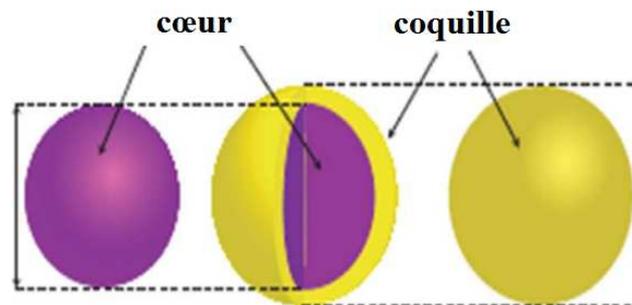


Figure I.16 : Structure cœur/coquille

Les types de coquilles peuvent être divisés en deux groupes: **coquilles organiques**, comme les surfactants, ex : l'acide oléique [39] et les polymères, ex : CoFe_2O_4 @ polycaprolactone [40] et les **coquilles inorganiques**, tel que, la silice : CoFe_2O_4 @ SiO_2 [41], le carbone Fe_3O_4 @ C [42], les métaux nobles : Ag, Au, tel que : Fe_2O_3 @ Au [43] et les oxydes tel que : CoFe_2O_4 @ Cu_2O [44].

Les nanoparticules de type cœur @ coquille sont typiquement dans la forme sphériques, mais il y a beaucoup d'autres formes qui dépendent des formes du cœur, tel que : les nanotubes, nanofils (nanowires), nanocônes (nanorods), nano-anneaux (nanorings) et nano-étoiles (nanostars) [45]. De plus, plusieurs nanostructures cœur/coquille de même forme peuvent être distinguées, comme le montre la Figure I.17, les NPs sphériques peuvent avoir des cœurs : denses, creux, poreux ou excentriques (Figure I.17 (a)). Il y a aussi différents formes de coquilles: continues et denses, continues et poreuses ou discontinue (Figure I.17 (b)). Avec le progrès de la nanotechnologie, les architectures cœur /coquille gagnent de nouvelles structures tout à fait complexe : cœur/ coquille double-couche; cœur/coquille composite; cœur/coquille multicouche (Figure I.17 (c)).

Chapitre I : Etude bibliographique

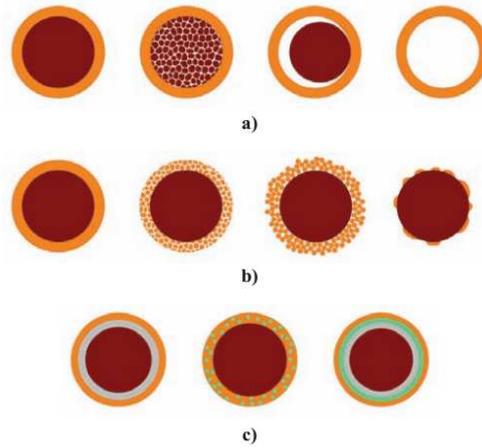


Figure I.17 : Schématisation de nanoparticules de cœur @ coquille avec différents types de : a) cœurs, b) coquilles et c) cœur/coquille avec nanostructures complexe

I.6 Principales NPs à coquille de carbone

Parmi la multitude de matériaux qui constituent la coquille des nanoparticules, tels que la silice, les substances organiques et les polymères ; le carbone est considéré comme une couche idéale du fait qu'il soit un matériau diélectrique non magnétique, léger et plus stable dans les environnements chimiques et physiques, comme l'air, sous haute température, et dans les solutions acides ou basiques [46]. Depuis la première synthèse du carbone comme une barrière protectrice en 1993 [47], il a attiré un intérêt remarquable dans beaucoup de domaines, à cause de ses propriétés intéressantes, puisqu'il pourrait réduire l'accouplement magnétique entre les nanoparticules individuelles pour inhiber l'agglomération [48]. En outre, il peut améliorer leur conductivité électrique et performance mécanique, il présente aussi de bonnes propriétés hydrophile et une bonne biocompatibilité, ce qui donne la possibilité de substituer d'autres molécules utilitaires telles que les enzymes, les antigènes et les protéines [49] dans le domaine biologique. Beaucoup de métaux qui sont couverts par le carbone sont ferromagnétiques, ferromagnétiques ou superparamagnétique, et donc considérés comme de candidats prometteurs pour plusieurs applications pratiques et de futures tel que : thérapie de la tumeur humaine [50], livraison de la médicament [51], hyperthermie magnétique et l'imagerie par résonance magnétique (IRM) [52], stockage des données magnétiques [53], xérorgraphie [54], ferrofluids [55], catalyse [56], stockage d'énergie et protection de l'environnement [57]. En outre elles sont utilisées, dans la technologie sans fil, comme amortisseurs des ondes électromagnétiques [58] avec forte une absorption dans une grande gamme de la fréquence (gigahertz). Parmi les matériaux magnétiques qui sont utilisées comme des cœurs pour les coquilles du carbone, les nanoparticules ferromagnétiques doux comme (Fe @ C [59] et Co @ C [60]) et leurs alliages (Fe-Co @ C [61]). Ces derniers ont reçu plus d'intérêt à cause de leur forte aimantation à saturation et faible coercivité ainsi que leur capacité catalytique unique de transformer le carbone amorphe à un carbone graphitique à hautes températures [62]. En outre, il existe aussi des cœurs composés des ferrites spinelles (MFe_2O_4 : M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn), et les nanoparticules des oxyde du fer Fe_2O_3 , célèbre pour leurs propriétés superparamagnétique, biocompatibilités, biodégradabilités et faible toxicité, par conséquent, très intéressants pour les applications biomédicales.

Chapitre I : Etude bibliographique

De telles nanostructures sont synthétisées en mélangeant des nanoparticules magnétiques ou leurs précurseurs avec une source du carbone (par exemple, glucose, dopamine, amidon et glycol de l'éthylène).

I.7 NPs de ferrites de cobalt et de fer @ C

Pour les applications cités ci-dessus, la magnétite Fe_3O_4 et les oxydes de fer sont les candidats les plus prometteurs parce qu'ils possèdent une bonne stabilité chimique, une faible cytotoxicité et haute aimantation de saturation [63]. Ils ont donc reçu une grande attention pour être utiliser comme un cœur dans les nanohybrides magnétiques [64].

C'est la même constatation pour le ferrite de Cobalt qui se caractérise par une aimantation à saturation modérée et une forte coercivité et une excellente stabilité chimique et physique, il est considéré comme un matériau ferrimagnétique dure (forte anisotropie magnétique) et un antioxydant et biocompatible, et pas malfaisants aux tissus biologiques. En plus des caractéristiques du carbone comme coquille, ces propriétés montrent que le ferrite de cobalt encapsulé par le carbone est convenable pour l'usage dans le champ de médecine.

Nous exposerons par la suite dans le chapitre III de notre étude les détails de synthèse et les caractéristiques des nanohybrides $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$.

Partie 3 : Application aux supercondensateurs

L'électricité est un phénomène physique connu depuis des milliers d'années, mais sa compréhension ainsi que l'énoncé des grandes lois de l'électrostatique sont très récentes au regard de la très longue période d'applications empiriques. Le premier condensateur électrolytique a été créé en 1745 par Pieter van Musschenbroek.

Le stockage de charges électriques au niveau d'une interface électrode/électrolyte est étudié depuis le début du 19^e siècle. Cependant le premier développement technologique d'un condensateur électrolytique à grande capacité, appelé condensateur à double couche électrochimique EDLC (Electric Double Layer Capacitor) remonte à 1957 lorsque H. Becker de la société General Electric dépose un brevet sur un condensateur avec des électrodes poreuses en carbone et un électrolyte aqueux de H₂SO₄ [65].

Les premiers supercondensateurs à base de carbone activé (charbon actif) sont développés à partir de 1991, grâce aux travaux de recherche de l'entreprise SOHIO (Standard Oil Company Of Ohio) entre 1966 et 1970 [66] qui ont permis d'établir un lien entre les travaux de Helmholtz sur la capacité de la double couche effectués en 1879 et le processus de stockage de charge au niveau d'une interface électrode/électrolyte [67] ; sans oublier les travaux de la société japonaise NEC (Nippon Electric Company) entre 1975 et 1982 [68].

Le choix d'un système de stockage d'énergie aux dépens d'autres systèmes est basé sur plusieurs paramètres :

Les batteries, surtout de lithium-ion, sont considérées parmi les meilleures candidates de stockage d'énergie par réaction électrochimique réversible à cause de leur tension élevée et leur excellente capacité spécifique, résultant ainsi une densité d'énergie particulièrement élevée qui assure des utilisations lentes (quelques heures). Mais ces performances demeurent limitées: les métaux de transitions utilisés, comme le lithium, dans leurs états purs sont plutôt instables, par exemple, un voltage ou une température trop élevés révèle leur instabilité en entraînant leur décomposition précoce. De plus, les formes ioniques sont plus stables mais un peu moins efficaces. Ainsi, suite à plusieurs cycles de charge et décharge certaines déformations dans leurs structures entraînent une diminution irréversible de leurs capacités. A cela, s'ajoute le coût élevé de synthèse de ces produits qui affecte la rentabilité économique du système.

En ce qui concerne les piles à combustible, la production de l'électricité est assurée grâce à la combinaison électrochimique des carburants externes qui contiennent de l'hydrogène et l'oxygène de l'air. Elles représentent une technologie énergétique efficace sur le plan de l'environnement et de la rentabilité à températures élevées. Il existe encore de nombreux obstacles tels que le coût élevé surtout dans le domaine des véhicules (utilisation de métaux catalyseurs, comme le platine) et les défis associés au stockage de l'hydrogène. Ces systèmes de stockage d'énergie deviennent rapidement inefficaces sous la demande de puissances élevées.

Pour des temps de cycles plus courts (quelques secondes), on fait appel aux condensateurs qui sont des systèmes de puissance capables de délivrer ou d'accepter des courants élevés mais seulement pendant des périodes extrêmement courtes, en raison de leurs capacités et densités d'énergies faibles. Parmi eux, on distingue les Supercondensateurs indifféremment appelés Condensateurs à Double Couche Electrochimique (EDLC), condensateurs électrochimiques ou

Chapitre I : Etude bibliographique

ultracondensateurs, (en anglais : Supercapacitors) sont des systèmes qui s'imposent progressivement dans l'industrie.

Le diagramme de Ragone dans la Figure I.18 illustre la position intermédiaire occupée par les supercondensateurs à la fois en termes d'énergie (Wh/kg) et de puissance (W/kg), parmi les technologies classiques de stockage de l'énergie électrique. Elles présentent une densité d'énergie jusqu'à 10 Wh/kg, plus élevée que les condensateurs dits « classiques », et une densité de puissance jusqu'à 10^6 W/kg, plus importante que les batteries, ceci impliquant des constantes de temps de l'ordre de quelques secondes [69].

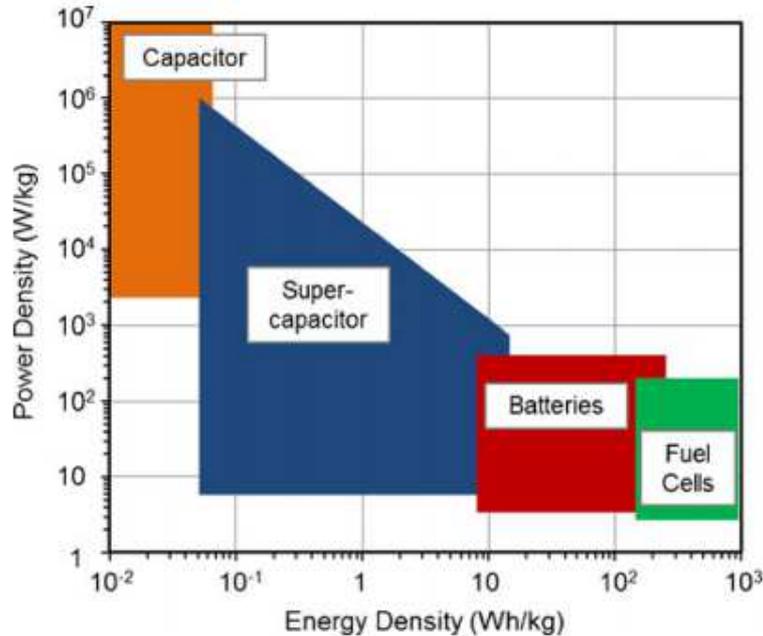


Figure I.18 : Diagramme de Ragone des dispositifs de stockage d'énergie [70]

La densité d'énergie des supercondensateurs est calculée à partir de l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{2} C_s \cdot V^2 \quad (\text{I.12})$$

Avec C_s est la capacité spécifique (F/g), V ou ΔV est la fenêtre potentielle (V).

L'équation de la densité de puissance maximale d'un supercondensateur est donnée par :

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (\text{I.13})$$

Où R est la résistance de série équivalente (Ω).

Le Tableau I.5 suivant donne un bref résumé de certaines propriétés de principaux systèmes de stockage d'énergie [71,72,73].

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.5 : Comparaison des principales caractéristiques des trois systèmes de stockage d'énergie électrique

Propriété	Condensateur	Supercondensateur	Batterie
Temps de Charge/décharge	10^{-12} s - 10^{-3} s	10^{-3} s - qq s	1 à 10 heures
Température de fonctionnement	-20 à +100°C	-40 à +85°C	-20 à +65°C
Durée de vie (nombre de cycles)	$> 10^5$ cycles	$> 5 \cdot 10^5$ cycles	500 à 2000 cycles
Durée de charge nominale	10^{-6} à 10^{-3} s	1 à 30 s	1 à 5 h
Durée de décharge nominale	10^{-6} à 10^{-3} s	1 à 30 s	0.3 à 3 h
Poids	1g à 10kg	1 g à 230g	1g à >10kg
Densité de puissance	Jusqu'à 10^7 W/Kg	Jusqu'à 10^6 W/Kg	Jusqu'à $3 \cdot 10^2$ W/Kg
Densité d'énergie	Jusqu'à 0.05 Wh/Kg	Jusqu'à 10 Wh/Kg	Jusqu'à 600 Wh/Kg
Courant de charge/décharge	Jusqu'à 1000A	Jusqu'à 100A	Jusqu'à 5A

Les performances dynamiques élevées des supercondensateurs s'appuient sur la très faible résistance interne et sur la nature électrostatique du stockage de l'énergie et n'impliquent que des déplacements des ions et des électrons, ce qui donne plus de 500000 cycles de charges et décharges à fort niveau de courant.

Sur le plan économique les supercondensateurs surtout à base d'oxydes métalliques (la magnétite) sont moins chers que les autres systèmes. A titre d'exemple, en 2010 le marché des batteries représentait environ 20 milliards de dollars US dont la moitié pour les batteries lithium-ion contre 470 millions de dollars pour les supercondensateurs. En effet, bien que la densité d'énergie des supercondensateurs soit faible par rapport à celle des batteries, leur cyclabilité infinie et leurs faibles pertes entre énergie stockée et énergie utilisée en font un composant fiable et sans alternatives pour différentes applications tels que :

- Automobile : voitures hybrides et électriques
- Transport collectif urbain : tramways, métros, trains...
- Mémoire de sauvegarde
- Stockage de l'énergie

I.8 Les types de supercondensateurs

Les supercondensateurs peuvent être classés en trois grandes catégories selon le principe de stockage de charge et le mode de fonctionnement : les supercondensateurs électrostatiques ou à double couche, les pseudo-supercondensateurs, et les supercondensateurs hybrides.

I.8.1 Les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC)

Les supercondensateurs à double couche électrochimique ou EDLC en anglais (Electrochemical Double Layer Capacitors), également nommés supercondensateurs électrostatiques, sont des dispositifs symétriques constitués de deux électrodes à base de carbone (Figure I.19). Le principe de fonctionnement de ces supercondensateurs repose sur le stockage d'énergie par l'adsorption des ions à la surface des électrodes via la formation d'une double couche électrochimique [74] et des processus non faradiques. L'état de surface du matériau d'électrode avec sa surface spécifique et sa distribution de taille de pores aura une grande importance sur la quantité d'ions adsorbés, et donc sur la capacité de la double couche. Les EDLC sont caractérisés par une bonne stabilité cyclique avec une faible capacité spécifique ($0.1 - 0.2 \text{ F/m}^2$).

La Figure I.19 illustre la structure simplifiée d'un supercondensateur EDLC, les éléments de base sont donc :

- Deux électrodes : constituées souvent de carbone employé sous différentes formes, charbon actif, nanotubes, aérogel, tissus...etc. Généralement, le carbone actif est le plus utilisé, parce qu'il possède une bonne conduction électronique et une surface spécifique et un volume spécifique importants de l'ordre de $800 \text{ à } 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0.2 \text{ à } 0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivement, ce qui permet d'atteindre une capacité allant jusqu'à 200 F/g pour des électrolytes organiques et aqueux.
- Electrolyte : il existe plusieurs types : aqueux organiques et ioniques. Parmi tous ces types, l'électrolyte aqueux est caractérisé par un faible prix et impact environnemental, une conductivité élevée qui permet d'obtenir des capacités élevées et une faible résistance interne.
- Séparateur : plusieurs types de séparateurs sont utilisés en fonction du type d'électrolyte : séparateur en polymère ou papier qui sont utilisés pour les électrolytes organiques ; séparateur en fibres de verre qui est utilisé avec les électrolytes aqueux [75]. Le séparateur doit avoir une faible épaisseur, une résistance électrique très faibles, et une conductivité ionique importante.
- Collecteur de courant : il sert à assurer la liaison des électrodes avec l'extérieur. Il dispose d'une forte conductivité électrique dans le but de réduire la résistance totale du supercondensateur et d'améliorer la puissance spécifique.

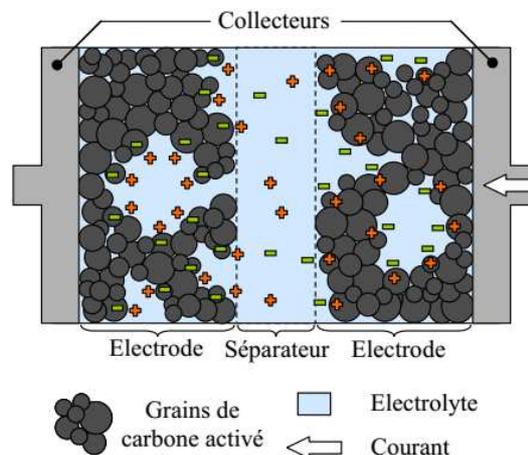


Figure I.19 : Schéma d'un supercondensateur EDLC

I.8.2 Les pseudo-supercondensateurs

Le terme de pseudocondensateur a été utilisé pour la première fois par Conway pour décrire le dépôt de cations métalliques sur une électrode de métal [76], il correspond à la combinaison entre un condensateur (la quantité de charge stockée est proportionnelle à la tension appliquée : $Q = C.V$) et un accumulateur ou batterie (le stockage de charge est d'origine faradique). Donc, dans ces supercondensateurs le phénomène électrique repose sur l'existence de réactions faradiques réversibles (rapides) à la surface des électrodes qui dépendent de la polarisation [77] et correspondent à la contribution de réactions d'oxydoréduction et de phénomènes d'adsorption de charges à l'interface électrode/électrolyte. Les pseudo-supercondensateurs sont caractérisés par une capacité spécifique relativement élevée (1 - 5 F/m²).

Généralement, les matériaux étudiés pour les pseudo-supercondensateurs sont classés en deux catégories :

- Oxydes et hydroxydes métalliques : MnO₂ [78], Co₃O₄ [79], Fe₂O₃ [80], (Ni(OH)₂) [81], sulfides (CoS [82], etc.,
- Polymères conducteurs : le polyaniline [83], le polypyrrole [84], etc.

I.8.3 Les supercondensateurs hybrides

Les EDLC et les pseudo-supercondensateurs peuvent être rassemblés dans un seul supercondensateur pour former un supercondensateur hybride, caractérisé généralement par des processus faradique et non faradique pour le stockage des charges. Il existe trois types :

- Supercondensateurs hybrides asymétriques : constitués d'une cathode de comportement capacitif (carbone) et anode de comportement faradique (matériau pseudocapacitif). Elles sont caractérisées par une haute densité d'énergie et de puissance avec une bonne cyclabilité.
- Hybrides de type batterie : elles sont composées d'anode en matériau à base de Li et de cathode en carbone. Le mécanisme de stockage des charges se fait par lithiation/ delithiation au niveau de l'anode et par processus non faradique au niveau de la cathode. Elles sont caractérisées par une densité d'énergie élevée et un coût élevé.
- Composites hybrides symétriques : le matériau d'électrode constitué d'oxyde métallique /carbone ou polymère/carbone. Le stockage des charges se fait par des réactions redox et aussi non faradiques. Ce type est caractérisé par une haute densité d'énergie avec un coût et stabilité modérée.

Le tableau suivant résume les principales caractéristiques des trois types de supercondensateurs

Tableau I.6 : Principales caractéristiques des trois types de supercondensateurs

Type	Supercondensateur électrostatiques	Pseudo-supercondensateurs	Supercondensateurs hybrides
Matériau de l'électrode	Carbone	Oxydes métalliques	Carbone/Oxydes métalliques
Tension (V)	2.5 - 3	2 - 3.5	1.5 - 3.5
Densité d'énergie (Wh/Kg)	5 - 7	10 - 15	10 - 15
Densité de puissance (KW/Kg)	1 - 3	1 - 2	1 - 2

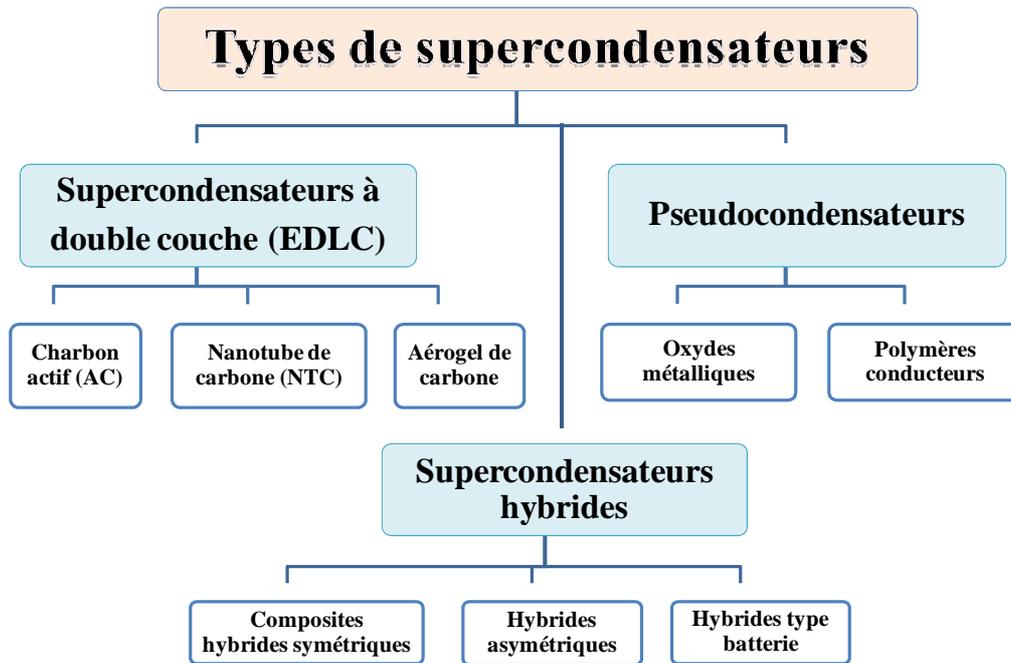


Figure I.20 : Classes des supercondensateurs

I.9 Processus de stockage de l'énergie électrique

Ces processus représentés par des phénomènes physico-chimiques susceptibles d'apparaître à l'interface électrode/électrolyte, rendent compte de la capacité de la double couche dans les EDLC, comme les phénomènes d'adsorption/désorption, ou des réactions redox dans les pseudo-supercondensateurs ou encore des phénomènes combinés dans les hybrides :

1.9.1 La double couche électrochimique

Le principe de base de stockage de l'énergie dans les supercondensateurs électrostatiques repose sur les propriétés capacitives de l'interface entre des conducteurs électroniques solides (électrodes) et un conducteur ionique liquide (électrolyte), sous l'influence électrostatique de la tension appliquée. L'application d'une différence de potentiel entraîne un excès d'électrons à l'électrode positive et de charges positives à l'électrode négative, comme le montre la Figure I.21. Les charges positives et négatives et les ions de l'électrolyte sont équitablement réparties dans toute la solution, l'interface électrode/électrolyte devient électriquement neutre et contient une zone de charge d'espace. Cette séparation de charges à l'interface est appelée double-couche électrochimique. Elle est caractérisé par une épaisseur limitée à quelques nanomètres, et un champ électrique intense de l'ordre de 10 KV/ μm [85]. Le stockage d'énergie est donc d'origine électrostatique basé sur la séparation des charges.

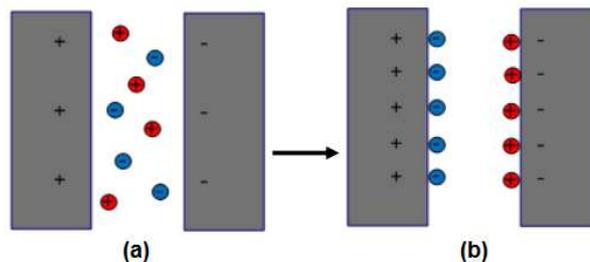


Figure I.21 : Mécanisme de stockage de charges dans un supercondensateur électrostatique : (a) non chargé, (b) chargé

Chapitre I : Etude bibliographique

Plusieurs modèles furent proposés pour décrire le phénomène de double couche électrochimique, ils ont été initiés dans les années 1870 avec les travaux de Stern [86] et Helmholtz [87] qui furent les premiers à étudier la nature capacitive de l'interface électrode/électrolyte (couche compacte ou couche de Helmholtz), puis complétés par les travaux de Gouy [88], Chapman [89], qui introduisent la statistique de Boltzmann à ce modèle : ils traitèrent les ions comme des charges ponctuelles formant une couche diffuse (Figure I.22).

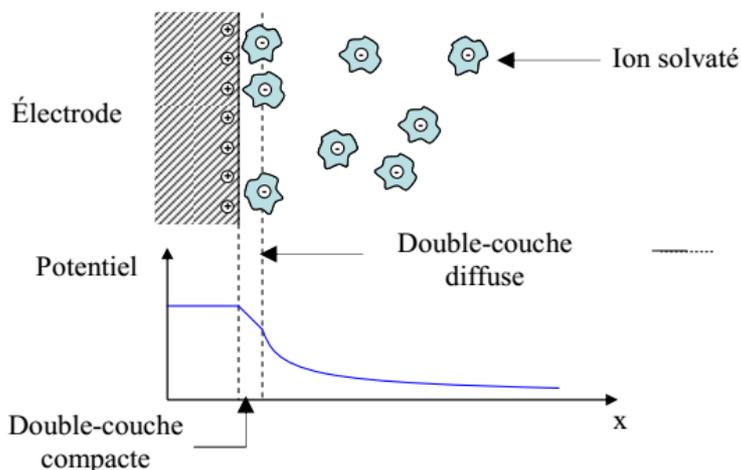


Figure I.22 : Schéma de la double couche électrochimique selon le modèle de Gouy, Chapman et Stern

1.9.2 L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universel qui se fait de manière spontanée, où le solide retient et fixe tout atome (molécule) de fluide (gaz ou liquide) venant à son contact pour créer une nouvelle surface, et pour en minimiser les forces et les contraintes dues à la présence de la surface.

Les espèces adsorbées à la surface, appelées adsorbats, et la surface qui adsorbe les espèces, appelé adsorbant. La liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat est très faible par rapport à une liaison chimique, elle est créée par les forces de van der Waals et accompagnée d'une chaleur d'adsorption de valeur équivalente à l'énergie d'évaporation de l'adsorbat.

Selon la nature des forces, il existe trois types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption), l'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption spécifique (Electrosorption).

1.9.2.1 Physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible strictement exothermique rapide se faisant à la surface du matériau, qui conserve l'identité aux molécules adsorbées, du fait de minimiser les forces de surface qu'elle produit. Les enthalpies d'adsorption sont relativement faibles, comprises entre 2 kJ/mol et 30 kJ/mol et sont dépendantes de la température et de la pression.

1.9.2.2 Chimisorption

L'adsorption chimique s'accompagne d'un échange d'électrons et une ou plusieurs liaisons chimiques se créent entre l'adsorbat et l'adsorbant, elle dépend du type et de la surface du matériau, et des sites d'adsorption disponibles. La chimisorption se produit sur une

Chapitre I : Etude bibliographique

monocouche [90], et elle conduit à la rupture de liaisons chimiques. L'enthalpie d'absorption est plus importante, elle est comprise entre 40 et 250 kJ/mol.

Le tableau suivant représente les principales différences entre physisorption et chimisorption :

Tableau I.7 : Différences entre physisorption et chimisorption

Adsorption	Physisorption	Chimisorption
Origine	Forces de van der Waals Pas de transfert de charge	Forces électrostatiques ou covalentes transfert de charge partiel
Absorbant	Tous types de solides	Quelques solides
Adsorbat	Gaz	Gaz, ions
Température	Faible	Elevée
Vitesse de réaction	Rapide	Fortement dépendante de température
Energie d'activation	Faible	Elevée
Surface d'absorption	Multicouche	Monocouche
Type de supercondensateur	double-couche électrochimique	Pseudo-supercapacité

1.9.2.3 Electrosorption

L'électrosorption est un phénomène physico-chimique structurant la solution, liée à la formation des liaisons chimiques entre les ions de l'électrolyte et la surface de l'électrode tel que, liaisons hydrogène, liaisons de van der Waals ou interaction ion-dipôle. L'électrosorption est plus compliqué que la chimisorption parce que l'électrolyte contient plusieurs espèces (molécules du solvant, ions solvatés ...), tel que, lors de la création de la liaison chimique, la plupart des ions sont transférés à l'électrode, et uniquement les espèces chargées peuvent être adsorbées [91].

1.9.3 L'oxydo-réduction et la pseudocapacité

Une réaction redox ou d'oxydo-réduction est une transformation chimique faisant intervenir un échange d'électrons, qui joue un rôle fondamental dans plusieurs domaines. Les réactions redox correspondent à de nombreuses réactions chimiques : la combustion, la corrosion, la photosynthèse, l'électrochimie, la respiration et la formation de la rouille. Les réactions d'oxydo-réduction se retrouvent dans les supercondensateurs ce qui correspond à la pseudocapacité faradique. Les réactions redox entraînent des transferts d'électrons qui sont transférés d'un atome ou molécule à une autre, entre atome et une phase solide, ou entre deux régions d'une molécule plus grande. Dans tous les cas, un atome (A) est oxydé en espèce A^+ , et la charge nette (ou degré d'oxydation) de cette espèce augmente, selon la réaction d'oxydation suivante: $A \rightarrow A^+ + e^-$

Les électrons libérés sont acceptés par une autre espèce A^+ qui est réduite en espèce A, et la charge nette de cette espèce diminue, selon la réaction de réduction suivante: $A^+ + e^- \rightarrow A$

I.10 Electrodes à base d'oxydes de métaux pour le stockage d'énergie

Les oxydes métalliques sont largement étudiés dans le domaine des supercondensateurs pour le stockage d'énergie, ils présentent un comportement pseudocapacitif, avec un fonctionnement en électrolyte aqueux. Le développement de supercondensateurs pseudocapacitifs pour une utilisation ordinaire, impose le développement d'oxydes métalliques moins chers et de faible impact toxiques sur l'environnement. Parmi ces matériaux il existe l'oxyde de vanadium [92], de nickel [93], et de manganèse (MnO_2) qui reste le plus étudié [94,95] à cause de leur capacité théorique très élevée de 1380 F/g [96].

L'oxyde de manganèse emmagasine une charge via l'accumulation de cations de l'électrolyte en surface ($M = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$), accompagné de la réduction des sites Mn de la structure par les électrons du circuit externe. Le système redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ engendre le transfert d'un seul électron. Dans un électrolyte aqueux, deux mécanismes sont envisagés pour expliquer le transfert de charges du composé pseudo-supercapacitif lors du changement de valence du manganèse. En premier lieu, il est supposé qu'un mécanisme d'adsorption/désorption par chimisorption des cations (M) se produise à la surface de l'électrode [97].



Avec M^+ est un cation alcalin ou un proton hydraté, selon le type de l'électrolyte.

En conclusion, les nanoparticules de ferrites spinelles MFe_2O_4 comme le ferrite de cobalt et la magnétite connaissent un intérêt scientifique et technologique croissant grâce à leurs propriétés physiques, chimiques, diélectriques et surtout magnétiques plus intéressantes que celles des matériaux massifs. De plus, ces matériaux ainsi que les oxydes de fer sont hybridisable avec des autres matériaux organiques ou inorganiques comme le carbone, pour l'amélioration de ses propriétés pour plusieurs applications surtout dans le domaine du stockage d'énergie électrique ; qui ce fait par plusieurs processus comme, la double-couche électrochimique et l'oxydo-réduction. Parmi les dispositifs de stockage d'énergie, on distingue : les supercondensateurs, qui ont la position intermédiaire en termes de la densité d'énergie et de puissance ; il existe les pseudosupercondensateurs (oxydes métalliques, ...), les supercondensateurs électrostatiques EDLC (carbone) et les supercondensateurs hybrides.

Etat de l'art et objectif de cette étude

Aujourd'hui beaucoup d'attention se porte sur les supercondensateurs. Ce dispositif de stockage de l'énergie électrique possède en effet un grand potentiel d'amélioration grâce au développement des nanotechnologies. Comme nous venons de le voir dans ce chapitre il existe trois types de supercondensateurs et chacun porte spécificités, avantages et inconvénient. Pour les pseudo-supercondensateurs, les réactions redox se font à la surface de l'électrode, ce qui leur attribue une réversibilité et une cyclabilité élevées. Les électrodes compatibles sont principalement constituées d'oxydes métalliques, et, pour ce type de matériaux nous avons choisi des nanoparticules de ferrite de cobalt et de fer à cause de leurs faibles coûts, leurs particularités écologiques et respectueuses de l'environnement, leurs stabilités chimiques et leurs bonnes propriétés électrochimiques (capacités spécifiques théoriques élevées ~ 1028 F/g pour CoFe_2O_4). Dans le but d'une éventuelle amélioration des propriétés électrochimiques de ces matériaux, et ce en combinant les avantages des pseudo-supercondensateurs avec ceux des EDLC, nous avons opté pour l'élaboration et l'étude de matériaux hybrides de types coeur@coquille avec une coquille de carbone (EDLC), en vue de vérifier la différence entre les deux types et les avantages que pourrait apporter cette combinaison. Par conséquent, trois objectifs ont été définis pour y répondre:

Synthétiser et caractériser des nanoparticules de ferrite de cobalt par des méthodes chimiques simples.

Synthétiser et caractériser des nanoparticules de type core@shell : $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$

Evaluer et comparer leurs performances électrochimiques en tant que matériaux électroactifs d'électrode de travail.

Références bibliographique

-
- [1] M. Ammar « Étude du magnétisme de composites métal-oxyde et métal-diélectrique nanostructurés pour composants passifs intégré » Thèse de l'école Normale Supérieure de Cachan-France (2007).
- [2] C. Wen Chen « Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials » Dover publications, New Ed edition (1986).
- [3] E. Brun « Etude et mise au point de composants magnétiques multicouches pour intégration en électronique de puissance » Thèse de l'université de Paris-Sud (2014).
- [4] L. Néel « Magnetic properties of ferrites: ferrimagnetism and antiferromagnetism » Ann. Phys-Paris (1948) 3:137.
- [5] D. Givord « Introduction to Magnetism and Magnetic Materials » Lecture Notes in Physics (2001) 565: 3-23.
- [6] S. Capdeville « Couches minces de ferrites spinelles a propriétés microconductrices destinées a la propriétés semiconductrices destinées a la réalisation de microbolometres » Thèse de l'université de Paul Sabatier de Toulouse-France (2002).
- [7] J. A. Ewing, Proc of the Royal Soc (1881) 216:22 et (1883) 228:123.
- [8] V. A. M. Brabers « Progress in spinel ferrite research » Coll. Handbook of Magnetic Materials, Elsevier science-North Holland (1995) 8.
- [9] J. Smit, H.P.J. Wijn « Les ferrites : les propriétés physiques des oxydes ferrimagnétiques en relation avec leurs applications techniques » Bibliothèque technique Philips-Paris (1961).
- [10] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean « New Magnetic Anisotropy » J. Physical Review (1956) 102:1413.
- [11] L. Néel « Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres » Ann. Geophys (1949) 5:99-136.
- [12] P. Gillis, S.H. Koenig « Transverse relaxation of solvent protons induced by magnetized spheres: Application to ferritin, erythrocytes, and magnetite » J. Magnetic Resonance in Medicine (1987) 5:323-345.
- [13] L. Néel, Comptes rendus Acad Sci-Paris 228 (1949) 664.
- [14] P. Allia, M. Coisson, J. Moya, P. Tiberto, F. Vinai « Granular metallic systems as interacting superparamagnets: anhysteretic magnetization and hysteresis loops » J. Mag. Mag. Mater (2003) 143:254-255.
- [15] H. A. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth « Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application » Angew Chem Int Ed (2007) 46 (8):1222-1244.
- [16] C. Vichery « Procédé de recuit protégé appliqué à des nanoparticules d'oxyde de fer : étude des relations structure/propriétés magnétiques » Thèse de l'école polytechnique, Paris-Tech-France (2012).
- [17] R. W. Chantrell, E. P. Wohlfarth « Rate dependence of the Field-Cooled magnetization of a fine particle system » J. Phys Stat Sol A (1985) 91 (2):619-626.
- [18] D. L. Huber « Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles » J. Small (2005) 1 (5):482-501.

Chapitre I : Etude bibliographique

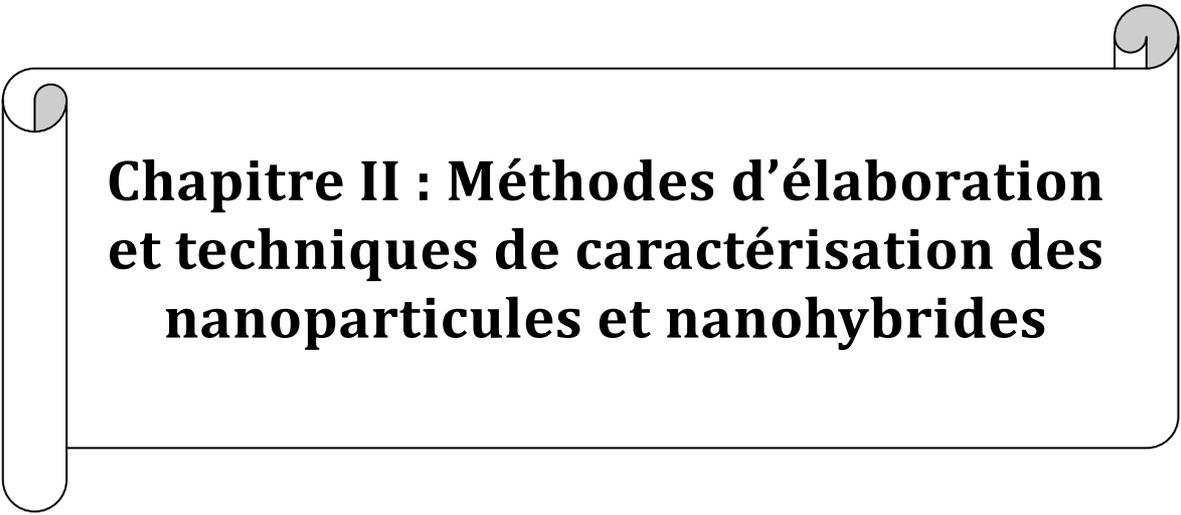
- [19] L. Ajroudi « Ferrites de cobalt nanostructurés; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques » Thèse de l'université du Sud, Toulon-Var-France (2011).
- [20] E. Du Tremolet de Lacheisserie et Al « Magnétisme I-Fondements » EDP Sciences France (2000).
- [21] M. Vadivel, R. ramesh Babu, K. Sethuraman, K. ramamurthi, M. Arivanandhan, J of Magne and Magne Mate (2014) 326:122-129.
- [22] F. Mazaleyrat, L. K. Varga (2000) J. Mag Mag Mater 215:253-259.
- [23] L. Blaney « Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications » Lehigh Review (2007) 15:5.
- [24] Y. B. Xu, S. S. A. Hassan, P. K. J. Wong, J. Wu, J. S. Claydon, Y.X. Lu, C. D. Damsgaard, J. B. Hansen, C. S. Jacobsen, Y. Zhai, G. van der Laan, R. Feidenhans, S. N. Holmes « Hybrid spintronic structures with magnetic oxides and heusler alloys » IEEE Transactions on Magnetics (2008) 44 (11): 2959-2965.
- [25] C. Alexiou, W. Arnold, R. J. Klein, F. G. Parak, P. Hulin, C. Bergemann, W. Erhardt, S. Wagenpfeil, A. S. Lubbe « Locoregional cancer treatment with magnetic drug targeting » J. Cancer Res (2000) 60 (23):664-6648.
- [26] L. Zhang, W. F. Dong, H. B. Sun « Multifunctional superparamagnetic iron oxide nanoparticles: design, synthesis and biomedical photonic applications » Nanoscale (2013) 5:7664-7684.
- [27] P. B. Braun « A Superstructure in Spinel » J. Nature (1952) 170:1123.
- [28] C. Greaves « A power neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in γ -Fe₂O₃ » J. Solid State Chem (1983) 49:325-333.
- [29] G. Z. Hagg, Physik Chem (1935) 29:95.
- [30] E. Du Tremolet de Lacheisserie « Magnétisme » Presses Universitaires Greno-bloises-France (1999) 16.
- [31] J. Dearing « Environmental Magnetic Susceptibility using the Bartington MS2 System » British Library Cataloguing in Publication Data (1999).
- [32] R. Dronskowski « The little maghemite story: A classic functional material » Adv Funct Mater (2001) 11:27-29.
- [33] L. Pauling, S.B. Hendricks « The crystal structure of hematite and corundum » J. Amer Chem Soc (1925) 47:781.
- [34] R.L. Blake, T. Zoltai, R.E. Hessevick, L.W. Finger, U.S. Dept of Interior, Bureau of Mines (1970) 1-20.
- [35] D.L. Williamson, E.L. Venturini, R.A. Graham, B. Morosin « Morin transition of shock-modified hematite » Physical Review B (1986) 34(3):1899.
- [36] K. Raj, B. Moskowitz and R. Casciari « Advances in ferrofluid technology » J. Mag Mag Mater (1995) 149:174-180.
- [37] J. D. Bernal, D. R. Dasgupta, A. L. Mackay « The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships » Clay minerals bulletin (1959) 4 (21):15-30.
- [38] Y. Cudennec, A. Lecerf « Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite » Solid State Sciences (2005) 7 (5):520-529.

- [39] S. Shylesh, V. Schünemann, W. R. Thiel « Magnetically separable nanocatalysts: bridges between homogeneous and heterogeneous catalysis » *Angew Chem Int Ed Engl* (2010) 49:3428-3459.
- [40] K. K. Siong, N. F. Amari, T. C. Yuan, S. Radiman, R. Yahaya, M. S. Yasir « Preparation, Characterization and Properties of Core-shell Cobalt Ferrite/Polycaprolactone Nanomagnetic Biomaterials » *Sains Malaysiana* (2013) 42(2):167-173.
- [41] G. Aygar « Preparation of silica coated cobalt ferrite magnetic nanoparticles for the purification of histidine-tagged proteins » Thesis of Middle East Technical University-Turkey (2011).
- [42] J. Zheng, Z. Q. Liu, X. S. Zhao, M. Liu, X. Liu, W. Chu « One-step solvothermal synthesis of Fe₃O₄ @ C core-shell nanoparticles with tunable sizes *Nanotechnology* » (2012) 23:65601.
- [43] B. Bergeron « Synthèse de nanoparticules à structure cœur-coquille d'oxyde de Fer et d'Or » Thèse de l'université Laval, Québec-Canada (2014).
- [44] F. Tian, D. Tang « Quartz Crystal Microbalance Immunoassay of Hepatitis B Surface Antigen Using Magnetic CoFe₂O₄/Cu₂O Composite Nanoparticles as Immunosensing Probe » *The Open Systems Biology Journal* (2010) 3:29-31.
- [45] S. Karele, S.W. Gosavi, J. Urban, S.K. Kularni « Nanoshell particles: Synthesis, properties and applications » *Curr Sci* (2006) 91:1038-1052.
- [46] S. H. Xuan, L. Y. Hao, W. Q. Jiang, X. L. Gong, Y. Hu, Z. Y. Chen « A facile method to fabricate carbon-encapsulated Fe₃O₄ core/shell composites » *Nanotechnology* (2007) 18:35602.
- [47] R. S. Ruoff, D. C. Lorents, B. Chan « Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles » *Science* (1993) 259:346-348.
- [48] M.Y. Zhu, G. W. Diao, *Nanoscale* (2011) 3:2748-67.
- [49] X. W. Wei, G.X. Zhu, C.J. Xia, Y. Ye, *Nanotechnology* (2006) 17:4307-11.
- [50] X. F. Zhang, X. L. Dong, H. Huang, Y. Y. Liu, W. N. Wang, X. G. Zhu « Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules » *Appl Phys Lett* (2006) 89(5):053115.
- [51] S. Kim, E. Shibata, R. Sergienko, T. Nakamura « Purification and separation of carbon nanocapsules as a magnetic carrier for drug delivery systems » *Carbon* (2008) 46(12):1523-9.
- [52] A. A. Bogdanov, C. Martin, R. Weissleder, T. J. Brady « Trapping of dextran-coated colloids in liposomes by transient binding to aminophospholipid: preparation of ferrosomes » *Biochim Biophys Acta* (1994) 1193:212-8.
- [53] R. H. Kodama « Magnetic nanoparticles » *J. Magn Magn Mater* (1999) 200:359-372.
- [54] H. Song, X. Chen « Large-scale synthesis of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles by co-carbonization of durene with ferrocene » *Chem Phys Lett* (2003) 374: 400-404.
- [55] S. C. Tang, J. Qiu, J. F. Harris, Q. J. Fu, N. Zhang « Synthesis of fullerene nanocapsules from bio-molecule carbonisation » *Chem Phys Lett* (2000) 322:553-650.
- [56] Z. H. Wang, S. Y. Zhu, S. P. Zhao, H. B. Hu, *J Alloys Compd* (2011) 509:6893-8.
- [57] M. Bystrzejewski, K. Pyrzynska, A. Huczko, H. Lange, *Carbon* (2009) 47:1201-4.
- [58] X. G. Liu, Z. Q. Ou, D. Y. Geng, Z. Han, J. J. Jiang, W. Liu, *Carbon* (2010) 48:89-7.

- [59] C. Cao, Z. Ma, C. Ma, W. Pan, Q. Liu, J. Wang « Synthesis and characterization of Fe/C core-shell nanoparticles » *Materials Letters* (2012) 88:61-64.
- [60] A. H. Lu, W. C. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. Bonnemann, F. Schuth « Highly stable carbon-protected cobalt nanoparticles and graphite shells » *Chem Commun* (2005) 98-100.
- [61] A. Wu, X. Yang, H. Yang « Magnetic properties of carbon-encapsulated Fe-Co alloy nanoparticles » *Dalton Trans* (2013) 42:4978-4984.
- [62] M.H. Teng, S.W. Tsai, C.I. Hsiao, Y.D. Chen « Using diamond as a metastable phase carbon source to facilitate the synthesis of graphite encapsulated metal (GEM) nanoparticles by an arc-discharge method » *J Alloys Compd* (2007) 434-435:678-81.
- [63] A. K. Gupta, M. Gupta « Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications » *Biomaterials* (2005) 26:3995-4021.
- [64] J. Zheng, Z.Q. Liu, X.S. Zhao, M. Liu, X. Liu, W. Chu « One-step solvothermal synthesis of Fe₃O₄@C core-shell nanoparticles with tunable sizes » *Nanotechnology* (2012) 23:165601-8.
- [65] H. Becker « Low voltage electrolytic capacitor » U.S. Patent (1957) 2800616.
- [66] R.A. Rightmire « Electrical energy storage apparatus » U.S. Patent (1966) 3288641.
- [67] H. Helmholtz, *Annalen der Physik und Chemie* (1879) 243:337-382.
- [68] M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii, *Carbon science* (2001) 1:117-128.
- [69] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature Materials* (2008) 7:845-854.
- [70] R. Kotz, M. Carlen « Principles and applications of electrochemical capacitors » *Electrochim Acta* (2000) 45:2483-2498.
- [71] S.Rael, B. Davat, F. Belhachemi « Supercondensateur à couche double électrique: principes de fonctionnement et comportement électrique, Energie portable: autonomie et intégration dans l'environnement humain » *Journées électrochimiques du club EEA* (2002).
- [72] J. R. Miller, A. F. Burke, *The Electrochemical Society Interface* (2008) 53-57.
- [73] <http://WWW.cap-xx.com> « Energy Storage Technologies » 2015.
- [74] B. E. Conway « Electrochemical Supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications » *Kluwer Academic-New York* (1999).
- [75] B. Priya et al « Electrochemical double layer capacitor having carbon powder electrodes » *US* (2003) 6631074 B2.
- [76] B. E. Conway, E. Gileadi « Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage » *Transactions of the Faraday Society* (1962) 58:2493.
- [77] D. Qu « Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors » *Journal of Power Sources* (2002) 109(2):403-411.
- [78] Y. Li, Y. Mei, L. Q. Zhang, J. H. Wang, a. R. Liu, Y. J. Zhang, S. Q. Liu « Manganese oxide nanowires wrapped with nitrogen doped carbon layers for high performance supercapacitors » *J. Colloid Interface Sci.* (2015) 455:188-193.
- [79] F. Liu, H. Su, L. Jin, H. Zhang, X. Chu, W. Yang « Facile synthesis of ultrafine cobalt oxide nanoparticles for high-performance supercapacitors » *J. Colloid Interface Sci.* (2017) 505:796-804.
- [80] P. M. Kulal, D. P. Dubal, C. D. Lokhande, V. J. Fulari « Chemical synthesis of Fe₂O₃ thin films for supercapacitor application » *J. Alloys Compd* (2011) 509:2567-2571.

Chapitre I : Etude bibliographique

- [81] X. Xiong, D. Ding, D. Chen, G. Waller, Y. Bu, Z. Wang, M. Liu « Three-dimensional ultrathin Ni(OH)₂ nanosheets grown on nickel foam for high-performance supercapacitors » *Nano Energy* (2015)11:154-161.
- [82] H. Hu, B.Y. Guan, X.W. (David) Lou « Construction of complex CoS hollow structures with enhanced electrochemical properties for hybrid supercapacitors » *Chem* (2016) 1:102-113.
- [83] A. Eftekhari, L. Li, Y. Yang « Polyaniline supercapacitors » *J. Power Sources* (2017) 347:86-107.
- [84] Y. Huang, J. Tao, W. Meng, M. Zhu, Y. Huang, Y. Fu, Y. Gao, C. Zhi « Super-high rate stretchable polypyrrole-based supercapacitors with excellent cycling stability » *Nano Energy* (2015) 11:518-525.
- [85] M. Winter, R.J. Brodd, *Chemical Review* (2004) 104:4245-4269.
- [86] O. Stern « The Theory of the electrolytic double-layer » *Zeitschrift für Elektrochemie* (1924) 30: 508-516.
- [87] H. Helmholtz « Studien über electrische Grenzssichten » *Annalen der Physik* (1879) 243(7):337-382.
- [88] M.Gouy « Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un electrolyte » *J. Phys Theor Appl* (1910) 9(1):457 - 468.
- [89] D. L. Chapman « A contribution to the theory of electrocapillarity » *Philosophical Magazine Series 6* (1913) 25(148):475-481.
- [90] P. A. Webb « Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis » MIT Technical Publications (2003).
- [91] R. De Levie « The electrosorption valency and partial charge transfer » *J. Electroanalytical Chemistry* (2004) 562:273-276.
- [92] H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem* (1999)148:81-84.
- [93] K. C. Liu, M. A. Anderson « Porous Nickel Oxide/Nickel Films for Electrochemical Capacitors » *J. Electrochem Soc* (1996) 143:124-130.
- [94] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouel, O. Crosnier, and D. Bélanger « Crystalline MnO₂ as possible alternatives to amorphous compounds in electrochemical supercapacitors » *J. Electrochem Soc* (2006) 153:A2171-A2180.
- [95] C. Xu, F. Kang, B. Li, and H. Du « Recent progress on manganese dioxide based supercapacitors » *J. Mater Res* (2010) 25:1421-1432.
- [96] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, *Chemical Materials* (2004) 16:3184-3190.
- [97] J. B. Goodenough, H. Y. Lee, *Journal of Solid State Chemistry* (1999) 144:220-223.



Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules et nanohybrides

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules et nanohybrides

Compte tenu de la diversité des domaines d'applications des oxydes métalliques, un effort important de la recherche sur ces matériaux est consacré à l'évolution et l'amélioration des méthodes d'élaboration qui nécessitent de faibles coûts et qui permettent l'obtention de matériaux de taille et de formes contrôlées à l'échelle nanométrique, ayant des propriétés intéressantes : magnétiques, diélectriques, catalytiques, ... etc.

II.1 Méthodes de synthèse

II.1.1 Méthodes physiques, mécaniques et chimiques

Les nanoparticules sont synthétisées selon deux approches : par la voie descendante « Top-down » ou par la voie ascendante « Bottom-up » (Figure II.1).

L'approche Top-down, basée sur la décomposition graduelle d'un matériau massif jusqu'à atteindre des tailles nanométriques, après l'application de chocs violents et de fortes déformations. Ce qui produit des nanoparticules avec des défauts de broyage, mais avec une capacité de production plus volumineuse.

Pour l'approche Bottom-up, les nanoparticules sont obtenues par des processus de nucléation et de croissance à partir des atomes ou molécules isolés comme entités de départ. Dans cette voie, les principales catégories de réactions qui peuvent avoir lieu en phase solide, liquide ou gazeuse, sont la réduction de sels métalliques, ou la décomposition de précurseurs inorganiques. Ce qui permet la production d'une plus grande diversité d'architectures avec une homogénéité des produits et un meilleur contrôle de tailles et distributions nanométriques. Les conditions de synthèse doivent être contrôlées pour que les nanoparticules résultantes soient caractérisées par des :

- Tailles identiques (monotailles) avec distribution uniforme (monodispersées) et morphologie semblable.
- Compositions chimiques identiques pour le cœur et la surface des particules, et structure cristalline désirée entre les différentes nanoparticules.

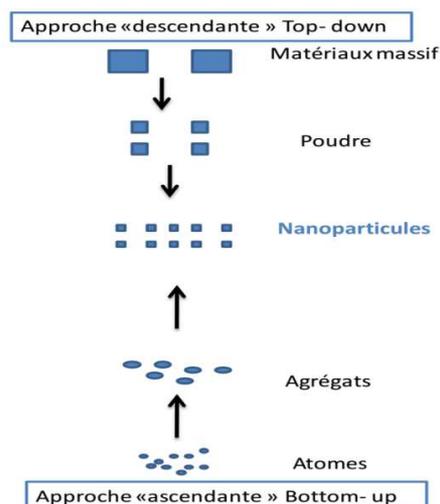


Figure II.1: Approches de synthèse des nanoparticules

II.1.1.1 Méthodes physiques et mécaniques

La synthèse des nanoparticules par des méthodes physiques est basée sur une nucléation homogène de vapeur sursaturée qui peut être effectuée par refroidissement ou par réaction chimique ou encore par ces deux procédés, à partir de précurseurs solides, liquides ou gazeux. Les méthodes physiques facilitent un meilleur contrôle de la taille, la morphologie et l'environnement local des nanoparticules déposées ou liées la plupart du temps à un substrat. Cependant, elles nécessitent un matériel lourd et coûteux pour un rendement souvent très limité. Nous citons quelques méthodes de synthèse physique :

a. Pulvérisation cathodique (sputtering) : procédé de dépôt et condensation d'une vapeur métallique sur un substrat à partir de bombardement d'une source solide (le matériau cible) qui joue le rôle de cathode, par un gaz ionisé par une décharge électrique produite au voisinage de la cible sous pression réduite (0.1 à 100 Pa), appelé plasma (souvent d'ions d' Ar^+ et d'électrons), ayant une énergie suffisamment élevée de (10 à 1000 eV), supérieure à l'énergie de cohésion du matériau à pulvériser (2 à 10 eV).

b. Évaporation thermique : technique de chauffage d'un matériau à déposer à très haute température (évaporation de ces atomes sous vide), avec pression de vapeur supérieure à celle restante dans la cuve à vide ($< 10^{-6}$ Torr). Les atomes de vapeur condensée sur un substrat forment alors une couche mince.

c. Spray Pyrolyse : Elle consiste à pulvériser, une solution ou une suspension contenant des précurseurs sous forme de gouttelettes, à l'aide d'une buse, puis passées dans un four pour être converties en nanoparticules d'oxyde, généralement.

d. Méthode de SHS (Self-propagating High temperature Synthesis) ou autocombustion : est un phénomène d'autopropagation à partir d'une réaction exothermique amorcée par un faible apport d'énergie extérieure. Elle consiste à chauffer une solution de précurseurs (ou sous forme de poudre pressée), très rapidement à températures élevées nécessaire à son emballement, avec l'aide d'un combustible. La poudre obtenue possède une surface spécifique élevée de l'ordre de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ et une densité plus faible d'environ 1.5 fois à la densité théorique.

e. La mécanosynthèse un procédé de la métallurgie des poudres qui se fait par des moyens mécaniques (broyeur) et l'utilisation d'énergie mécanique, pour réduire la taille de grain du matériau. Il existe plusieurs types de broyeurs comme l'attritor, le broyeur vibreur et le broyeur planétaire à haute énergie qui sont constitués d'une ou plusieurs jarres avec billes (en acier, agate, alumine ou zircon), le nombre de bille étant déterminé à partir de la masse de poudre à synthétiser. La mécanosynthèse est influencée par plusieurs paramètres : la nature des billes et des jarres, le rapport masse bille/masse poudre, l'énergie du broyeur, le degré de remplissage, le temps de broyage, la température, l'atmosphère et la contamination.

II.1.1.2 Méthodes chimiques

Aujourd'hui plusieurs méthodes chimiques de synthèse sont disponibles et permettent d'obtenir des nanoparticules avec une variété de tailles, de morphologies et une distribution de tailles relativement étroite ainsi qu'un contrôle précis via l'ajustement de divers paramètres de réaction tels que la température, le temps de réaction et la nature et concentration des réactifs. Généralement ces méthodes présentent l'avantage d'être simples, souvent quantitatives et peu coûteuses. Nous citons ici les méthodes chimiques les plus couramment utilisées :

a. Méthode sol-gel : L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». C'est une voie chimique humide permettant typiquement la synthèse des oxydes métalliques sous différentes formes (poudre, couche mince, fibre...), à partir de précurseurs moléculaires en solution, par une suite de réactions chimiques d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation à une température de traitement faible proche de l'ambiante. Elle consiste à la transformation d'un état liquide appelé « sol », qui correspond à une dispersion stable des molécules ou de particules colloïdales [1] obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques, dans un solvant organique (alcool: méthanol, éthanol, ...), vers un état solide appelé «gel», qui composé d'un réseau tridimensionnel interconnecté d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la rigidité du matériau. Ce gel est ensuite séché par diverses méthodes puis calciné à basses températures pour obtenir le matériau avec la forme désirée.

b. Méthode polyol : un procédé de préparation de poudres métalliques par chimie douce. Elle a été décrite initialement par Fievet en 1989 et, est détaillée dans un livre récent [2]. Ce procédé consiste en une précipitation directe des précurseurs métalliques (oxyde, hydroxyde, acétate, chlorure, ...) en suspension, dans un polyol liquide (solvant, réducteur, et surfactant) et à chauffer jusqu'à des températures élevées pouvant arriver à la température d'ébullition du polyol (généralement entre 150 °C et 250 °C). Les polyols liquides les plus couramment utilisés sont les α -diols (éthylène glycol, propylèneglycol...) et les éthers glycols (diéthylène glycol). Ils sont caractérisés par leur particularité à la fois polaire et réducteur et leur point d'ébullition élevé, qui leur permet de solubiliser un grand nombre de sels métalliques.

c. Dépôt de vapeur chimique (Chemical Vaporated Deposition) (CVD) : procédé utilisé pour produire des matériaux sous forme de nanoparticules, nanotubes, nanofils, nanocristaux,... Elle repose sur la décomposition des précurseurs gazeux qui s'accumulent

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des NPs et nanohybrides

généralement sur un substrat (plaquette de silicium ou lamelle de quartz) sous vide et à températures élevées, à l'aide d'un catalyseur déposé à la surface du substrat pour activer la réaction chimique entre le précurseur gazeux et le substrat [3], pour générer le dépôt désiré. Cependant, les températures élevées de dépôt pourraient créer des contraintes résiduelles importantes qui dépendent fortement des caractéristiques mécaniques du substrat et des couches à déposer, pendant le refroidissement, et qui peuvent influencer la qualité et les performances du produit final.

d. Électrodéposition : L'électrodéposition aussi appelée électroplacage est une technique de la déposition électrolytique qui consiste à faire circuler un courant électrique entre la cathode, qui correspond la pièce à recouvrir, et l'anode qui est l'électrode auxiliaire dans une solution contenant des ions métallique à déposer provenant généralement de sels métalliques (chlorures, sulfates...), appelée électrolyte. Les phénomènes chimiques dans ce procédé sont l'oxydation (les électrons céder l'anode et passent en électrolyte) et la réduction (les ions chargés positivement se dirigent vers la cathode et forment un recouvrement métallique) suivant la réaction : $M^{n+} + n e \leftrightarrow M$ où M^{n+} est l'ion, e est la charge d'électron, n est le nombre total des électrons transférés dans la réaction et M l'atome. Il est possible d'obtenir des tailles de grains nanométriques, ceci est liée aux conditions d'élaboration (la nature du bain électrolytique, la nature de la cathode, le pH, la conductivité, la température, la vitesse de dépôt, les additifs, la densité de courant, ...). Cette méthode d'élaboration peut présenter l'inconvénient d'incorporer des impuretés dans l'électrolyte, ce qui influence fortement le comportement physico-chimique du dépôt.

L'électrodéposition présente l'avantage d'être une méthode peu coûteuse et efficace pour la création de films minces. Cependant, la compréhension des propriétés électrochimiques de l'électrolyte est importante car ces derniers gouvernent la solubilité du sel dans la solution, la réaction de transfert de charge, la conductivité ionique et la morphologie des films déposés ou des électrodes de travail.

Dans ce qui suit, nous mettons l'accent sur les méthodes utilisées au laboratoire LEREC (Université de Annaba) pour la production des nanoparticules et nanohybrides. Les deux méthodes « Coprecipitation » et « Hydrothermale » ont été couramment utilisées pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques magnétiques, le choix étant fait par rapport aux multiples avantages que présentent ces méthodes.

II.1.2 Méthode Coprecipitation

La Co-précipitation¹ est une méthode de synthèse de chimie douce classique et couramment développée dans l'industrie chimique. Elle consiste à la formation d'un produit insoluble de phase solide au sein d'une solution liquide en milieu aqueux alcalin, par une réaction de précipitation. Ce procédé est facile et a une cinétique rapide mais faisant intervenir plusieurs paramètres. Tout d'abord, une solution contenant un mélange de précurseurs des composants du matériau désiré (chlorures, nitrates, acétates,...), est homogénéisé sous agitation magnétique. A cette solution initiale est ajoutée une seconde solution aqueuse alcaline (généralement d'hydroxyde de sodium NaOH). Une agitation vigoureuse et décantation sur

¹ Le mot Co- rajouté à précipitation indique que c'est une précipitation simultanée de deux cations M et M'

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des NPs et nanohybrides

aimant à un temps déterminé sont maintenues pendant le chauffage. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par plusieurs rinçages successifs par l'utilisation de l'eau distillé puis filtration, jusqu'à une valeur moyenne de PH (autour de 7), le produit est ensuite séché dans une étuve à une température déterminée pendant une nuit, afin d'obtenir des nanoparticules d'oxydes métalliques, après le refroidissement. Le schéma en dessous illustre le montage expérimental de la Coprécipitation.

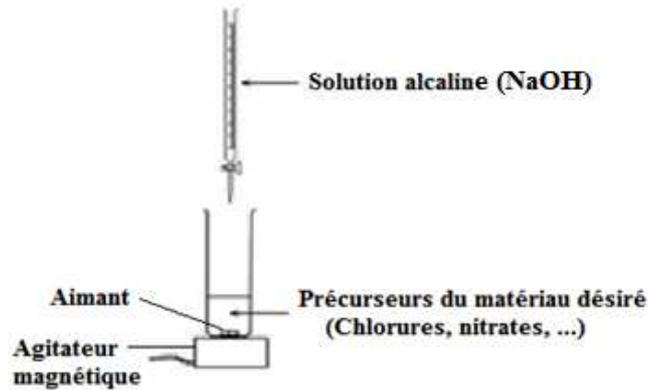


Figure II.2: Montage expérimental de la Coprécipitation

La taille, la morphologie, et la composition des nanoparticules magnétiques sont contrôlées par l'ajustement des paramètres physico-chimiques du milieu : nature des sels utilisés (chlorures, nitrates, acétates, sulfates), type de base, concentration ionique des réactifs, valeur du pH, temps et température de la réaction. Ces derniers gouvernent effectivement les vitesses des quatre étapes cinétiques qui interviennent lors de la coprécipitation, à savoir :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation également.
- Le vieillissement des particules.

En effet, la coprécipitation peut permettre l'obtention d'oxydes métalliques magnétiques pures avec des compositions chimiques homogènes, ou qui contient des résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains comme les hydroxydes, et pour lesquels il est nécessaire de terminer la synthèse par l'étape de traitements thermiques qui consiste à la calcination de ces matériaux par un cycle thermique dans un four, ceci afin d'éliminer ces résidus ou phases secondaires.

La coprécipitation est une des méthodes les plus utilisées pour les avantages suivants :

- Grande facilité de mise en œuvre.
- Faible coût de production.
- Rendement élevé de poudre avec des tailles de grains nanométriques [4].
- Bonne reproductibilité.
- Facilité d'ajustement de ses paramètres (type de sels, concentrations des réactifs et la base, pH, température, vitesse) pour contrôler notamment le rendement [5].
- Elle permet de contrôler l'homogénéité des tailles et la morphologie des cristallites.
- Pureté et possibilité d'obtenir des matériaux à grandes surfaces spécifiques à basses températures.
- Elle utilise des solvants non toxiques (l'eau).

Les détails de nos choix quant aux précurseurs, molarité, PH, temps et température seront détaillés au chapitre III.

II.1.3 Méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale est une technique utilisée pour cristalliser des matériaux inorganiques par des réactions en milieu aqueux à températures modérées et pressions élevées ($300\text{C}^{\circ} > T > 25^{\circ}\text{C}$ et $P > 100\text{ kPa}$). Elle a été mise au point par Anthony en 1957 [6].

La méthode hydrothermale est une variante de la méthode coprécipitation puisque le mélange de réactif (sels métalliques (nitrates) + solution basique (NaOH)) est préparé par la précipitation, mais à des temps de réaction plus courts (30 minutes environ). En raison des conditions thermodynamiques requises (température et pression élevées), le principe de cette méthode consiste donc à introduire le mélange de réactifs avec le solvant (l'eau) dans un réacteur appelé autoclave, qui contient une enceinte et un bouchon en téflon hermétique et qui permet d'avoir une pression autogène, ce qui correspond à la pression de vapeur au-dessus de la solution. L'autoclave en acier inoxydable utilisé pour la synthèse hydrothermale a été conçu au laboratoire LEREC (voir Figure II.3). L'autoclave est placé dans une étuve ou un four à différentes conditions de temps et de températures (le plus souvent entre 100° et 300°C) sous pression. Après le traitement hydrothermal, l'autoclave est sorti et laissé à refroidir lentement à température ambiante. Le produit est récupéré puis lavé à l'eau distillée ou à l'éthanol et par filtration plusieurs fois, puis séché à l'étuve à température modérée (environ 60°), pendant plusieurs heures. La poudre nanométrique ainsi obtenue se caractérise par une bonne homogénéité chimique qui dépend de sa composition, du temps et de la température de la réaction, de la pression et du taux de remplissage de l'autoclave.

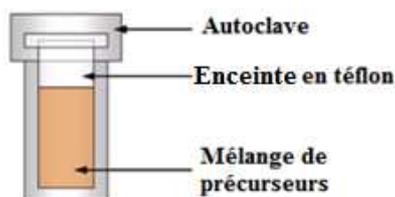


Figure II.3: Schéma d'un autoclave

La synthèse hydrothermale a attiré un grand intérêt à cause de ses nombreux avantages tels que :

- Elle est simple, facile et peu coûteuse.
- Elle conduit directement à l'obtention de poudres nanométriques ayant une grande réactivité lors du frittage, sans l'aide d'étapes ultérieures de calcination et de broyage.
- Elle permet de synthétiser de nombreuses phases cristallines en faisant varier peu de paramètres.
- Elle procure des poudres très fines, faiblement agglomérées.
- La taille et la morphologie des particules synthétisées peuvent être contrôlées par les conditions de la réaction (la température, la durée du processus, les précurseurs, ...).

Les détails de notre élaboration seront donnés aux chapitre III.

II.2 Techniques de caractérisation

Nous allons décrire succinctement toutes les méthodes utilisées lors de notre travail, afin d'acquérir un maximum d'informations pour déterminer les propriétés physico-chimiques, magnétiques et électrochimiques des échantillons élaborés.

La structure cristalline a été étudiée par Diffraction de rayons X, par Spectroscopie Raman, et par Spectroscopie FTIR. La morphologie ainsi que l'état de surface ont été observés par microscopie électronique à balayage couplé par spectroscopie à dispersion d'énergie, par microscopie électronique à transmission en mode haute résolution et par l'analyse BET. Le comportement thermique a été suivi à l'aide d'analyse thermo gravimétrique et différentiel (ATG/ATD).

Les mesures magnétiques ont été effectuées par la technique SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

Enfin, les mesures électrochimiques ont été réalisées par la voltamétrie cyclique (CV), par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), et par la chronoampérométrie (CP).

II.2.1 Caractérisation physico-chimique

II.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la première étape de caractérisation qui suit l'élaboration des échantillons. Elle permet d'identifier les phases cristallines et les éventuelles phases parasites présentes dans un échantillon, qu'il soit sous forme de poudre ou de matériau densifié. Elle permet principalement de déterminer les paramètres de maille de ces phases et d'estimer la taille moyenne des cristallites, ainsi que d'autres informations concernant la structure cristallographique.

Le diffractomètre à rayons X est constitué d'un tube à RX, lui-même constitué d'une anticathode à cible métallique (en cuivre ou cobalt), soumise à un bombardement d'électrons. Le principe de cette technique consiste à irradier un échantillon de réseau cristallin à l'aide d'un faisceau de rayons X monochromatique, et si le cristal est relativement petit, chaque atome de ce cristal est baigné dans un faisceau d'intensité constante et diffuse une onde de façon cohérente. Les ondes de ces rayons X sont de même fréquence, mais de phase variable. Elles produisent des interférences, créant un phénomène de diffraction. Les rayons diffractés sont ensuite captés par un détecteur angulaire qui enregistre des pics d'intensité aux angles caractéristiques d'échantillon analysé, selon la loi de Bragg, comme illustré sur la Figure II.4. La loi de Bragg donne la relation entre la différence de marche, $2d \sin \theta$, et la longueur d'onde λ , soit :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des NPs et nanohybrides

Avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractants, θ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon, λ la longueur d'onde des rayons X incidents et n l'ordre de diffraction.

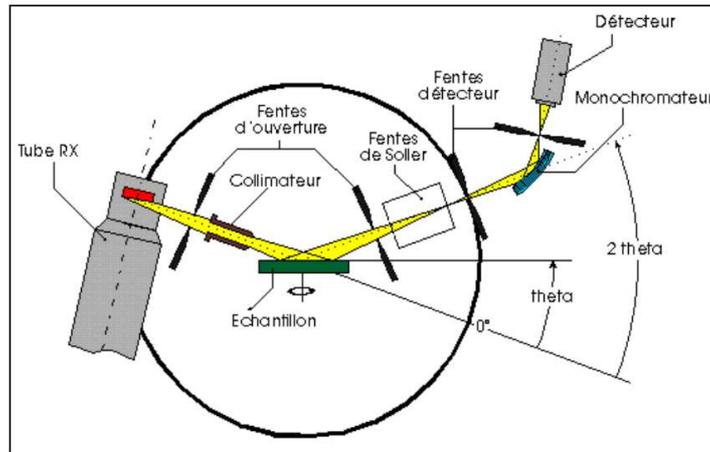


Figure II.4: Schéma de principe du diffractomètre à rayons X (géométrie θ - 2θ)

Les principales informations qui peuvent être extraites à partir de la diffraction des rayons X sont:

a. Identification des phases cristallines

L'identification des phases présentes dans les échantillons s'effectue par la comparaison de leurs diagrammes expérimentaux obtenus avec les bases de données théoriques contenant du fichier JCPDS [7] (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Pour affiner les diagrammes obtenus et traiter les profils de raies à partir du modèle structural de la phase et la transformation de Fourier, nous avons utilisé le logiciel MAUD [8] (Material Analysis Using Diffraction), qui est basé sur la méthode Rietveld [9].

b. Calcul du paramètre de maille (a)

La valeur du paramètre de maille est obtenue directement à partir du logiciel MAUD, où elle est calculée pour les symétries cubiques selon la relation :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II.2})$$

Où d_{hkl} est calculé à partir de relation de Bragg.

D'autre part, pour corriger les variations du paramètre de maille par rapport à θ qui résultent de des décalages angulaires de l'échantillon par rapport au zéro du goniomètre et par rapport au support, selon la fonction de Nelson-Riley-Taylor-Sinclair :

$$f(\theta) = \frac{\cos^2(\theta)}{2} \left(\frac{1}{\sin(\theta)} + \frac{1}{\theta} \right) \quad (\text{II.3})$$

c. Calcul de la taille moyenne des cristallites

Pour déterminer la taille des cristallites, nous avons utilisé l'affinement de Rietveld à partir toujours du logiciel MAUD, ainsi que, la formule de Debye-Scherrer [10] qui est inversement proportionnelle à la largeur du pic :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.4})$$

Avec, D est la Taille moyenne des cristallites, K est le facteur de forme, généralement égale à 0.9, et λ la longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ pour Cu, K_{α}), β est la largeur à mi-hauteur corrigée en radians du pic de diffraction (Full width at half maximum FWHM), θ est l'angle de diffraction.

La largeur à mi-hauteur relative à chaque raie $\beta = \Delta (2\theta)_{\text{exp}}$ qui est estimée à partir de plusieurs profils (Gaussien, Lorentzien...) est illustrée dans la Figure II.5.

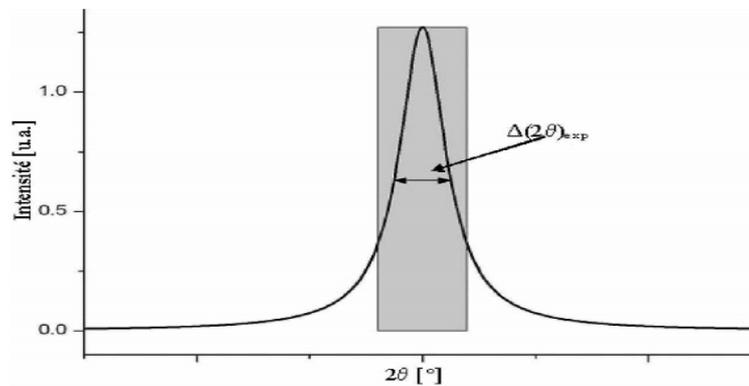


Figure II.5: Schéma de détermination de la largeur à mi-hauteur FWHM

Les diffractogrammes DRX ont été obtenus grâce à un diffractomètre de type XPERT-PRO (PANalytical BV, Hollande) avec une géométrie du theta/2theta, en opérant avec source de Cu- K_{α} et un pas d'angle de 0.06° et dans une plage de 10 à 90° .

II.2.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse EDS

La microscopie électronique à balayage ou MEB est l'une des techniques d'imageries les plus couramment utilisée pour analyser la morphologie, l'état de surface et l'aspect des grains d'une poudre de nanoparticules ou d'un matériau massif. La résolution atteint quelques nanomètres pour les hautes résolutions. Le MEB produit des informations sous forme d'images résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons monochromatique finement focalisé accélérés par un champ électrique avec un réseau atomique d'échantillon par des lentilles. Son fonctionnement est donc basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et les interactions électrons-matière qui donnent naissance à différents rayonnements et particules, représentées sur la Figure II.6. Les trois principales émissions sont : les électrons secondaires qui sont émis lorsque le faisceau primaire qui a perdu une partie de son énergie en excitant les atomes de l'échantillon, ils ont une faible énergie cinétique qui ne peut excéder 50

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des NPs et nanohybrides

eV et ils permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon; les électrons rétrodiffusés qui sont des électrons du faisceau primaire, réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste du numéro atomique; et les photons X qui sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à son ionisation et permet d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. Le schéma de principe d'un MEB est illustré sur la Figure II.7.

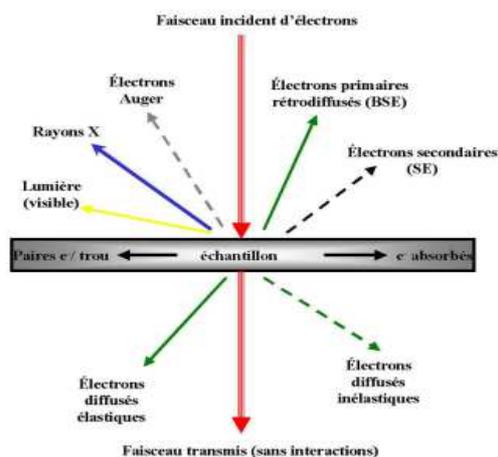


Figure II.6: Radiations émises lors de l'interaction électron-matière

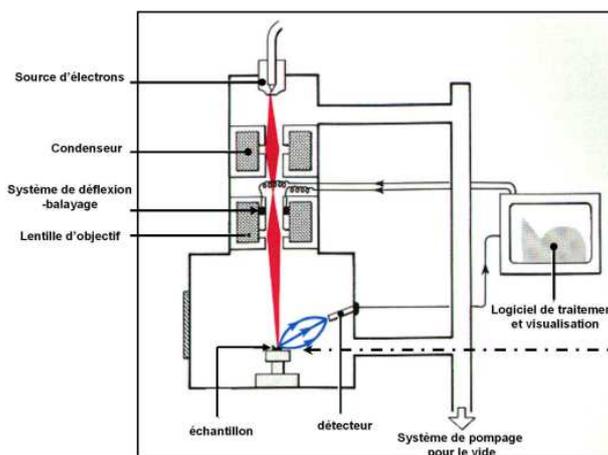


Figure II.7: Schéma de principe de microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage peut être couplée avec un détecteur des rayons X appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (en anglais EDS : Energy Dispersive Spectrometry). Cette technique se base, sur l'excitation des atomes de la surface qui perdent un électron secondaire pour émettre, afin de revenir à l'équilibre, un photon X dont l'énergie est caractéristique de l'atome. La détection de ce dernier permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative et d'obtenir des informations chimiques en tous points d'échantillon étudié.

D'autre part, la faible taille des nanoparticules est généralement inférieure à la limite de résolution du MEB. En effet leurs images n'apportent des informations que sur l'ensemble des nanoparticules, ou bien sur l'ensemble des agglomérats des poudres. C'est la raison pour laquelle il est indispensable d'avoir recours à la microscopie électronique en transmission (MET) qui est à plus haute résolution.

Les images MEB des échantillons ont été obtenues par microscope électronique à balayage à effet de champ (FE-SEM) de marque Zeiss Ultra Plus 55, qui opère sous un voltage accélérant de 2.0 kV.

II.2.1.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission est un outil puissant d'observation basé sur les propriétés ondulatoires des électrons. Cette technique d'analyse, bien que destructive (préparation de l'échantillon), permet de visualiser directement la matière par transparence

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des NPs et nanohybrides

avec une résolution de quelques nanomètres, à l'aide d'un faisceau d'électrons, et fournit une information locale et renseigne sur la morphologie des échantillons (taille des particules, porosité) et la microstructure (contraintes, joints de grains, arrangement atomique) à une échelle plus fine. Le principe de fonctionnement de MET est analogue au microscope optique classique, sauf que le faisceau de lumière est remplacé par un faisceau d'électrons, ainsi que des lentilles optiques par des lentilles électromagnétiques. Dans la colonne du MET, un faisceau d'électrons, produit par un filament métallique par chauffage (ou par effet de champ) est accélérés à grande vitesse par une forte tension (de l'ordre 100 à 300 kV) au niveau d'un canon à électrons, et focalisé et transmis, en direction de l'échantillon par des lentilles magnétiques (par des champs magnétiques de l'ordre de tesla, créés par des bobinages). Ces lentilles permettent de former une image de l'objet avec les électrons qui interagissent fortement avec la matière traversée. Un second système de lentilles magnétiques permet d'agrandir l'image obtenue. Le schéma du principe de fonctionnement de MET est montré sur la Figure II.8.

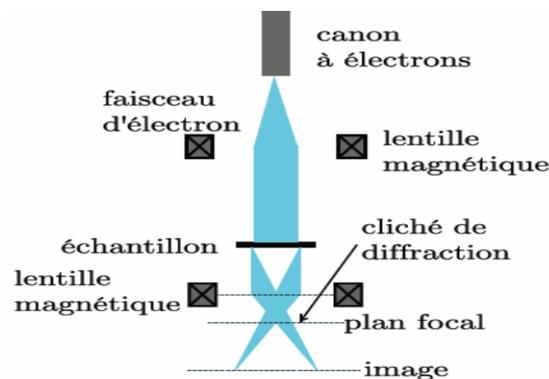


Figure II.8: Principe de fonctionnement d'un MET

❖ Trois modes d'images peuvent être obtenues :

- *Mode d'image en champ clair* : Le diaphragme objectif arrête les électrons diffractés et laisse passer les électrons transmis qui n'ont pas subi d'interaction avec l'échantillon pour contribuer à la formation de l'image. Les cristallites apparaissent, en général, sombres sur fond clair.
- *Mode d'image en champ sombre* : Le diaphragme objectif laisse passer seuls les rayons qui correspondent à la réflexion sélective (hkl) pour contribuer à la formation de l'image. Les cristallites apparaissent en général claires sur fond sombre.
- *Mode d'image en haute résolution (HRMET)* : l'imagerie de l'échantillon est obtenue à partir de l'interférence de tous les faisceaux transmis et diffractés, et la distance entre les franges d'interférence est directement proportionnelle à la distance entre les plans (hkl). Ceci est possible par une ouverture beaucoup plus grande du diaphragme objectif et dans certains cas sans aucun diaphragme objectif.

Le microscope électronique à transmission utilisé est un instrument de marque JEOL JEM-2100F (Akishima-shi, Japon) qui opère sous un voltage de 200 kV.

II.2.1.4 Analyse BET

L'analyse BET est une mesure utile pour caractériser la surface de matériaux très poreux ou de poudres ayant une grande surface spécifique, c'est le cas pour les poudres nanométriques. Elle permet de calculer leur surface spécifique, du nom de ses inventeurs **Brunauer**, **Emmett** et **Teller**, qui ont proposé en 1938 une théorie de l'adsorption physique [11]. La méthode consiste à mesurer la quantité de gaz adsorbée sur une surface à température constante et pour un domaine de pression relative p/p_0 compris entre 0.05 et 0.35, telles que P et P_0 représentent la pression d'équilibre du gaz et la pression de vapeur saturante, respectivement. Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption et désorption (voir annexe n°1).

La valeur de la surface spécifique est obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote gazeux à la température de l'azote liquide (77K).

La surface spécifique d'une poudre représente la surface réelle de cette poudre par unité de masse, elle est exprimée en m^2/g et permet de calculer le diamètre équivalent des grains constituant cette poudre. Plus elle est élevée, plus la poudre est composée de grains fins.

D'autre part, la surface spécifique S_{BET} d'un matériau non-poreux ou peu-poreux peut être estimée par la relation suivante :

$$SSA = \frac{S_{part}}{\rho \cdot V_{part}} \quad (II.5)$$

Avec : S_{part} est la surface de particule, V_{part} est le volume de particule et ρ est la densité du matériau. Pour les particules de forme sphériques ou carré, cette formule devient alors :

$$SSA = \frac{6}{\rho \cdot D} \quad (II.6)$$

Où D est la taille moyenne des particules. Nous nous baserons par la suite sur cette estimation pour comparer les surfaces spécifiques des différents échantillons pour lesquels nous n'avons pu faire les mesures BET.

Le calcul de la répartition poreuse est basé sur l'analyse BJH ou **Barrett**, **Joyner** et **Halenda** (1951) [12], elle est basée sur l'utilisation d'isotherme de désorption qui est plus représentative de l'équilibre. Le principe de la méthode BJH repose sur une analyse discrète de la branche de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte. On définit des intervalles de pression relative et l'on admet que, à chaque point de pression relative, le gaz désorbé provient, d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de taille de pores (taille d'autant plus petite que la pression est plus basse), d'autre part de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure précédemment vidés de leur gaz condensé.

La distribution de taille des pores est représentée dans le graphe de la dérivée du volume de pores par rapport à la largeur de pores (dV/dr) en fonction de la largeur ou le diamètre de pores (r) (Figure II.9) ; on observe généralement un ou plusieurs pics, et d'après le classement de IUPAC [13] on distingue différents types de pores :

- Des macropores si $r > 50$ nm
- Des mésopores si r est compris entre 2 et 50 nm
- Des micropores si $r < 2$ nm

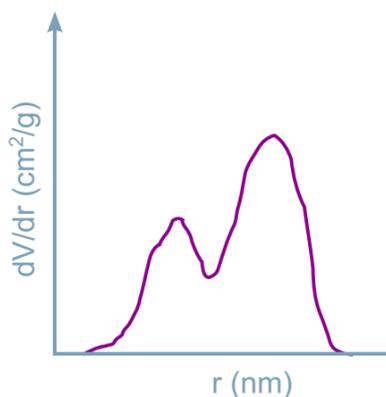


Figure II.9: Courbe de distribution de taille de pores (BJH)

Les isothermes d'adsorption-désorption ont été mesurées à température de -196°C (77 K) par l'utilisation de l'azote liquide par un instrument de marque Micromeritics TriStar II 3020 (Version 2.00). Les impuretés et l'humidité ont été enlevées de surfaces des échantillons par un dégazage à 180°C pour 12 h sous vide. La surface spécifique a été obtenue avec la méthode du Brunauer-Emmett-Teller (BET). La méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a été utilisée pour déterminer la distribution de taille des pores des échantillons à partir de la branche de désorption de l'isotherme.

II.2.1.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (en anglais FTIR: Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est une technique d'identification basée sur l'absorption des radiations électromagnétiques infrarouge par l'échantillon analysé. Cette méthode peut donner plusieurs informations comme, les particularités des structures, et la forme de la liaison cation-oxygène...

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par un faisceau infrarouge (domaine : 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}) est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et l'intensité réfléchié ou transmise va diminuer. Par conséquent chaque matériau de composition chimique et de structure donnée peut être identifié par un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques.

Les spectres de transformation de Fourier infrarouges (FTIR) ont été enregistrés par un spectromètre de marque Bruker Vertex 77v (dans une gamme du nombre d'onde de 400 à 4000 cm^{-1}).

II.2.1.6 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non-destructive permettant d'observer des modes vibrationnels caractéristiques des échantillons, et donc d'identifier leurs phases ou des composés chimiques. Les informations de cette analyse sont complémentaires de ceux issus de la spectroscopie d'absorption infrarouge.

Cette technique consiste à focaliser une forte énergie (un laser monochromatique) sur un échantillon puis à analyser les photons issus qui diffusent inélastiquement en retour. Plus

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des NPs et nanohybrides

précisément la spectroscopie Raman peut s'expliquer suivant l'approche quantique suivante : un photon incident de nombre d'onde $K_0 = 2\pi/\lambda_0$ interagit avec un mode vibratoire de la molécule cible, qui est caractérisé par un nombre d'onde $k = 2\pi/\lambda$. Ce photon peut soit augmenter son énergie ou intensité ($K = K_0 + k$) et définit la raie Raman Stokes, soit la diminuer ($K = K_0 - k$) et décrit la raie Raman anti Stokes, soit traverser le matériau sans interagir ce qui correspond à la raie de diffusion Rayleigh.

Dans le cas d'un réseau cristallin chaque mode de vibration actif va pouvoir être caractérisé par un nombre d'onde k . Donc chaque phase cristalline sera définie par ensemble de nombres d'ondes liés aux modes optiques de vibrations.

Les spectres Raman ont été obtenus grâce à un spectromètre micro-Raman de marque JobinYvon Horiba TX 6400 qui a été équipé avec un système du monochromateur pour éliminer les contributions de lignes Rayleigh. Tous les échantillons ont été excités avec un laser d'argon de 514 nm et pouvoir de 1.5 mW.

II.2.1.7 Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/ATD)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière, elle permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physicochimiques qui se traduisent par la détermination de la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique sous atmosphère contrôlée, tel que l'oxygène, l'air, ou l'azote. Cette variation peut être une perte (cas d'une émission de vapeur, décompositions) ou un gain (cas d'une oxydation). La variation de masse de l'échantillon peut renseigner sur la stabilité et l'évolution de la phase formée de l'échantillon, de mesurer sa stabilité thermique et de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction. Pour cela, on place deux creusets sur une balance précise ; l'un des creusets contient l'échantillon à étudier (sera chauffé dans un four), l'autre contient un matériau servant de référence de masse. Le chauffage et le refroidissement se font en général à variation linéaire de température. L'ATG consiste donc à identifier les températures de changement de phase et l'observation des réactions d'oxydo-réduction, la décarbonation et la deshydratation...

L'analyse thermodifférentielle (ATD) est une méthode permettant de déterminer les températures correspondant aux modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Son principe consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon mesuré avec un étalon connu (exemple le Si) qui doit être thermiquement inerte dans la gamme de température étudiée (l'échantillon et l'étalon sont chauffés dans un four).

Les analyses TG/TD ont été réalisées avec un appareil Q5000 sous un débit d'air de 20 sccm. La température a été augmentée de la température ambiante à 800 ° C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

II.2.2 Mesures magnétiques (SQUID)

Le magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) est un convertisseur flux-tension ; considéré depuis sa découverte comme le détecteur le plus sensible disponible aux faibles champs magnétiques. Il permet de déterminer les propriétés magnétiques (aimantation, cycles d'hystérésis, mesures de susceptibilité...) de matériaux magnétiques. Le principe de fonctionnement d'un magnétomètre à SQUID est basé sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (paires de Cooper) soumis à un champ magnétique dans les deux jonctions (J_1 , J_2) de Josephson, qui a montré dès 1962 qu'un supracourant circule dans un circuit pouvant intervenir entre deux supraconducteurs séparés par une fine couche isolante (oxydes), et, l'amplitude de ce courant est proportionnelle au champ magnétique B de l'échantillon. Par suite, la mesure de la variation du courant au point A en fonction du champ magnétique B appliqué permet de mesurer le champ magnétique traversant le circuit, comme illustré dans la Figure II.10. Le SQUID typique est constitué d'un aimant supraconducteur de champ magnétique de +/- 5 Tesla, températures de mesure de 1.8 à 400 K et une sensibilité de 10^{-8} uem / 1 Tesla, 10^{-7} uem / 2 Tesla et $5 \cdot 10^{-7}$ uem / 5 Tesla.

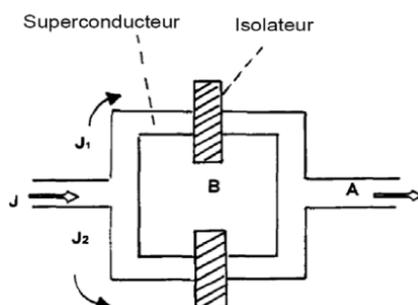


Figure II.10: Magnétomètre SQUID composé de deux isolateurs, présents dans un circuit supraconducteur

Les mesures magnétiques $M(T)$ suivant les procédures dites « Field-Cooled » (FC) et « Zero-field-cooled » (ZFC) ont été effectués avec un SQUID de type MPMS, après un refroidissement en champ nul puis en appliquant des champs de 50 et 500 Oe dans une gamme de température entre 4 et 300 K. La dépendance de l'aimantation en fonction du champ magnétique a été mesurée sous champ allant jusqu'à 5T et à 300 K.

II.2.3 Caractérisation électrochimiques

Afin de caractériser des éléments de stockage d'énergie et plus précisément les supercondensateurs, il existe différentes techniques. Les plus couramment utilisées : la voltampérométrie cyclique, la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance, qui sont des caractérisations classiques de l'électrochimie [14] (pour plus de détails voir annexe 3). Ces trois techniques sont obtenues grâce à une cellule à trois électrodes immergées dans l'électrolyte étudié (Figure II.11). Ces trois électrodes sont :

- L'électrode de travail (WE) : c'est l'électrode qui contient le matériau à analyser, et son potentiel qui va être enregistré par rapport à l'électrode de référence.

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des NPs et nanohybrides

- L'électrode de référence (**RE**) : elle permet d'imposer un potentiel connu à l'électrode de travail. La connaissance de leur nature est nécessaire et son potentiel est donné par rapport à l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH) ($E=0V$) qui sert de référence absolue.
- La contre électrode (**CE**) : elle est formée d'un matériau inerte chimiquement (platine, carbone vitreux...) et permet d'assurer le passage du courant dans le système à trois électrodes, c'est à dire fermeture de circuit.

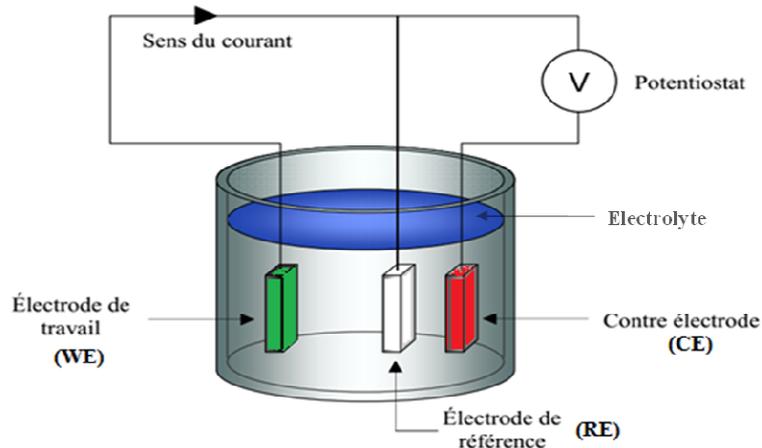


Figure II.11: Schéma d'une cellule à trois électrodes

II.2.3.1 Voltamétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) est une technique de caractérisation largement utilisée pour l'étude dynamique des systèmes électrochimiques dans le domaine temporel. Kissinger et Heineman définissent le CV comme la mesure du courant (i) résultant de la réduction ou de l'oxydation sous l'effet d'un balayage de potentiel (E) à une électrode de travail immergée dans un milieu électrolytique. La réponse faradique est alors mesurée avec un potentiostat. Le cycle peut être répété plusieurs fois afin de caractériser les phénomènes d'oxydo-réduction et de déterminer les potentiels standards d'oxydation et de réduction [15]. L'évolution du potentiel électrochimique $E(t)$ entre deux bornes définies par l'utilisateur, est donnée selon l'expression : $E(t) = E_i + v t$, avec : E est le potentiel de l'électrode de travail (V) à l'instant t , E_i est le potentiel initial appliqué à l'électrode, v est la vitesse de balayage en potentiel (mV/s) et t est le temps (s). La représentation schématique de la variation du potentiel en fonction du temps est donnée par la Figure II.12.

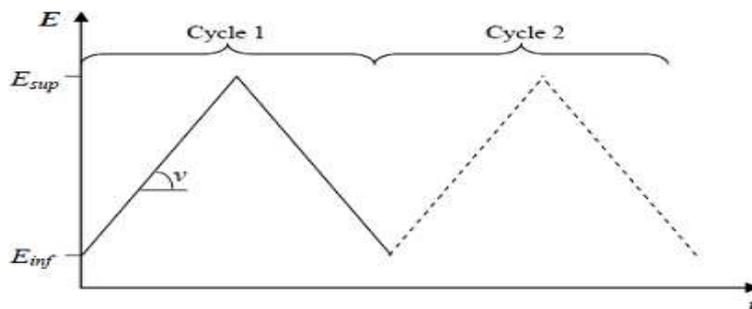


Figure II.12: Variation du potentiel au cours du temps en voltammétrie cyclique

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des NPs et nanohybrides

L'évolution temporelle du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique en fonction de la tension $E(t)$, porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme, ce dernier est très utile pour déterminer la nature des phénomènes électrochimiques qui se produisent à l'électrode, pour déterminer la fenêtre de stabilité d'un matériau ou d'un électrolyte, pour tester le caractère résistif et de mesurer la capacité spécifique d'une électrode, ainsi que pour estimer l'efficacité de la cellule car l'aire formée par la courbe voltammétrique est proportionnelle à la charge stockée dans les supercondensateurs.

Le voltammogramme peut prendre différentes formes suivant les caractéristiques du matériel étudié : forme rectangulaire, pour un supercondensateur idéal ayant une résistance série nulle et phénomènes réversibles. Cependant, les voltampérogrammes mesurés expérimentalement exhibent des écarts à l'idéal, expliqués par la présence de résistances et montre un ou des pics dus aux réactions faradiques. Deux principales résistances sont présentes, l'une en série correspond à la résistance de contact entre l'électrode et le collecteur de courant, l'autre en parallèle correspond à la résistance ionique dans l'électrolyte et dans les pores du matériau. Le schéma de cycle voltammétrique d'un cas non idéal est illustré dans la Figure II.13.

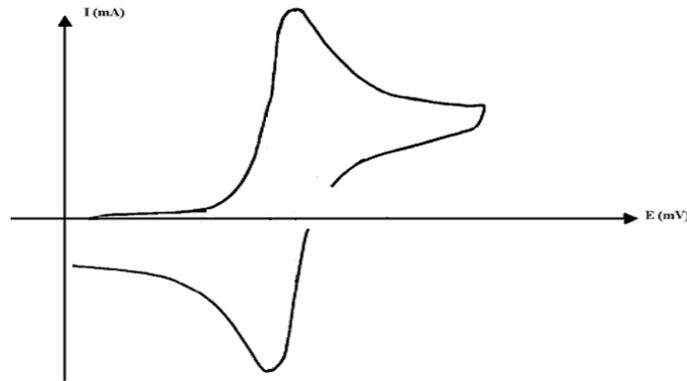


Figure II.13: Cycle voltammétrique d'un supercondensateur faradique

La capacité spécifique (C_s) est déterminée par intégration de l'aire sous la courbe selon l'expression suivante :

$$C_s = \frac{\int i \cdot dV}{m \cdot v \cdot \Delta V} \quad (\text{II.7})$$

Avec i est le courant (A), ΔV est la fenêtre de potentiel (V), m est la masse du matériau actif (g) et v est la vitesse de balayage du potentiel (scan rate) en (mV/s).

II.2.3.2 Chronopotentiométrie (CP)

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique à courant constant utilisée couramment pour la caractérisation des batteries et des supercondensateurs [16]. Elle consiste à imposer un courant à l'électrode et enregistrer la variation du potentiel en fonction du temps, en charge ou en décharge. La mesure de tension se poursuit après l'interruption du courant, ce qui permet de déterminer le comportement et les caractéristiques de base de la

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des NPs et nanohybrides

cellule (résistance série équivalente et capacité spécifique) en régime libre. L'utilité majeure de la chronopotentiométrie est le cyclage à long terme (1000 cycles et plus), ce qui permet de vérifier la stabilité électrochimique. L'allure générale d'un chronopotentiogramme d'un supercondensateur faradique est montrée en Figure II.14.

La capacité spécifique d'une courbe de décharge galvanostatique en (F/g) est calculée à partir de l'équation ci-dessous:

$$C_s = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V} \quad (\text{II.8})$$

Avec, I est la densité de courant (A/g), Δt est le temps de décharge (s) et ΔV est la fenêtre de potentiel (V).

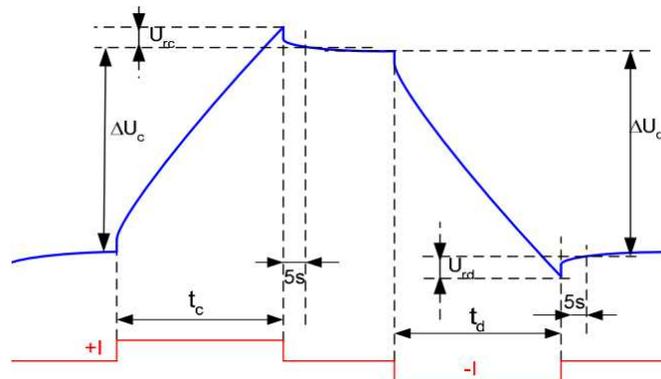


Figure II.14: Schéma d'un chronopotentiogramme d'un supercondensateur faradique

II.2.3.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance (ou impédancemétrie) est une technique puissante permettant de caractériser des éléments électrochimiques et d'étudier les phénomènes de transport de charges électriques susceptibles d'apparaître dans les matériaux soumis à un champ électrique, par l'envoi d'un signal sinusoïdal de faible intensité à travers des électrodes à une large gamme de fréquences, allant de quelques mHz voir μHz jusqu'à plusieurs kHz, et pour un point de fonctionnement (V, I) supposé quasi-stationnaire durant le test.

Cette technique consiste à appliquer une tension sinusoïdale aux bornes de la cellule de faible amplitude (typiquement ± 5 mV) et de fréquence f connue, et stationnaire pendant toute la mesure. Cette tension est de la forme suivante:

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II.9})$$

Avec, E_0 est la tension initiale de la cellule (V), ΔE est l'amplitude de la variation de la tension (V), ω est la pulsation (Hz ou rad/s). Cette tension produit un courant sinusoïdal qui varie avec le temps et présente un déphasage φ variable, donné par l'expression suivante :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.10})$$

Avec, I_0 est le courant initial (A), ΔI est l'amplitude de la variation de courant (A).

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des NPs et nanohybrides

L'impédance d'un supercondensateur peut être caractérisée par spectroscopie d'impédance complexe, qui est alors définie comme le rapport entre le potentiel et le courant, et constituée d'une partie réelle Z' correspondant à une résistance R , et d'une partie imaginaire Z'' reliée à une capacité $C = 1/jc\omega$, et est exprimée selon :

$$Z(\omega) = Z_0 \exp(-i\varphi) = Z' + jZ'' = R + \frac{1}{jc\omega} \quad (\text{II.11})$$

Expérimentalement, la mesure SIE permet de tracer dans le plan complexe d'Argand, la variation de l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance ($-Z''$) en fonction de sa partie réelle (Z') pour différentes valeurs de fréquences. Cette représentation est appelée diagramme de Nyquist. D'un point de vue électrique, l'interprétation de diagramme de Nyquist dans la SIE se fait à partir de la modélisation par un circuit équivalent de la réponse du matériau et elle doit respecter deux conditions primordiales :

- Chaque élément de ce circuit doit attribuer une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système
- Le spectre simulé à partir de circuit équivalent doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental.

La Figure II.15 donne un exemple de diagramme de Nyquist pour un supercondensateur de type pseudocapacitif, avec le circuit équivalent. A partir de courbe de Nyquist et le circuit équivalent on peut tirer les paramètres suivants :

- Dans la partie haute fréquence, l'intersection avec la partie réel (Z'), correspond à la résistance de solution (R_s) qui inclut la résistance ionique dans l'électrolyte, la résistance intrinsèque de substrat et la résistance du contact au matériau actif /collecteur de courant [17].
- La réaction de transfert de charge induit une résistance supplémentaire R_{TC} , qui est déterminée par le diamètre du demi-cercle dans la région de haute fréquence.
- Dans le cas des supercondensateurs pseudocapacitifs, pour un comportement non-idéal, on définit l'élément à phase constante (CPE) qui remplace la capacité de double couche ; son impédance est exprimée par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\phi} \quad (\text{II.12})$$

Où Q est la capacité pour $\omega=1$ rad/s ($Fs^{\phi-1}$), ϕ coefficient relié à l'angle avec un phénomène purement capacitif, ente 0.9 et 1.

- Dans la zone de basses fréquences, la droite avec une pente de 45° par rapport à l'axe des réels définit l'impédance de Warburg Z_w qui est une quantité complexe liée à la diffusion semi-infinie des ions dans l'électrode. Elle est donné par :

$$Z_w = \sigma\omega^{-1/2} (1 - j) \quad (\text{II.13})$$

Où σ est le coefficient de Warburg, tel que :

Lorsque $\omega \rightarrow 0$, l'impédance Z_w dépend de la diffusion des espèces et indépendante de la fréquence.

Lorsque $\omega \rightarrow \infty$, Z_w dépend de la fréquence et la diffusion de Warburg est négligeable.

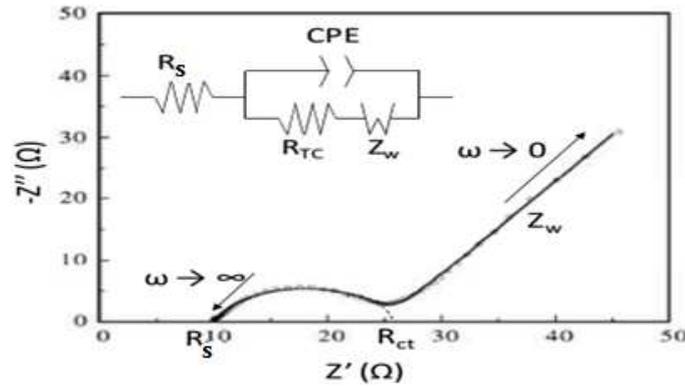


Figure II.15 : Nyquist et circuit équivalent d'une électrode pseudocapacitive [18]

Toutes les mesures électrochimiques c'est à dire la voltammetrie cyclique (CV), la chronopotentiometrie (CP) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées par deux potentiostats de types :

- Bio-logic VMP-300 (Laboratoire - Université Pretoria)
- Gamry600, usa (Laboratoire Lerec - Université Annaba)

Pour toutes ces mesures nous avons utilisé une configuration à trois électrodes, avec comme électrolyte : KOH (molarité : 6M), une plaque de carbone vitreux comme contre électrode (CE) ; et comme électrodes de référence : Ag / AgCl (KCl de 3 M) et Hg/HgO pour les potentiostats Bio-logic VMP-300 et Gamry600 respectivement. Les détails de préparation des électrodes de travail ainsi que le protocole expérimental de chaque expérience seront exposés au chapitre III.

Nous avons arrivé à la conclusion qu'il existe plusieurs méthodes de synthèse de nanoparticules des oxydes métalliques (ferrites spinelles et oxydes de fer) : physiques, mécaniques et chimiques, et parmi lesquelles on distingue les méthodes de la chimie douce comme la coprécipitation et l'hydrothermale, qui sont plus facile à mis en œuvre, de faible coût de production avec un rendement élevé de nanoparticules. Ces matériaux à l'échelle nanométrique aient plusieurs méthodes de caractérisations et identifications de base physico-chimique comme DRX, MEB, MET, RAMAN, BET, ATG, ... ; des mesures magnétiques ainsi que des mesures électrochimiques (CV, CP, EIS) pour application en supercondensateurs.

Références

-
- [1] S. Saitzek. Thèse de l'Université de Toulon et Var-France (2005).
- [2] M. A. Carpenter, S. Mathur, A. Kolmakov « metal oxide nanomaterials for chemical sensors » *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2013) 405.
- [3] L. Combemale, Y. Leconte, X. P. Portier, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, J. Alloys and Compounds (2009) 483:468-472.
- [4] M. Muhammed, Y. Zhang, S. Andersson, *Applied Catalysis B: Environmental* (1995) 6:325-337.
- [5] J. P. Jolivet, P. Belleville, E. Tronc, J. Livage « Influence of Fe(II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium » *Clays and Clay Minerals* (1992) 40 (5):531-539.
- [6] J. W. Anthony « Hydrothermal synthesis of monazite » *American Mineralogist* (1957) 42:904.
- [7] Joint Committee for Powder Diffraction File, JCPDS-ICDD, Swarthmore, P. A, U.S.A. (1994).
- [8] L. Lutterotti, S. Matthies, H. Wenk « MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction » *CPD Newsletter* (1999) 21:14-15.
- [9] H. M. Rietveld « Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinement » *Acta Crystallogr* (1967) 22:151-152.
- [10] P. Scherrer « Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays » (1918) 98-100.
- [11] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers » *J. Am Chem Soc* (1938) 60 (2):309-319.
- [12] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda « The determination of pore volume and area distributions in porous substances » *J. Am Chem Soc* (1951) 73:373-380.
- [13] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Vakuum in Forschung und Praxis* (1999) 11(3):191.
- [14] K. J. Vetter « *Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects* » Academic Press-New York (1967).
- [15] X. Wang, M. Iyoda, T. Nishina, I. Uchida « Microelectrode investigation of the lithium redox behavior in plasticized polymer electrolytes » *J. Power Sources* (1997) 68:487-491.
- [16] A. Martinent « *Etude physico-chimique des électrolytes d'hexafluorophosphate de lithium pour une application dans la batterie lithium-ion* » Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble-France (2001).
- [17] A. Bruke, *J. Power Sources* (2000) 91:37-50.
- [18] M. Takahashi, S. I. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, *J. Solid State Ionics* (2002) 148:283-289.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

**Partie 1 : Synthèse et caractérisations de NPs
de ferrite de cobalt CoFe_2O_4**

**Partie 2 : Synthèse et caractérisation de NPs hybrides de
type Cœur@Coquille : $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$**

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

Partie 1 : Synthèse et caractérisations de NPs de ferrite de cobalt CoFe_2O_4

Nous présentons dans cette première partie les détails de la synthèse par les deux méthodes chimiques à savoir : la coprécipitation et l'hydrothermale pour l'obtention des NPs de ferrite de cobalt suivis des caractérisations structurale, microstructurale et magnétique à partir desquelles les meilleurs échantillons seront sélectionnés pour les mesures électrochimiques afin de tester leurs performances en tant que électrodes dans les supercondensateurs.

III.1 Synthèse des NPs de CoFe_2O_4

❖ Précurseurs chimiques de départ :

Les précurseurs de départ qui ont été utilisés pour la préparation des échantillons par les deux méthodes coprecipitation et hydrothermale sont de provenance Biochem Chemopharma ; leurs caractéristiques sont listées ci-dessous dans le Tableau III.1 ; la pesée a été effectuée à l'aide d'une balance de haute précision de marque (OHAUS Analytic plus), avec une sensibilité de 10^{-4} g.

Tableau III.1 : Caractéristiques des précurseurs de départs

Précurseur	Formule chimique	Pureté (%)
Chlorure de fer (III) hexahydraté	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.0
Chlorure de cobalt (II) hexahydraté	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.0
Acétate de cobalt (II) tétrahydraté	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99.0
Nitrate de fer (III) nonahydraté	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99.1
Nitrate de cobalt (II) hexahydraté	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.0
Hydroxyde de sodium	NaOH	97.0
Polyéthylène glycol (PEG-400)	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$	> 99.0

III.1.1 Synthèse par Coprécipitation

Pour la synthèse des NPs de ferrite de cobalt par la méthode coprecipitation, différents précurseurs ont été utilisés, ce qui a donné des produits issus de quatre voies : la voie Chlorures, la voie Chlorure-acétate, la voie Chlorures-surfactant et la voie Nitrates. Les échantillons issus de ces voies seront dénotés respectivement: (**Cp-Cl**), (**Cp-Cl/Ac**), (**Cp-Cl/Surf**), et (**Cp-N**).

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

D'après l'analyse des travaux de Bayandori Moghaddam Abdolmajid et al [1] et Yuqiu Qu et al [2] la nature des précurseurs et leurs concentrations ont été ajustées comme suit :

III.1.1.1 Voie chlorures

Une solution aqueuse de 50 ml de 0.08 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été mélangée à une solution aqueuse de 50 ml de 0.04 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, avec un rapport stœchiométrique (Fe:Co=2:1) ; le mélange résultant a été ajouté goutte à goutte à une solution de 100 ml de 0.64 M NaOH. La solution résultante a été gardée 2 heures de temps sous agitation magnétique vigoureuse à 45°C de température, par l'utilisation d'un agitateur magnétique de marque Stuart. Toutes les étapes de synthèse ont été réalisées sous une hotte de marque « Labysis » pour l'extraction des vapeurs toxiques des précurseurs. L'échantillon obtenu par cette voie est noté (**Cp-Cl**).

III.1.1.2 Voie chlorure-acétate

25 ml d'une solution de 0.04 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 25 ml de 0.02 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été mélangées dans l'eau distillée. La solution résultante a été ajoutée goutte à goutte à une solution de 50 ml de 0.32 M NaOH. La température de la synthèse a été maintenue à 45°C pour deux heures sous forte agitation. L'échantillon obtenu est noté (**Cp-Cl-Ac**).

III.1.1.3 Voie chlorures/surfactant

25 ml d'une solution de 0.4 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0.2 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été mélangées, la solution résultante a été ajoutée goutte à goutte à une solution de 80 ml de 0.8 M NaOH. La solution obtenue a été chauffée à 80°C pendant 30 min sous agitation vigoureuse. Par la suite, 2 ml de PEG a été ajouté goutte à goutte dans la dernière solution, comme surfactant, sous forte agitation à 100°C pendant une heure. L'échantillon obtenu est noté **Cp-Cl/Surf**.

III.1.1.4 Voie nitrates

100 ml d'une solution aqueuse de 3 M NaOH a été ajoutée goutte à goutte à une solution mélangée de 100 ml de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et de 100 ml de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentrations molaires 0.2 M et 0.1 M, respectivement. La solution résultante a été chauffée à 80°C sous forte agitation magnétique pendant 2 heures. L'échantillon obtenu est noté **Cp-N**.

Pour toutes les voies de synthèse la basicité de la solution a été maintenue à un pH dans la gamme de 12-12.6, les solutions obtenues sont de couleur marron foncé.

Afin d'obtenir une solution à pH neutre et d'éliminer les ions de sodium et les éléments des précurseurs de chlorure, acétate et nitrate, le précipité obtenu a été rincé et filtré plusieurs fois avec l'eau distillée (désionisé) pour être finalement séché à 80°C pendant une nuit dans une étuve de marque Biolab.

Une quantité de poudre de la voie nitrate est alors soumise à un traitement thermique de « calcination » qui est effectué sous air à une température inférieure à la température de frittage, à l'aide d'un four tubulaire (marque Carbolite, T_{max}° 1700°C). Le cycle thermique de trois segments consiste en une montée rapide jusqu'à 300°C en 30 min (vitesse de montée : 100°C/10min), un palier de 2h à 300°C et une descente jusqu'à 30°C en 3h (vitesse de descente : 100°C/h), comme le montre la Figure III.1. L'échantillon obtenu est noté **Cp-N/Cal**.

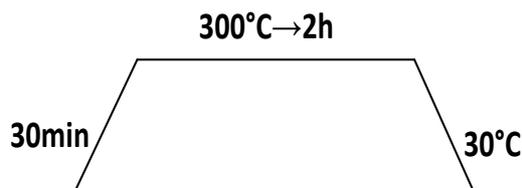


Figure III.1: Profil du cycle thermique de calcination

Le protocole de travail suivi dans cette méthode d'élaboration est reporté sur l'organigramme ci-dessous (Figure III.2).

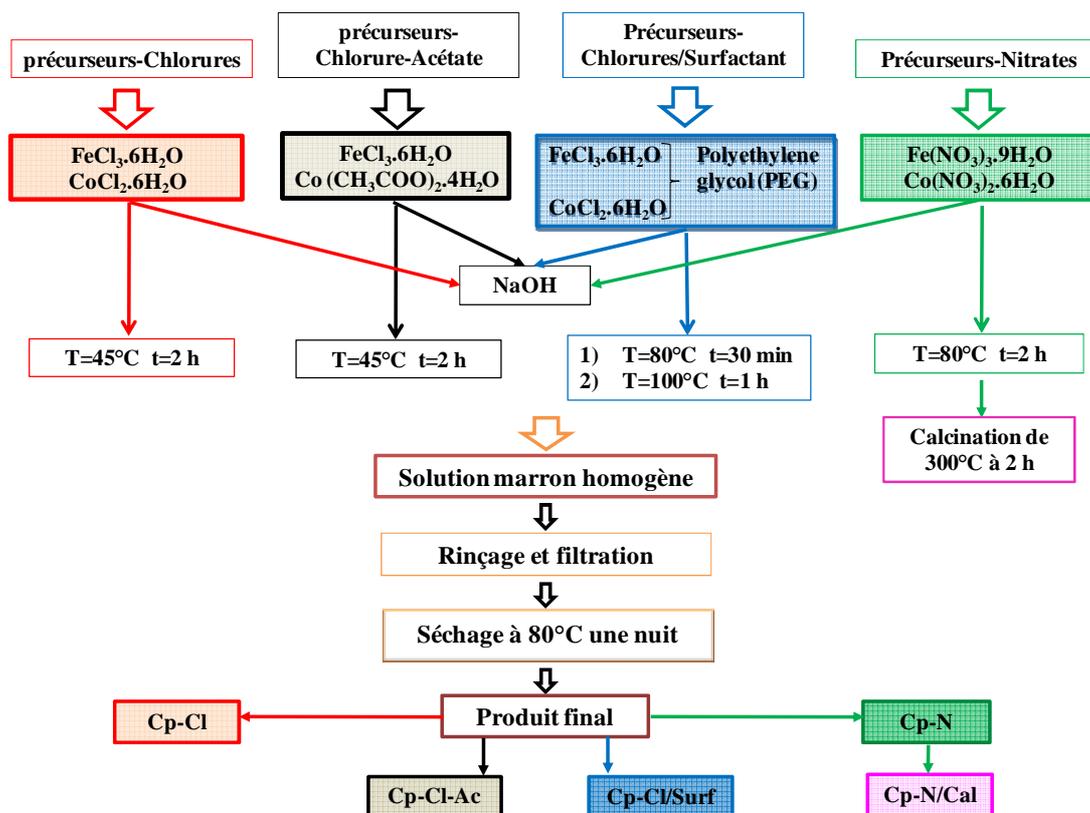


Figure III.2: Organigramme de la synthèse de NPs de $CoFe_2O_4$ par la méthode Coprécipitation

III.1.2 Synthèse par hydrothermale

D'après l'analyse des travaux de Ghazaleh Allaedini et al [3], les concentrations des précurseurs, le temps et la température d'hydrothermale ont été ajustés/modifiés comme suit: Une solution aqueuse est préparée par le mélange de 10 ml de 1 M $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ avec 10 ml de 0.5 M $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (avec $Fe:Co = 2:1$) ; puis, une solution de 10 ml de 6 M NaOH a été ajoutée directement au premier mélange. La solution finale a été maintenue sous agitation magnétique vigoureuse pendant 30 minutes, après, elle a été transférée dans un autoclave en acier inoxydable avec une enceinte intérieure en Teflon (Figure III.3), qui a été

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

placé dans un four à moufle préchauffé à 200 °C pendant différentes durées de croissance. L'autoclave a été refroidi naturellement jusqu'à la température ambiante, et la solution obtenue a été rincée et filtrée plusieurs fois avec de l'eau désionisée. La poudre recueillie a été séchée à 80 °C pendant une nuit. Les échantillons obtenus ont été nommés **H-1M-1h** et **H-1M-18h** pour **1 heure** et **18 heures** de durée de croissance, respectivement. En suivant les mêmes étapes décrites ci-dessus, les échantillons **H-0.1M-1h** et **H-0.1M-18h** ont été également synthétisés en faisant varier la molarité des précurseurs (i.e. 0.1 M et 0.05 M pour $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivement).



Figure III.3: Photos d'un autoclave en acier inoxydable et l'enceinte intérieure en Teflon

Le protocole de travail est résumé sur l'organigramme dans la figure ci-dessous.

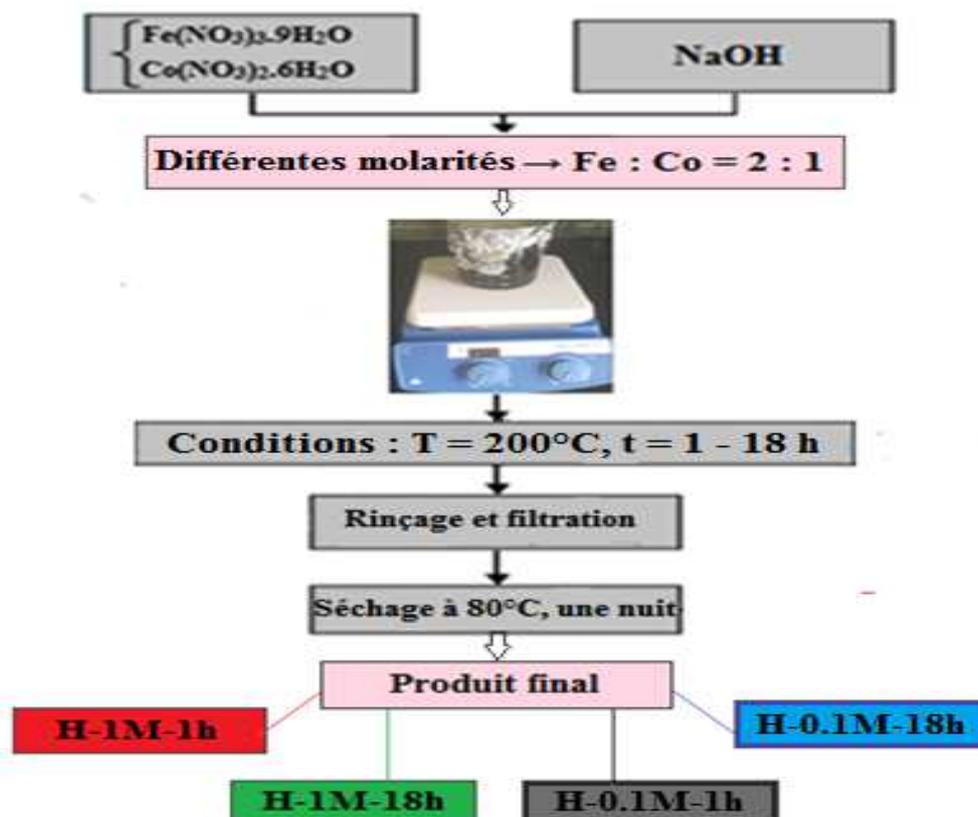


Figure III.4: Organigramme de synthèse de NPs de CoFe_2O_4 par l'Hydrothermale

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

Le tableau ci-dessous représente un récapitulatif des conditions de production des échantillons par les méthodes coprécipitation et hydrothermale :

Tableau III.2 : Récapitulatif des conditions de synthèse des NPs par méthode coprécipitation et hydrothermale

Echantillon	Méthode de synthèse	Précurseurs et molarité	Durée	Température
Cp-Cl		0.08 M FeCl ₃ .6H ₂ O 0.04 M CoCl ₂ .6H ₂ O	2 heures	45°C
Cp-Cl-Ac		0.04 M FeCl ₃ .6H ₂ O 0.02 M Co (CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	2 heures	45°C
Cp-Cl/Surf	Co-precipitation	0.4 M FeCl ₃ .6H ₂ O 0.2 M CoCl ₂ .6H ₂ O 2 ml de PEG	1) 30 min 2) 1 heure	1) 80°C 2) 100°C
Cp-N		0.2 M Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O 0.1 M Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	2 heures	80°C
Cp-N/Cal		0.2 M Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O 0.1 M Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Calcination : 300°C/2 heures	2 heures	300°C
H-1M-1h	Hydrothermale	1 M Fe (NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1 heure	200°C
H-1M-18h		0.5 M Co (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	18 heures	
H-0.1M-1h		0.1 M Fe (NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1 heure	
H-0.1M-18h		0.05 M Co (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	18 heures	

III.2 Caractérisation des NPs de CoFe₂O₄

III.2.1 Caractérisations physico-chimiques

Afin de récolter le maximum d'informations concernant la structure et la microstructure des échantillons et de mieux comprendre l'effet des différents paramètres de synthèse sur les propriétés physiques des produits, des caractérisations physico-chimiques de tous les échantillons synthétisés au laboratoire (LEREC, Université de Annaba) ont été faites via plusieurs techniques à savoir : DRX, MEB, TEM, BET, Raman, FTIR.

III.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction de rayons X de tous les échantillons ont été affinés avec le logiciel MAUD (version 2.33) [4] qui est basé sur la méthode Rietveld ; l'affinement est obtenu après itérations successives, à partir de paramètres de départ posés à partir de la base de données existante de différentes phases dans MAUD ou de fichiers (.cif) tirées à partir de la base de données cristallographique ouverte (Crystallography Open Database : <http://www.crystallography.net/cod/>). L'ajustement est obtenu en libérant un par un les paramètres tels que : le paramètre de maille, la ligne de base (bruit de fond), le facteur de structure, la taille des cristallites, les microcontraintes, etc. La qualité de l'affinement est estimée en comparant les diagrammes calculés et expérimentaux par un facteur F dit de qualité égal à 1 dans le cas idéal. Ce facteur permet de juger l'influence de l'introduction de nouvelles variables dans l'affinement et est donné par l'équation suivante :

$$F = \frac{Rwp}{Rexp} \quad (III.1)$$

Avec :

- Rwp (weighted residual error) est un facteur de profil pondéré qui dépend directement de l'intensité des raies de diffraction, des formes des raies et du bruit de fond.
- Rexp (expected error) est un facteur directement lié à la statistique de comptage et aux paramètres d'ajustement. Dans notre travail, les facteurs Rwp, Rexp et F pour tous les diagrammes affinés sont regroupés dans le Tableau III.3, ci-dessous. Nous pouvons remarquer que pour tous les échantillons les valeurs de F sont plus proches de 1, ce qui démontre la bonne qualité d'affinement de diagrammes XRD de nos échantillons.

Tableau III.3 : Facteurs de qualité d'affinement MAUD des diffractogrammes des différents échantillons

Echantillon	Rwp (%)	Rexp (%)	F
Cp-Cl	/	/	/
Cp-Cl-Ac	/	/	/
Cp-Cl/Surf	1.517	1.563	0.970
Cp-N	1.477	1.658	0.890
Cp-N/Cal	1.375	1.538	0.894
H-1M-1h	1.605	1.631	0.984
H-1M-18h	1.532	1.551	0.987
H-0.1M-1h	1.511	1.843	0.819
H-0.1M-18h	1.482	1.811	0.818

Un exemple de résultat de l'affinement du spectre XRD de l'échantillon H-1M-18h est représenté dans la Figure III.5 ; où les points expérimentaux sont représentés en bleu, le profil calculé en noir et la soustraction (leur différence) dans la fenêtre en-dessous. Les raies de diffraction de Bragg sont en accord avec la carte JCPDS (n°22-1086) pour la phase spinelle inverse du ferrite de cobalt de structure cubique (groupe d'espace Fd3m). Nous pouvons constater qu'il n'y a aucune phase parasite.

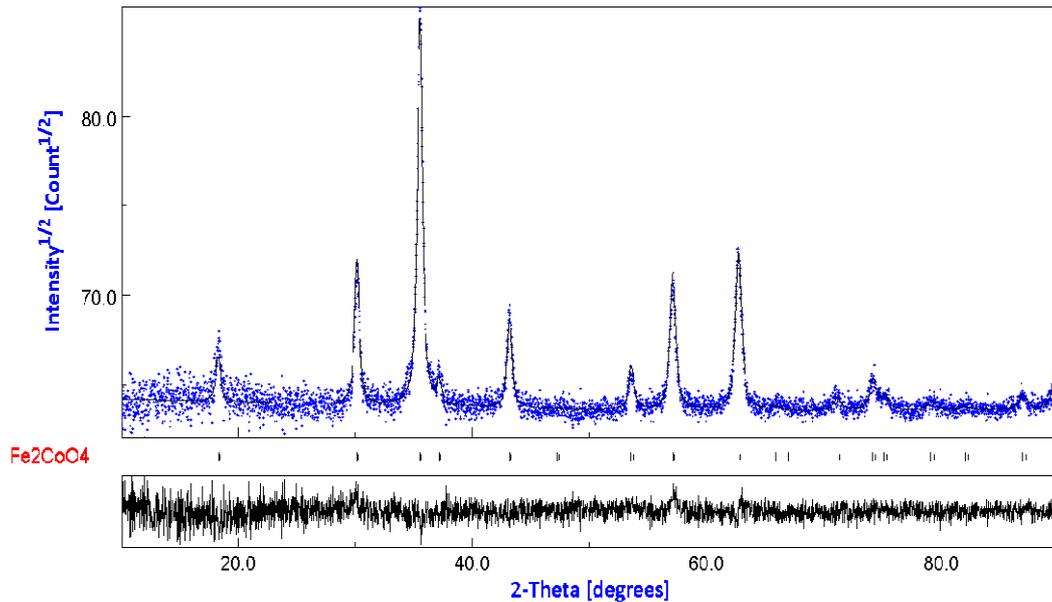


Figure III.5: Affinement Rietveld (MAUD) du DRX de l'échantillon H-1M-18h

Afin de mettre en évidence l'effet de la méthode de synthèse sur le système CoFe_2O_4 avec d'autres paramètres (précurseurs, molarité, surfactant, temps et température de synthèse...), nous avons regroupé les spectres DRX des échantillons dans un domaine angulaire 2θ s'étalant de $10\text{-}80^\circ$.

Les diffractogrammes RX obtenus pour les échantillons préparés par la méthode Co-précipitation sont présentés dans la Figure III.6. Pour les échantillons Cp-Cl et Cp-Cl-Ac on remarque l'apparition seulement de deux larges pics (311) et (440) attribués à la phase spinelle cubique du ferrite de cobalt, ceci peut suggérer l'obtention d'un état amorphe et/ou la faible taille des particules; et pourrait être expliqué par la faible température de croissance. Autres pics qui appartiennent à cette phase spinelle apparaissent avec l'addition du surfactant PEG à une température de synthèse de 100°C pour l'échantillon Cp-Cl/Surf. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans une étude antérieure [2] qui montrent que le processus de la cristallisation de la phase spinelle commence à paraître à une température de 40°C et est complètement formée à 80°C pour des précurseurs à base de chlorure. Donc, nous pouvons déduire que la présence du surfactant PEG aide le processus de cristallisation avec la réduction de taille des cristallites. Cependant, tous les pics de la phase apparaissent et deviennent plus pointus pour les échantillons obtenus par la voie nitrate ce qui indique la bonne cristallisation des produits.

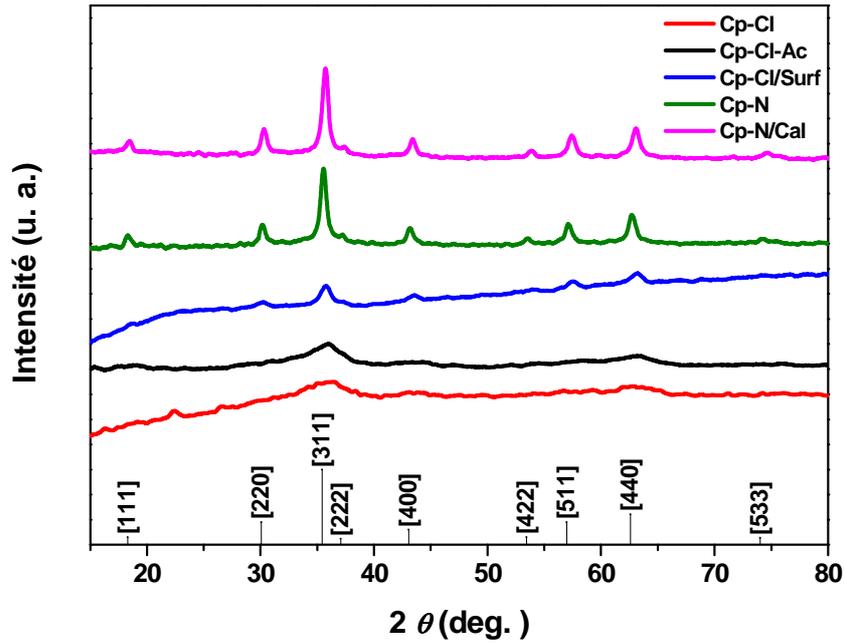


Figure III.6: DRX de différents échantillons synthétisés par Coprecipitation

La Figure III.7 représente les spectres XRD des échantillons préparés par la méthode hydrothermale. Aucune différence évidente entre les spectres n'est constatée entre les échantillons obtenus. La présence de plusieurs pics de diffraction intenses et bien définis révèle la haute cristallinité des échantillons, cependant la grande largeur des pics est attribuée à la taille nanométrique des particules.

De plus, aucun effet considérable n'a été observé avec le changement de la concentration de précurseurs et le temps de réaction. Tous les pics de diffraction sont attribués à la phase pure du spinelle CoFe_2O_4 qui a été obtenue avec succès et sans aucune étape de calcination supplémentaire et ceci pour les deux méthodes.

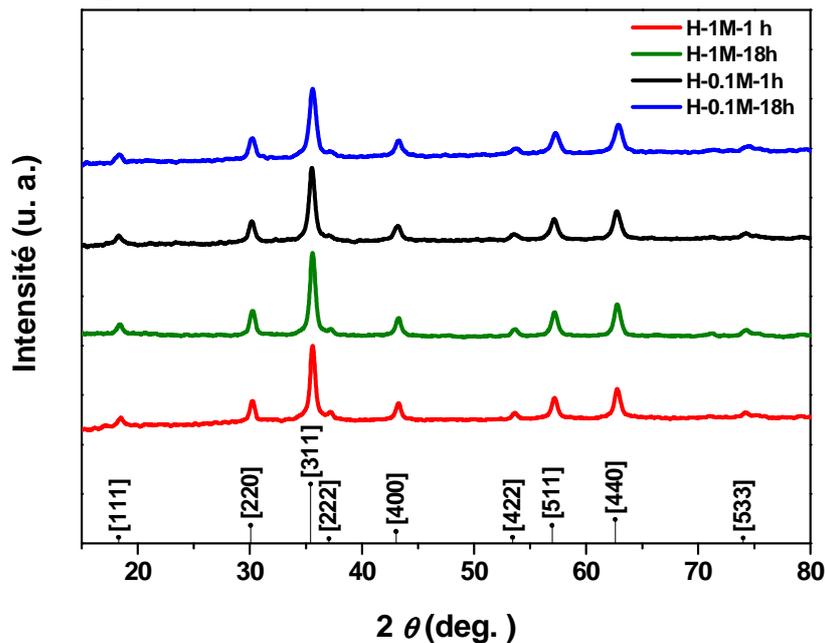


Figure III.7: Spectres DRX des échantillons synthétisés par Hydrothermale

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

Les paramètres structurales tels que (a : paramètre de maille, D : taille des cristallites) des différents échantillons obtenus après affinement Rietveld et l'estimation de la taille des cristallites à partir de l'équation (II-4) sont rassemblés dans le Tableau III.4.

Aussi, la densité théorique ou la masse volumique ρ calculée à partir du paramètre de maille obtenu par MAUD est donnée par l'équation :

$$\rho = \frac{8M}{N \cdot a^3} \quad (\text{III.2})$$

Où $M = 234.6$ mol/g est la masse molaire de CoFe_2O_4 , $N = 6.0221413 \cdot 10^{23}$ est le nombre d'Avogadro. Ce qui nous permettra d'estimer la surface spécifique (SSA) de tous les échantillons d'après les équations (II-5/II-6).

Nous constatons que les valeurs de la taille moyenne des particules obtenues par MAUD et calculées par l'équation (II-4) sont comparables et varient entre 8.58 nm et 26.57 nm ; celles de MAUD étant plus grandes puisque le logiciel prend en charge tous les effets qui contribuent à l'élargissement des pics, Les valeurs du paramètre de maille des échantillons synthétisés par les deux méthodes sont semblables et en accord avec la fiche JCPDS (n°22-1086). Cependant, une diminution de « a » pour l'échantillon calciné (Cp-N/Cal) est observée comparativement à Cp-N, ce qui pourrait être attribué à l'augmentation du degré d'inversion [5]. En effet, avec l'augmentation de la température la migration des cations Co^{2+} entre les sites tétraédriques et octaédriques favorise l'expansion de la maille ce qui diminue le paramètre de maille [6]. Le paramètre de maille pour l'échantillon Cp-Cl/Surf est également considérablement bas. Cela peut aussi être attribué à la modification de la répartition cationique de Co^{2+} et Fe^{3+} dans les sites octaédriques et tétraédriques [7,8].

Tableau III.4 : Paramètre de maille, densité, taille moyenne des cristallites et surface spécifique des NPs de CoFe_2O_4 obtenues par les méthodes coprecipitation et hydrothermale

Echantillon	Paramètre de maille a (Å) MAUD	ρ (g/cm ³)	D (nm)		SSA _{th} (m ² /g)
			MAUD	FWHM	
Cp-Cl/Surf	8.329	5.393	11.15	08.58	99.71
Cp-N	8.380	5.315	19.08	15.21	59.16
Cp-N/Cal	8.338	5.376	19.84	14.28	56.23
H-1M-1h	8.377	5.321	26.57	18.70	42.43
H-1M-18h	8.379	5.297	18.13	16.86	62.49
H-0.1M-1h	8.377	5.302	21.67	14.97	52.22
H-0.1M-18h	8.381	5.334	19.84	12.90	56.69

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

III.2.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB des échantillons de CoFe_2O_4 synthétisés par coprécipitation et hydrothermale sont présentées dans les Figure III.8 (a-f). Les tailles des particules de ces échantillons sont nanométriques avec un grand taux d'agglomération ; ceci même avec l'addition du surfactant pour l'échantillon Cp-Cl/Surf (Figure III.8 (d)) qui rend compte d'une morphologie spécifique et d'une taille des particules pas facilement observables.

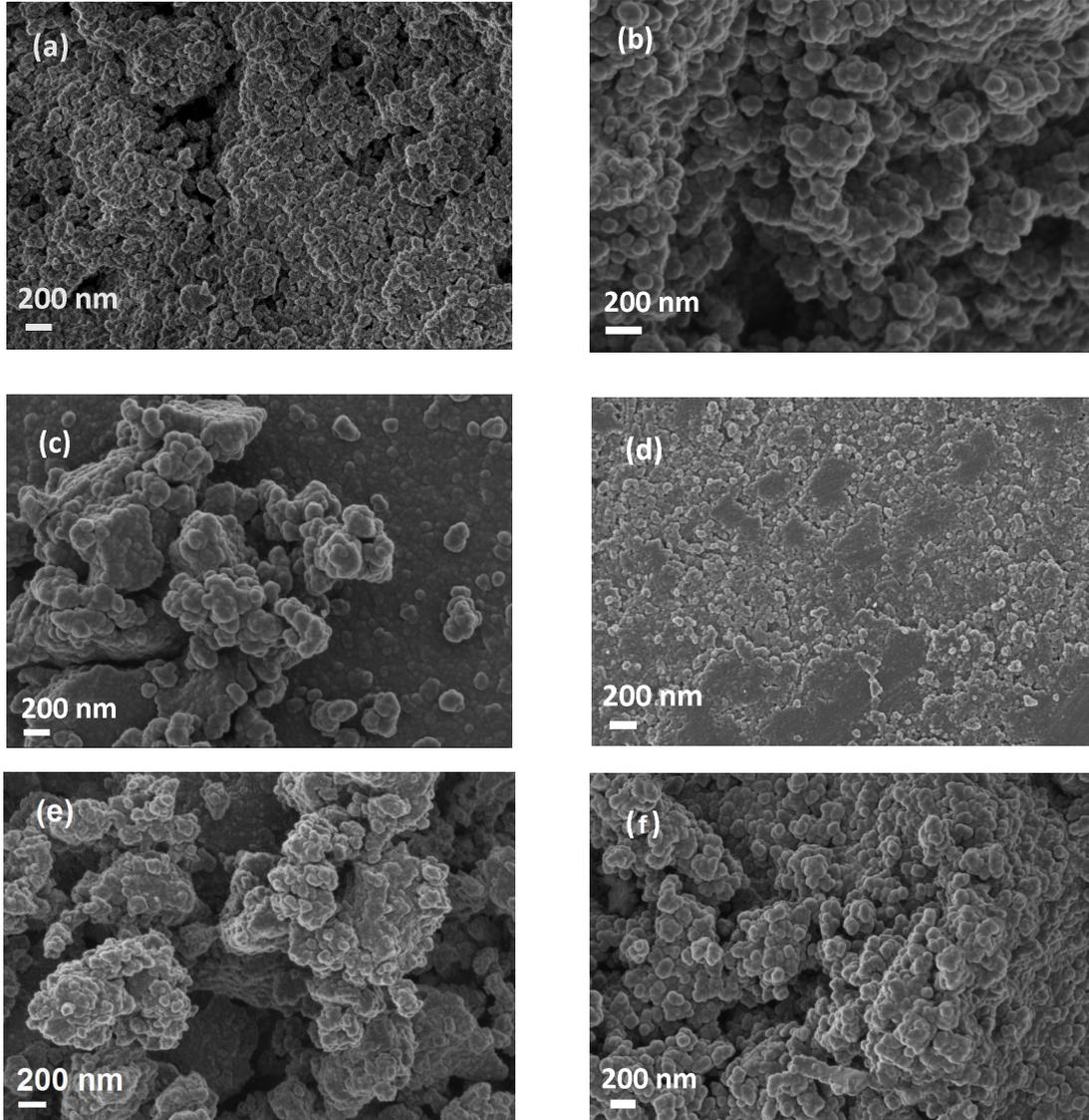


Figure III.8: Images MEB des échantillons : (a) Cp-N, (b) Cp-N/Cal, (c) Cp-Cl/Ac, (d) Cp-Cl/surf, (e) Cp-Cl et (f) H-1M-18h

Afin d'obtenir plus de détails et de précisions sur la forme, la taille des particules et la distribution de la taille, il est nécessaire de présenter les caractérisations supplémentaires de la microscopie électronique à transmission, comme présentées ci-dessous.

III.2.1.3 Microscopie électronique en transmission (MET) :

La Figure III.9 (a et b) montre à la même échelle de grandissement (100 nm) deux clichés de MET réalisés sur les échantillons H-1M-18h et H-0.1M-18h. On constate que les nanoparticules sont bien dispersées et sont plutôt composées de « nanoplatelets » (nanoparticules de forme carré ou cubique) avec une distribution de taille de particules plus ou moins étroite.

Un exemple d'une étude statistique de distribution de taille de particules a été réalisée à partir de l'image MET d'échantillon H-1M-18h par l'utilisation du programme Gwyddion 2.43. Cette étude a permis de réaliser l'histogramme de distribution de taille de particules par l'évaluation sur 220 particules, comme le montre la Figure III.9 (c). On trouve que la distribution de taille de particules est relativement uniforme et de moyenne autour de 17 nm. Ce résultat est en bon accord avec la taille moyenne estimée par l'analyse DRX. Ceci confirme que les particules sont bien nanométriques.

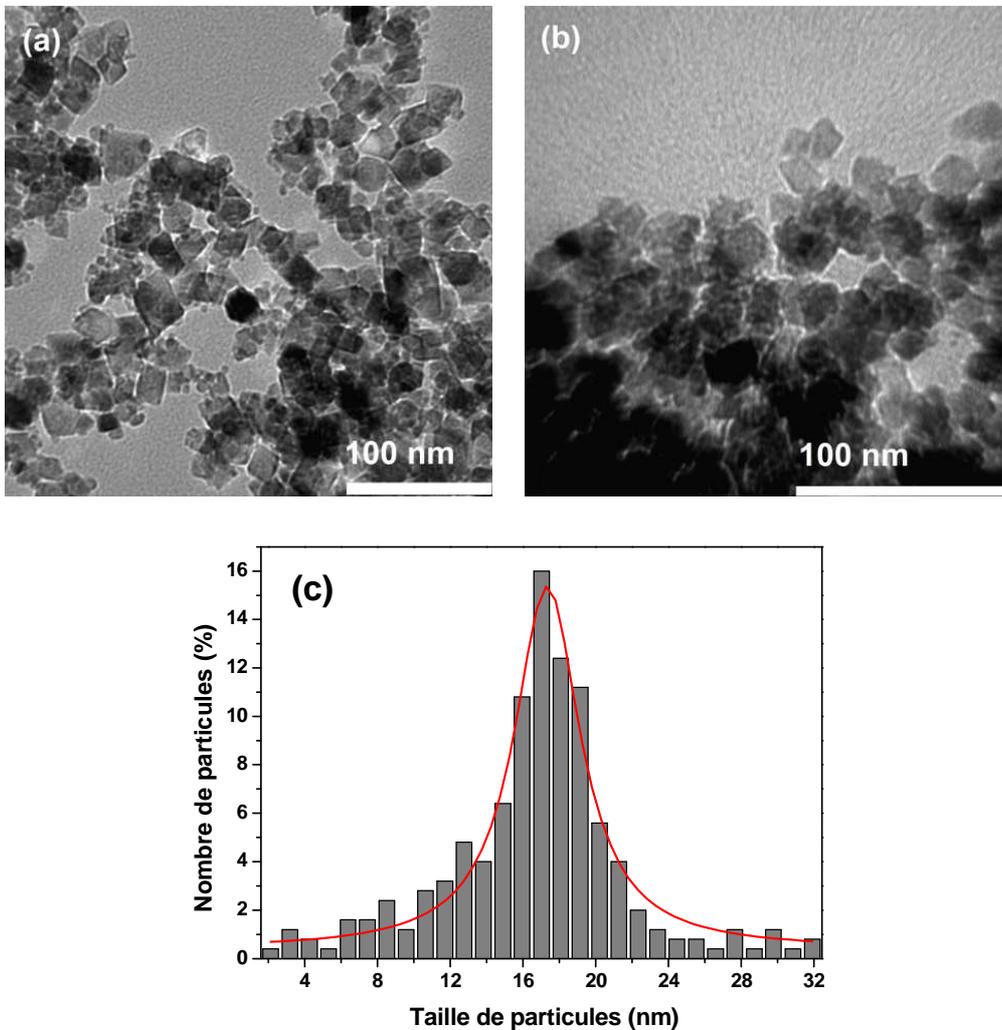


Figure III.9: Micrographies de MET des échantillons (a) H-1M-18h, (c) H-0.1M-18h ;
(d) distribution de taille de particules de l'échantillon H-1M-18h

III.2.1.4 Mesure de surface spécifique :

La surface spécifique dans notre thèse a été mesurée pour quelques échantillons à partir de leur formule théorique ainsi que par la méthode d'analyse de BET.

La surface spécifique théorique ou 'Specific Surface Area' (SSA_{th}) d'un matériau non-poreux a été estimée à partir de la formule (II-6) et les résultats sont regroupés dans le Tableau III.4. Nous obtenons de grandes valeurs qui varient entre 42.43 à 99.71 m^2/g ; ces valeurs ne reflètent cependant pas la réalité, surtout si les échantillons contiennent de la porosité. Dans ce but et afin d'étudier la nature poreuse de ces NPs de $CoFe_2O_4$, les isothermes d'adsorption-désorption de gaz N_2 utilisées pour mesurer la surface spécifique (SSA) par la méthode BET et leurs courbes de distribution de taille de pores à partir de la désorption de Barrett Joyner Halenda (BJH) correspondantes (affichées dans l'encart) ont été effectuées.

L'isotherme d'adsorption-désorption typique d'échantillons H-0.1M-1h est représentée sur la Figure III.10. On peut observer que la figure présente un isotherme de type IV selon la classification IUPAC [9] (voir annexe1). On peut noter que cet échantillon adsorbe 19 cm^3/g d'azote à une pression relative (P/P_0) de 0.06. La quantité d'azote adsorbé augmente de façon progressive et linéaire jusqu'à environ 36 cm^3/g , avec l'augmentation de P/P_0 jusqu'à 0.5, c'est-à-dire que le volume d'azote adsorbé a doublé par rapport à la valeur initiale. Lorsque p/p_0 augmente au-dessus de 0.6, il y a une augmentation spectaculaire de la quantité d'azote adsorbé jusqu'à 148 cm^3/g . Au-delà de ce point, un comportement de saturation a été observé dans l'isotherme d'adsorption. L'isotherme de désorption a été enregistrée avec une diminution progressive de P/P_0 de 1 à 0.06. Pour des pressions relatives plus élevées, la branche de désorption n'a pas suivi la branche d'adsorption en raison de la condensation capillaire de l'azote ce. Par exemple, à une pression relative de 0.8, le volume d'azote adsorbé était de 100 cm^3/g alors que le volume désorbé n'était que de 74 cm^3/g . Cependant, en dessous de $P/P_0 = 0.5$, les deux branches d'adsorption et de désorption se confondent pour montrer la réversibilité. La formation de l'hystérésis indique la nature poreuse du matériau présentant une distribution étroite relativement uniforme de nature mésoporeuse, comme le montre la distribution de taille des pores BJH qui montre un large pic centré à 11 nm (selon la classification IUPAC : $2 < \text{taille de pores} < 50$) avec un volume de pores de 0.2239 cm^3/g . La valeur SSA correspondante des mesures BET pour l'échantillon H-1M-1h est $SSA_{BET} = 82.92 m^2/g$, qui est plus élevée que celle estimée théoriquement (Tableau III.4) et les autres valeurs pour $CoFe_2O_4$ élaboré par l'hydrothermale dans la littérature [10], ceci confirme bien la nature poreuse du produit.

A titre de comparaison entre les deux échantillons Cp-N et H-1M-18h, qui sont choisis pour les mesures électrochimiques ; les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons H-1M-18h (Figure III.11) et Cp-N (Figure III.12) sont présentées avec leurs courbes de distribution de taille de pores (dans les encarts). D'après la classification IUPAC, les cycles d'hystérésis des deux échantillons sont de types IV. Les courbes BJH, montrent que la taille moyenne des pores pour les deux échantillons se situe entre 2 et 10 nm (pics étroits), ce qui témoigne que ces matériaux sont de nature mésoporeuse.

Les valeurs de SSA_{BET} , la taille moyenne des pores et le volume des pores des deux échantillons sont regroupés dans le

Tableau III.5. Généralement, les résultats sont dans un même ordre de grandeur. Les valeurs de SSA_{BET} pour les échantillons Cp-N et H-1M-18h sont plus faibles que celle d'échantillon H-1M-1h. Cette différence peut être attribuée à la plus grande taille et volume de pores de ce dernier, mais les valeurs de SSA_{BET} de Cp-N et H-1M-18h restent comparables avec d'autres valeurs dans des études antérieures [11,12].

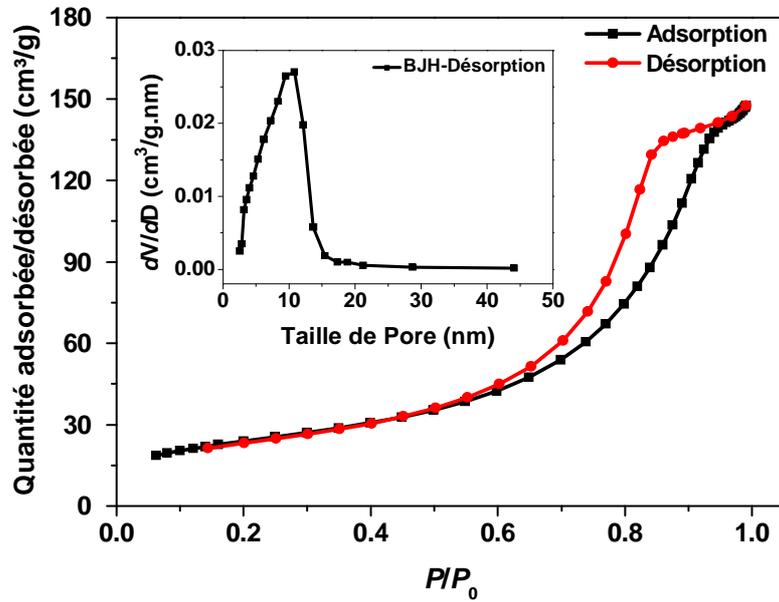


Figure III.10: Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de l'échantillon H-1M-1h et distribution de taille des pores correspondante (BJH)

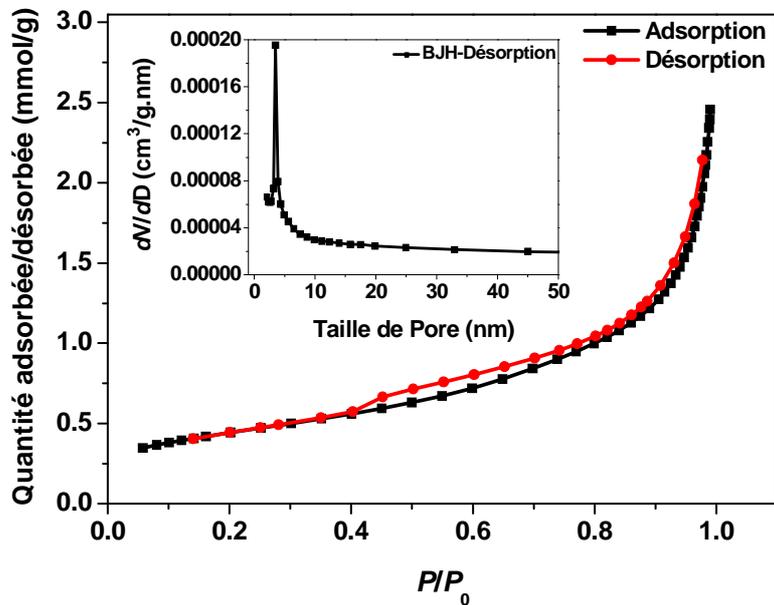


Figure III.11: Isothermes d'adsorption-désorption de l'échantillon H-1M-18h et distribution de taille des pores

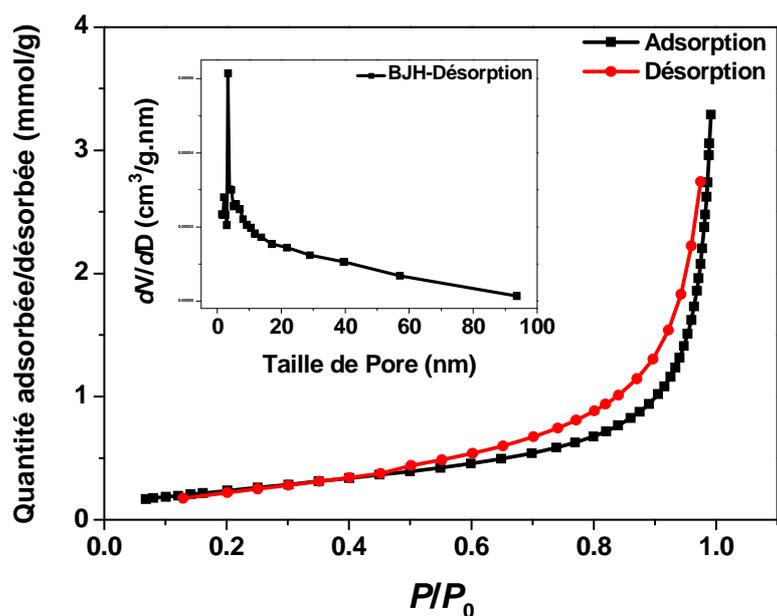


Figure III.12: Isothermes d'adsorption-désorption de l'échantillon Cp-N et distribution de taille des pores

Tableau III.5 : Valeurs de SSA_{BET} , taille de pores et volume de pores pour les échantillons Cp-N et H-1M-18h

Echantillon	SSA_{BET} (m^2/g)	Taille de pores (nm)	Volume de pores (cm^3/g)
Cp-N	20.81	3.33	0.1142
H-1M-18h	34.22	3.48	0.0873

III.2.1.5 Spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est une technique rapide, non destructive et très utile pour la caractérisation conduisant à une information moléculaire. Les transitions responsables de l'effet Raman sont dues aux transitions vibratoires des molécules.

Les spectres Raman des échantillons H-1M-1h, H-0.1M-18h sont présentés dans la Figure III.13. Pour les ferrites spinelles inverses (ferrite de cobalt dans notre cas), il y a cinq modes de vibrations de spectre Raman : $A_{1g}+E_g+3T_{2g}$.

Les spectres Raman des NPs de deux échantillons montrent la présence de pics situés à 543 cm^{-1} (T_{2g}) et 663 cm^{-1} (A_{1g}) associés à des modes de vibration Raman de phonons actifs dans la structure ferrite spinelle inverse site tétraédrique (T-site), ceci reflète l'effet de réseau local dans le sous-réseau tétraédrique. Autres pics situés à 190 cm^{-1} (T_{2g}), 283 cm^{-1} (E_g) et 460 cm^{-1} (T_{2g}) correspondent à des modes actifs site octaédrique (O-site), ceci reflète l'effet de réseau local dans le sous-réseau octaédrique [13,14]. Donc les cinq modes de vibration Raman qui sont attribués au système spinelle inverse cubique du ferrite de cobalt sont visibles dans les spectres.

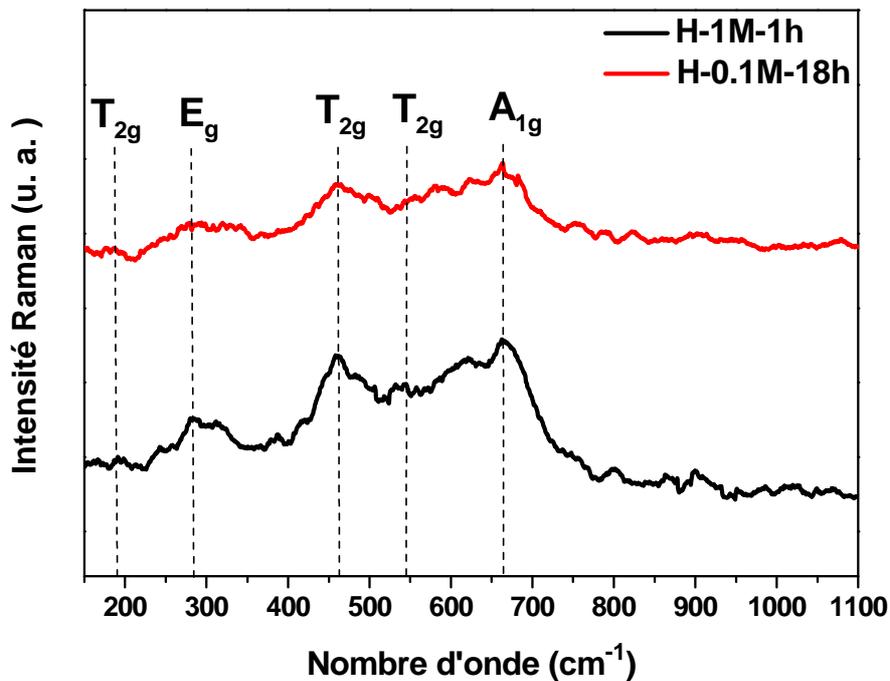


Figure III.13: Spectres de la spectroscopie Raman des échantillons H-1M-1h et H-0.1M-18h

III.2.1.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR est une technique complémentaire à la spectroscopie Raman et très utile pour définir et expliquer les liaisons chimiques dans les matériaux ; elle est très sensible aux vibrations des liaisons qui présentent un moment dipolaire. Pour les nanoparticules de ferrite de cobalt, cette technique peut offrir l'information sur la redistribution des cations entre les sites octaédrique et tétraédrique de la structure spinelle inverse. Les spectres FTIR des échantillons Cp-N et H-1M-18h ont été enregistrés dans la gamme de 390-4000 cm^{-1} et sont représentés dans la Figure III.14. A partir des spectres, les bandes avec le plus haut nombre d'onde observé dans la gamme de 550-600 cm^{-1} correspondent aux étirements/expansions des vibrations intrinsèques au site tétraédrique [15] alors que les autres bandes dans la gamme 400-468 cm^{-1} sont attribuées aux étirements-expansions des vibrations intrinsèques au site octaédrique ; ce qui confirme la formation de nanoferrite spinelle inverse cubique de CoFe_2O_4 [16]. Les deux modes site tétraédrique et site octaédrique sont mis également en évidence par spectroscopie Raman (III.2.1.5).

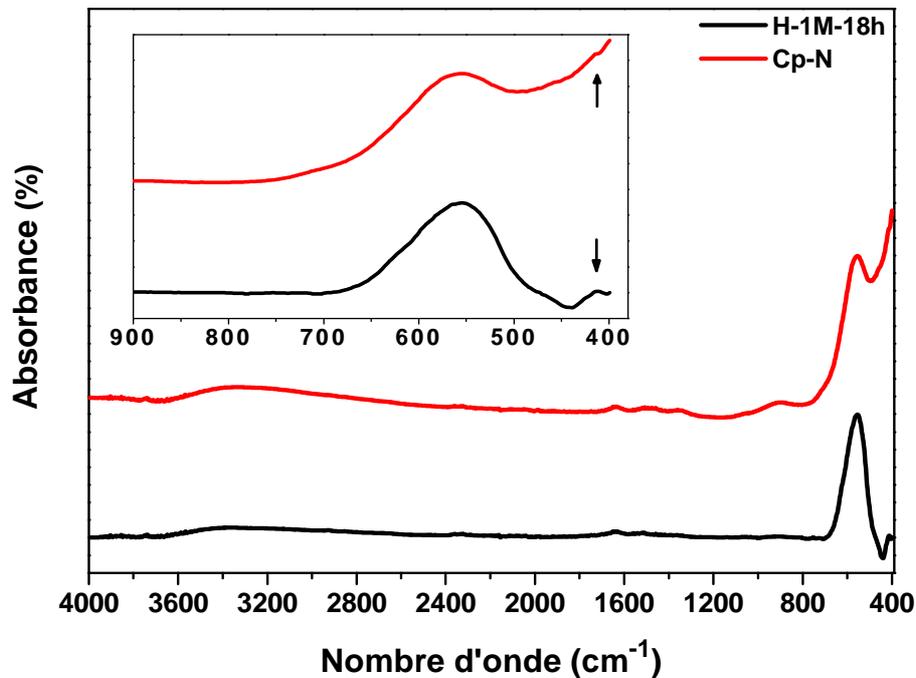


Figure III.14: Spectres FTIR des échantillons Cp-N et H-1M-18h

III.2.2 Mesures magnétiques (SQUID)

III.2.2.1 Mesures $M(H)$

L'étude magnétique $M(H)$ a été effectuée pour l'échantillon H-1M-18h qui est préparé par la méthode hydrothermale. Le cycle d'hystérésis $M(H)$ à 300K qui représente le comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (jusqu'à 5 Tesla) est représenté sur la Figure III.15, avec la courbe de première aimantation dans l'encart. Les paramètres magnétiques qui sont relevés à partir de la courbe, tels que l'aimantation à saturation M_s , l'aimantation rémanente M_r et le champ coercitif H_c sont 63.5 emu/g, 46.7 emu/g et 750 Oe, respectivement. La valeur M_s est inférieure à celle du CoFe_2O_4 massif (75.2 emu/g) [17]. Cette diminution de M_s est attribuée généralement à un désordre structural dans la couche superficielle des particules accompagné d'un désordre magnétique dû à un défaut d'alignement des spins appelé «spin canting» [18] qui devient plus dominant lorsque les particules sont plus petites. Les valeurs obtenues de M_s et H_c sont comparables à des valeurs obtenues pour une taille de particule semblable dans une étude antérieure [19]. Cependant, les résultats de la littérature montre que les paramètres magnétiques des systèmes spinelles dépendent aussi de la méthode d'élaboration [20]. La différence pourrait aussi être attribuée au degré d'inversion de la phase spinelle, c.-à-d. la répartition des atomes magnétiques entre les deux sites tétraédrique et octaédrique dans la maille spinelle.

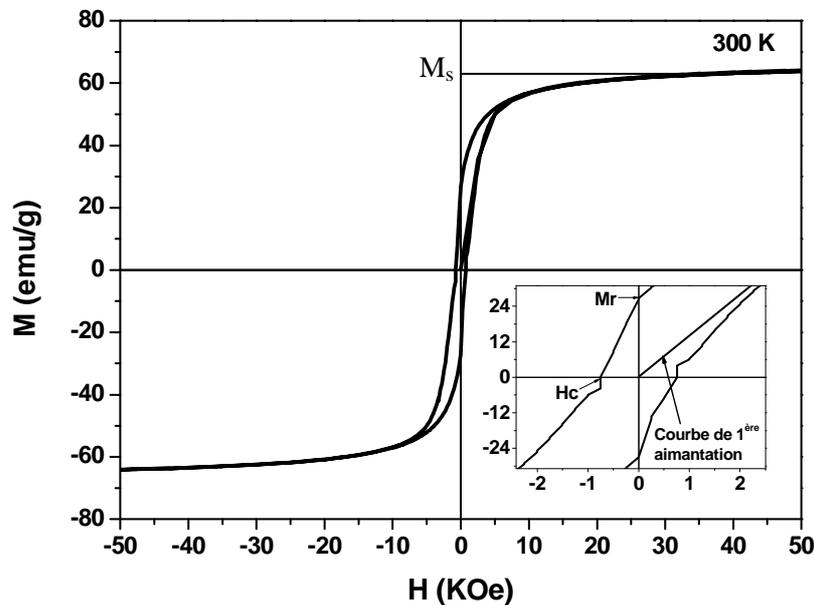


Figure III.15: Cycle d'hystérésis de l'échantillon H-1M-18h enregistrés à 300K

III.2.2.2 Mesures ZFC-FC

Les mesures magnétiques $M(T)$ suivant les procédures dites « Field-Cooled » (FC) et « Zero-field-cooled » (ZFC) ont été effectuées pour les échantillons H-1M-18h et Cp-N et sont représentés dans la Figure III.16. Il s'agit de refroidir les particules en champ nul et d'appliquer après un champ magnétique de 50 Oe et de 500 Oe. On mesure l'aimantation en fonction de la température croissante (ZFC) puis décroissante (FC) dans la gamme de 4 à 300 K. A partir de ces courbes on met en évidence l'existence du phénomène d'irréversibilité entre les branches FC et ZFC dans la gamme de température mesurée, qui présente un comportement typique de nanoparticules superparamagnétiques, pour lequel chaque particule se comporte comme un seul domaine magnétique.

Les courbes ZFC montrent une augmentation graduelle sans atteindre la saturation dans la gamme mesurée. De plus, les courbes ne se chevauchent pas à 300 K ce qui indique que la température de blocage T_B a tendance à se trouver vers la région haute température. En effet elle est généralement plus grande pour les NPs de ferrite de Cobalt, c.-à-d. au-delà de 300 K. Cette observation peut être attribuée à une large distribution de taille de nanoparticules qui conduit à un élargissement de la transition à l'état superparamagnétique vers les plus hautes températures. De plus, Il y aurait un regroupement (clustering) dans la poudre des échantillons ce qui est associé à une forte interaction dipolaire ou interaction d'échange entre les nanoparticules [21]. Il a été montré aussi que les courbes FC décroissent avec la décroissance de la température dans la gamme thermique de 300-180 K, ce qui indique aussi le comportement de verre supra-spin (super-spin glass behavior) qui est causé par une forte interaction dipolaire entre les particules [22]. Des résultats similaires ont été obtenus pour des NPs de CoFe_2O_4 dans divers travaux de la littérature [23,24,25].

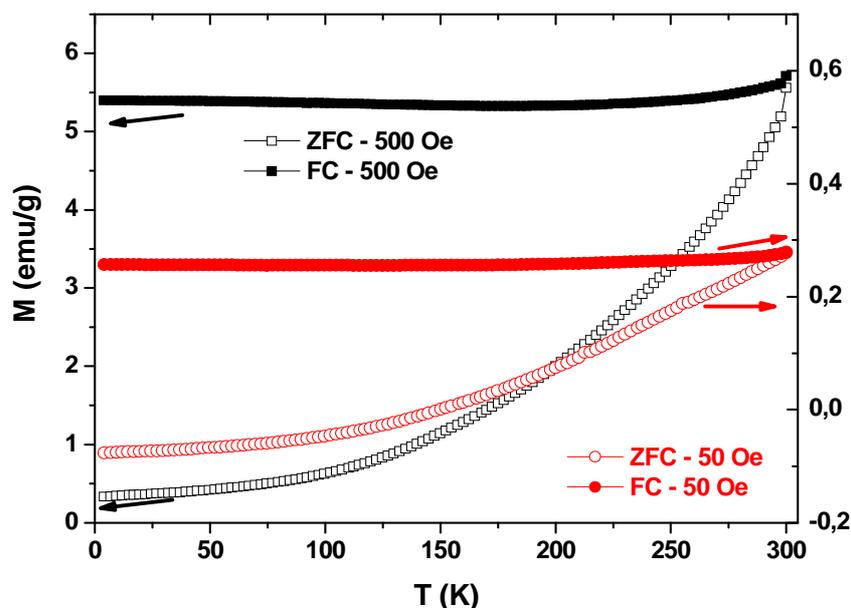


Figure III.16: Variation de l'aimantation des NPs de CoFe_2O_4 en fonction de la température lors de mesures ZFC-FC

III. 2.3 Mesures électrochimiques

III.2.3.1 Préparation d'électrodes de travail pour les mesures électrochimiques

Toutes les électrodes de travail (WE) ont été composées de masses connues de matériaux électro-actifs synthétisés (NPs de CoFe_2O_4) de l'ordre de 1 mg, le noir de carbone comme additif conducteur et polyvinylidène fluorure (PVDF) comme un liant non-conducteur; avec un rapport de masse de 80:10:10, respectivement. Les matériaux actifs ont été dispersés dans une solution de N-méthylpyrrolidone (NMP) pour former une sorte de pâte qui a été collée sur 1 cm^2 d'un collecteur de courant constitué d'une mousse de Nickel (Ni-foam). L'électrode de travail obtenue a été séchée pendant la nuit à 60°C dans une étuve pour assurer l'évaporation complète du NMP.

Les mesures électrochimiques à savoir la voltammétrie cyclique (CV), la chronopotentiométrie (CP) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (ou EIS en anglais) ont été faites avec une configuration à trois électrodes (WE, CE, RE) avec 6M KOH comme électrolyte, une plaque de carbone vitreux comme contre électrode (CE) et Ag/AgCl (KCl de 3 M) et Hg/HgO respectivement pour les potentiostats VMP300 et Gamry600 comme électrodes de références. Les tests CV ont été effectués dans une gamme de potentiel inférieure à 0.6 V et à différentes valeurs de vitesse de balayage de 5 à 100 mV/s. Les mesures EIS exécutées en circuit ouvert sont effectuées dans la gamme de fréquence 100 MHz à 10 kHz. Les cellules électrochimiques des deux systèmes sont montrées sur la Figure III.17 et la Figure III.18 (ci-dessous).



Figure III.17: Cellule électrochimique du potentiostat : Bio-logic VMP-300



Figure III.18: Cellule électrochimique du potentiostat : Gamry600

III.2.3.2 Voltamétrie cyclique (CV)

Les tests électrochimiques ont été réalisés avec des électrodes de travail à base des matériaux électroactifs des échantillons synthétisés par Coprécipitation (Cp-N) et hydrothermale (H-1M-18h) avec une masse d'environ 1 mg.

Afin de choisir la bonne fenêtre de potentiel qui correspond à notre matériau nous avons fait quelques tests de voltammogramme cyclique (CV) à différentes gammes de potentiel avec une vitesse de balayage de 20 mV/s et 6M KOH de l'électrolyte pour l'échantillon H-1M-18h (Figure III.19). A partir de la forme et la surface de cycles, on peut dire évidemment que le CoFe_2O_4 peut être considéré comme une bonne électrode de travail dans la gamme de potentiel positive avec $E_{we} < 0.5$ V dans l'électrolyte : 6 M KOH.

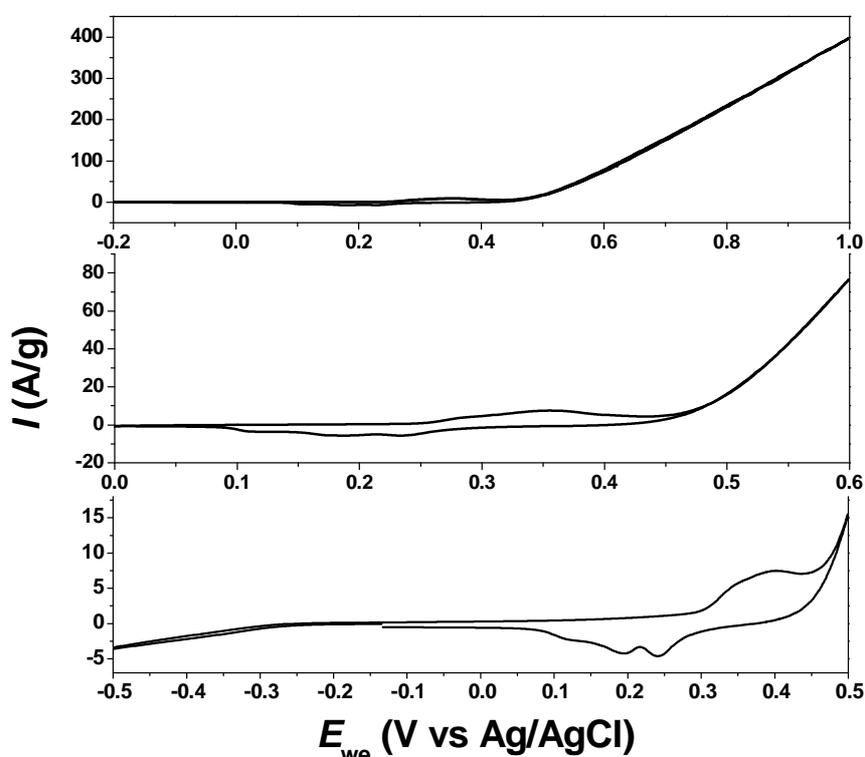


Figure III.19: Voltammogrammes Cycliques de l'échantillon H-1M-18h dans 6M -KOH à 20 mV/s pour différentes gammes de potentiel

La Figure III.20 (a et b) présente les courbes CV des échantillons H-1M-18h et Cp-N qui ont été enregistrées dans la gamme de potentiel [0-0.4 V] à différentes vitesses de balayage. On remarque en général que les deux électrodes ont un comportement qualitativement similaire ; on note la présence de pics typiques dus aux réactions d'oxydation-réduction, ce qui confirme le comportement faradique pseudocapacitif de notre matériau avec une bonne réversibilité électrochimique. L'augmentation évidente de la densité de courant avec l'augmentation de la vitesse de balayage indique le bon comportement capacitif.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

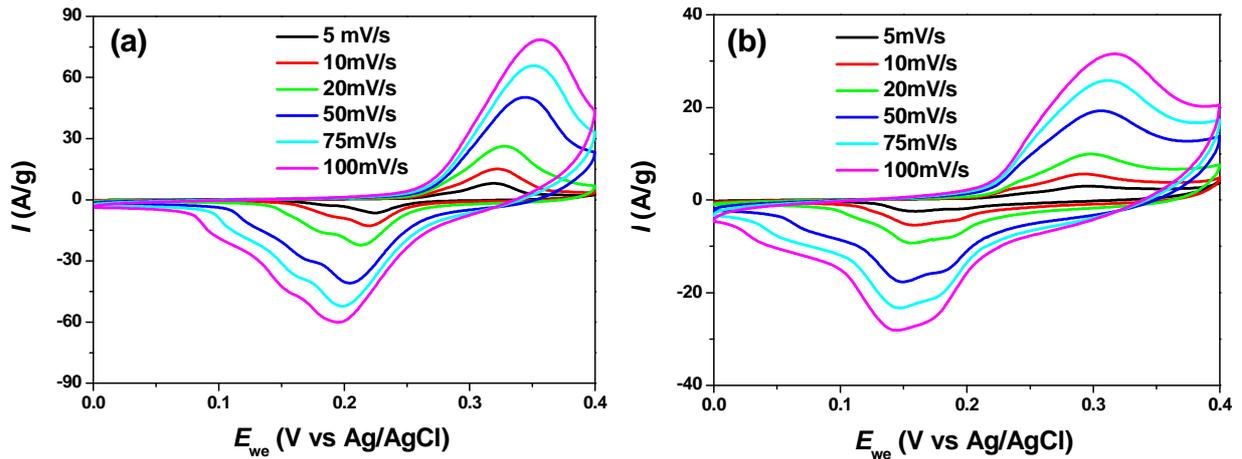


Figure III.20: Courbes CV des échantillons H-1M-18h et Cp-N pour différentes vitesses de balayage

La comparaison entre les courbes CV des deux électrodes H-1M-18h et Cp-N pour une vitesse de 20 mV/s a été reportée dans la Figure III.21. On peut constater que la plus grande surface intégrée ainsi que la densité de courant sont obtenues pour l'électrode à base de matériau synthétisé par la méthode hydrothermale (H-1M-18h) en comparaison avec celle synthétisée par la méthode Coprécipitation (Cp-N).

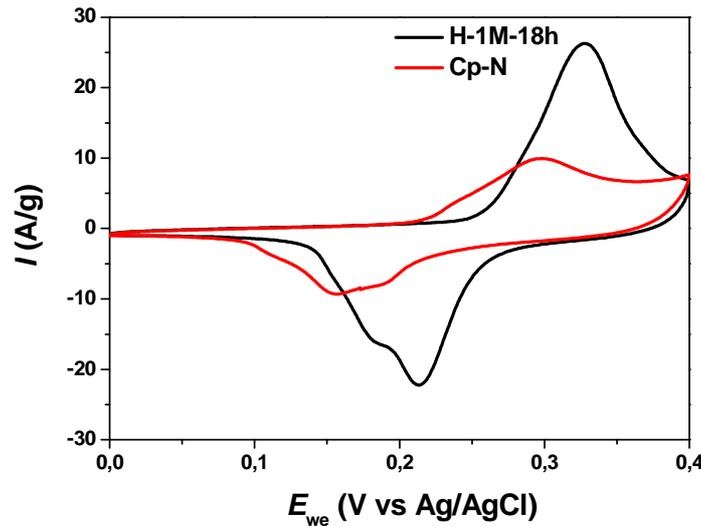


Figure III.21: Comparaison entre les courbes CV des électrodes Cp-N et H-1M-18h à 20 mV/s

La capacité spécifique C_s des deux électrodes a été calculée à partir de la relation suivante :

$$C_s = \frac{\int i dV}{m v \Delta V} \quad (III.3)$$

Où, i est le courant, ΔV est la fenêtre potentielle, m est la masse du matériau actif collée sur le collecteur de courant, et v est la vitesse de balayage du potentiel. Les valeurs de C_s à une vitesse de 5 mV/s sont 315 F/g et 249 F/g pour les échantillons H-1M-18h et Cp-N, respectivement. Ces valeurs sont dans le même ordre de grandeur, ce qui est réaliste compte tenu de leurs valeurs de la surface spécifique. De plus, ces valeurs de C_s sont supérieures à

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

celles obtenues dans les études antérieures pour des matériaux de ferrite de Cobalt [26,27], comme le montre le Tableau III.7, ce qui est attribué à la nature nanométriques et mésoporeuse des NPs de CoFe_2O_4 de nos échantillons. Par ailleurs, les contributions du collecteur de courant (Ni-foam), du noir de carbone et du PVDF sont négligeables, comme il est indiqué dans la référence [28].

D'après la Figure III.22 qui représente la variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage C_s a diminué progressivement de 315 à 197 F/g et de 249 à 112 F/g pour les échantillons H-1M-18h et Cp-N, respectivement; avec l'augmentation de la vitesse de balayage de 5 à 100 mV/s. Cela est attribué au fait que les ions de l'électrolyte conservent seulement accès à la région externe des pores à haute vitesse de balayage [29].

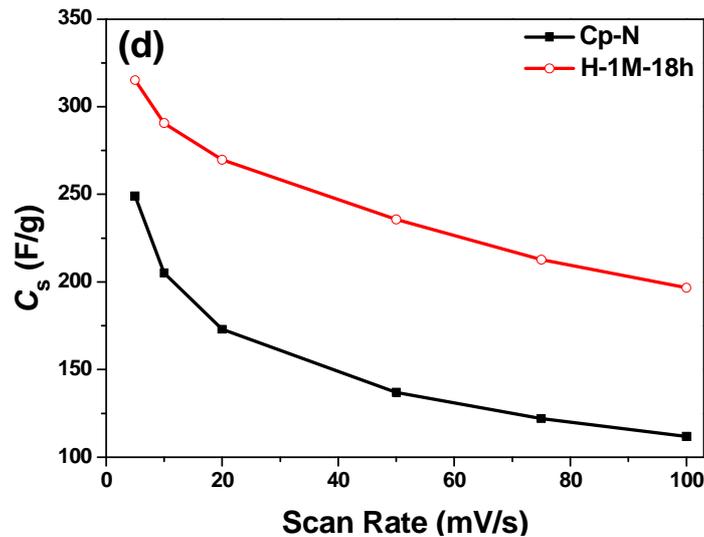


Figure III.22: Variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage pour les électrodes à base de Cp-N et H-1M-18h

Pour voir l'effet de la masse du matériau électroactif sur le comportement capacitif des électrodes de travail, nous avons présenté dans la Figure III.23, les courbes CV d'échantillon H-1M-18h avec trois différentes masses de produit électroactif, ceci dans la fenêtre de potentiel [0-0.4V] et à une vitesse de balayage de 5mV/s. On peut constater la présence de pics typiques de réactions redox faradique réversibles et l'augmentation de la surface intégrée ainsi que la densité de courant avec la diminution de la masse du matériau électroactif, ce qui montre le bon comportement capacitif avec un coût bas du matériau.

Le Tableau III.6 montre la variation de la capacité spécifique en fonction de la masse de matériau électroactif. Une diminution de C_s avec l'augmentation de la masse électroactive due à un transfert aux interfaces électrode-électrolyte liés à une diffusion rapide des ions dans l'électrode de faible épaisseur de masse où les cations alcalin (K^+) pénètrent facilement dans les pores intérieurs du matériau CoFe_2O_4 [30,31,32].

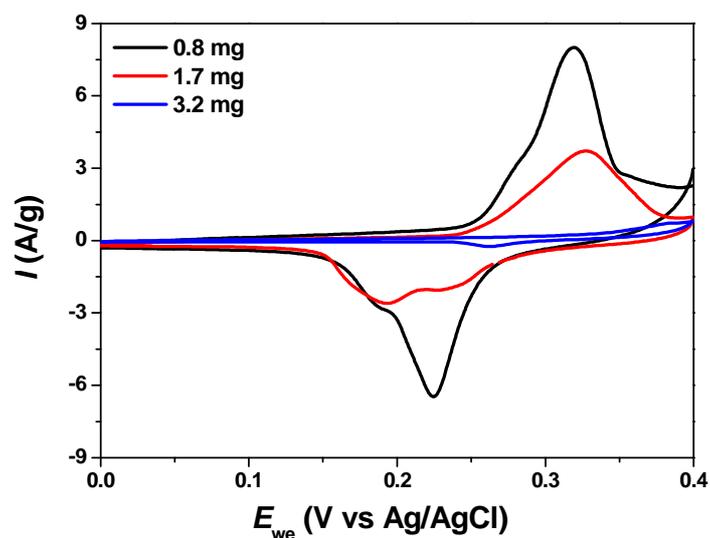


Figure III.23: Courbes CV de l'électrode H-1M-18h pour différentes masses du produit électroactif à une vitesse de balayage de 5mV/s

Tableau III.6 : Valeurs de masse de matériau électroactif et leurs correspondants de capacité spécifique à 5 mV/s

Masse (mg)	C _s (F/g)
0.8	315
1.7	162
3.2	41

III. 2.3.3 Chronopotentiométrie (CP)

La Figure III.24 montre un exemple de courbe de chronopotentiométrie ou galvanostatique de charge-décharge de l'électrode à base d'échantillons H-1M-18h dans la plage de potentiel de 0-0.4 V à différentes densités de courant de 1 à 10 A/g. Les courbes non-linéaires révèlent la présence de la nature faradique du matériau de l'électrode.

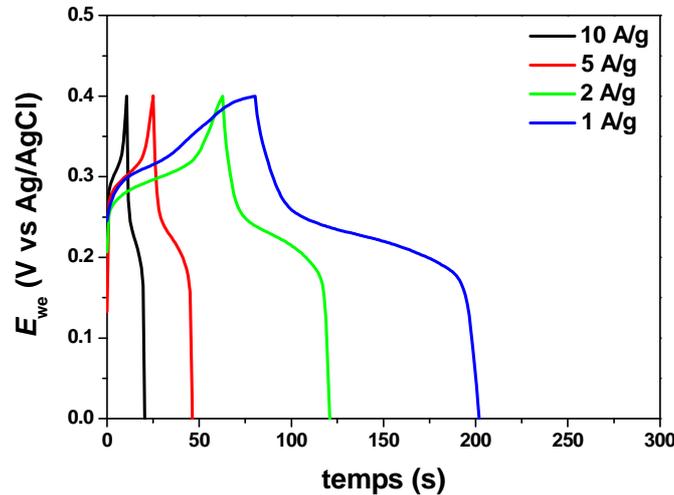


Figure III.24: Courbes galvanostatiques de charge-décharge à différentes densités de courant d'échantillons H-1M-18h

La capacité spécifique C_s (F/g) des électrodes a été calculée d'après les courbes galvanostatiques de décharge par l'équation suivante:

$$C_s = \frac{i \times \Delta t}{m \Delta V} \quad (\text{III.4})$$

Où, i est le courant (A), Δt est le temps de décharge, m est la masse du matériau électroactif (g) et ΔV est la fenêtre de potentielle (V). Les variations de C_s avec la densité de courant pour les électrodes Cp-N et H-1M-18h sont représentées dans la Figure III.25.

Les capacités spécifiques pour les deux échantillons diminuent progressivement avec l'augmentation de la densité de courant. A densité de courant de 0.5 A/g, des valeurs de capacité spécifique maximale de 429 F/g et 295 F/g ont été obtenues pour les échantillons H-1M-18h et Cp-N, respectivement. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues dans la littérature pour d'autres oxydes spinelles (voir Tableau III.7). En outre, les électrodes conservent encore des valeurs de C_s importantes même à des densités de courant élevées, c'est-à-dire $C_s=250$ F/g à 10 A/g pour l'électrode H-1M-18h; ce qui est attribué aux performances électrochimiques prometteuses des nanoferrites. Récemment, Laheäär et al [33] ont constaté que pour les oxydes métalliques impliquant des réactions de transfert de charge et à cause de la non linéarité des courbes de charge-décharge, l'évaluation de la capacité spécifique ne doit pas être effectuée à partir du temps de décharge en utilisant l'équation (III.4), comme pour le cas des condensateurs à double couches électrique (EDLC).

Pour éviter une sur-/sous-estimation éventuelle de la performance capacitive, C_s en (F/g) a également été calculée en intégrant l'énergie électrique spécifique restituée pendant la décharge $E_{s,int/D}$ selon les équations suivantes:

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

$$C_{s,int/D} = \frac{2 E_{int/D}}{\Delta V^2} \quad (III.5)$$

Où $E_{int/D}$ est calculé par l'intégrale de la courbe de décharge galvanostatique:

$$E_{s,int/D} = \frac{i}{m} \int_{t(U_{max})}^{t(U_{min})} U(t) dt \quad (III.6)$$

Ici, i est le courant (A), m est la masse électroactive (g) et ΔV est la fenêtre de potentiel (V).

A une densité de courant de 0.5 A/g, des valeurs maximales de capacité spécifique, $C_{s,int/D} = 481$ F/g et 299 F/g ont été obtenues respectivement pour les échantillons H-1M-18h et Cp-N. Ces valeurs sont plus grandes que celles obtenues à partir de l'équation (III.4), ce qui signifie qu'elles n'ont pas été sous-estimées.

Les valeurs de l'énergie spécifique $E_{s,int/D}$ obtenues pour les échantillons H-1M-18h et Cp-N sont 10.68 Wh/kg et 5.48 Wh/kg, respectivement. La capacité de décharge spécifique en unité de (mAh/g) est également déterminée à partir de l'équation suivante:

$$Q_D = \frac{I \cdot t_D}{3.6} \quad (III.7)$$

Où, t_D est le temps de décharge (s). Les valeurs obtenues sont 47.6 mAh/g et 29.7 mAh/g pour les échantillons H-1M-18h et Cp-N, respectivement. Il est évident que les meilleures valeurs sont obtenues pour les matériaux synthétisés par la voie hydrothermale.

Il convient de noter que les meilleures valeurs obtenues ici sont encore un peu loin de la valeur théorique de C_s de ferrite de cobalt (1028 F/g). Cela pourrait être dû à de nombreux facteurs tels que l'adhérence du matériau sur le collecteur de courant et aussi la résistance intrinsèque du matériau qui est influencée par la technique de synthèse.

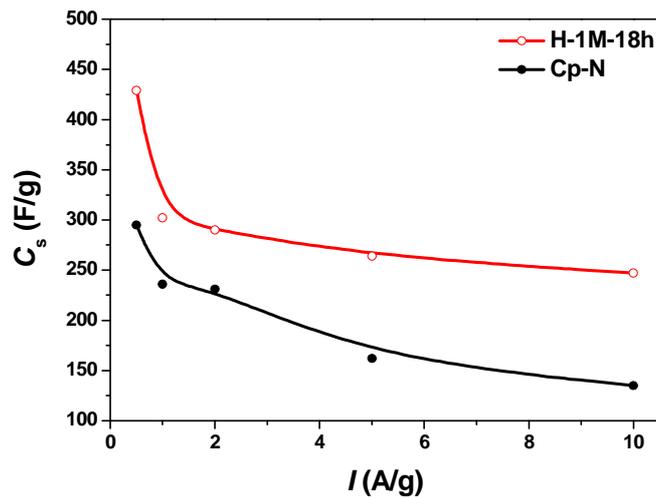


Figure III.25: Variation de la capacité spécifique en fonction de la densité de courant pour les échantillons H-1M-18h et Cp-N

Le cycle de stabilité à long terme est un autre facteur important pour déterminer des performances des électrodes supercapacitives pour l'application de stockage d'énergie. Pour cela la Figure III.26 présente le cycle de stabilité électrochimique de l'électrode H-1M-18h à

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

une densité de courant de 10 A/g. L'efficacité coulombique d'électrode à base de MNPs de CoFe_2O_4 (H-1M-18h) après 6000 cycles est de 98.8%, ce qui conduit à une faible consommation de l'électrolyte et un bon rendement énergétique dans le supercondensateur ; prouvant l'excellente stabilité à long terme pour l'électrode de matériau électroactif.

Les courbes de charge-décharge des 14 derniers cycles qui terminent le test de cyclage sont montrées dans l'encart de la Figure III.26. Il est clair qu'il n'y a pas de changement de forme observable dans la fenêtre de potentiel de 0 à 0.4 V.

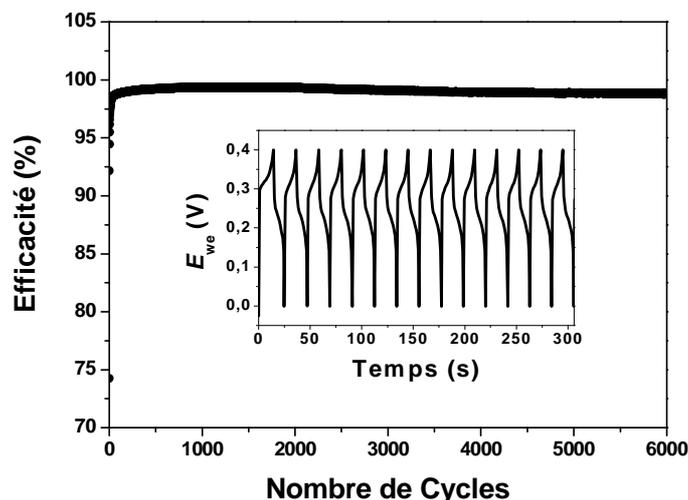


Figure III.26: Cycle de stabilité électrochimique de l'échantillon H-1M-18h à 10 A/g

Le Tableau III.7 illustre la comparaison des meilleurs résultats de C_s tirés de la littérature pour différentes méthodes de synthèse et électrolyte avec les résultats de nos travaux. On peut constater que nous avons obtenu de bonnes et meilleures valeurs de C_s comparativement avec celles de la littérature.

Tableau III.7 : Capacité spécifique de quelques oxydes spinelles : comparaison avec nos résultats

Matériau électroactif	Méthode de Synthèse	Electrolyte	C_s (F/g)	Ref.
CoFe_2O_4	Co-precipitation	0.5 M Na_2SO_4	18.7 (5 mA/cm^2)	[20]
CoFe_2O_4	Hydrothermale	1 M KOH	52.5 (1 mV/s)	[26]
CoFe_2O_4	Electrodéposition	1 M NaOH	366 (5 mV/s)	[34]
CoFe_2O_4	Combustion	1 M KOH	356 (1 mA/cm^2)	[35]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{FeOOH}$ composite	Hydrothermale	6 M KOH	332.4 (0.5 A/g)	[36]
Fe_3O_4	Hydrothermale	1 M Na_2SO_4	207.7 (0.4 A/g)	[37]
Mn_3O_4	Hydrothermale	1M Na_2SO_4	348 (0.5 A/cm^2)	[38]
ZnCo_2O_4	Coprecipitation	6 M KOH	77 (5 mV/s)	[39]
Mn_3O_4	Relux-assisté par micro-ondes	6 M KOH	94 -	[40]
MnCo_2O_4	Solvothermal-asistée(D-glucose)	6 M KOH	346 (1 A/g)	[41]
CoFe_2O_4	Coprecipitation	6 M KOH	295 (0.5 A/g)	Notre travail
	Hydrothermale		429 (0.5 A/g)	

III. 2.3.4 Spectrométrie d'impédance électrochimique (EIS)

La Figure III.27 représente les diagrammes de Nyquist des électrodes H-1M-18h et Cp-N avant de faire les cycles de stabilité avec un zoom à haute fréquence dans l'encart. Dans la région à hautes fréquences, l'intersection avec la partie réelle (Z') représente la résistance de la solution (R_s) qui est connue aussi par résistance en série équivalente (ESR) et qui indique le chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ; elle dépend de la conductivité de l'électrolyte ainsi que du matériau d'électrode. R_s comprend la résistance ionique dans l'électrolyte, la résistance intrinsèque du substrat et la résistance de contact entre matériau actif/collecteur de courant [42]. Les valeurs de R_s obtenues sont 0.50 et 0.47 Ω pour les électrodes Cp-N et H-1M-18h, respectivement. Pour l'électrode Cp-N, on observe dans la région à haute fréquence un demi-cercle, indiquant la résistance de transfert de charge R_{ct} qui correspond à la résistance totale à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte et atteste un bon contact entre l'électrode et l'électrolyte [43] ; elle est estimée à 1.52 Ω (le diamètre du demi-cercle).

Aux basses fréquences, et pour l'électrode Cp-N, on observe une courbure dont la ligne droite fait presque 45° avec l'axe Z' , attribuable à l'impédance Warburg (W) caractérisant les phénomènes de diffusion/transport des ions entre l'électrolyte (KOH) et les pores du matériau électroactif pendant les réactions redox [44,45]. Cela implique que le supercondensateur Cp-N a un comportement capacitif à basse fréquence ; tandis que, pour l'électrode H-1M-18h, on observe un écart notable par rapport à la ligne, ce qui montre un comportement plus résistif.

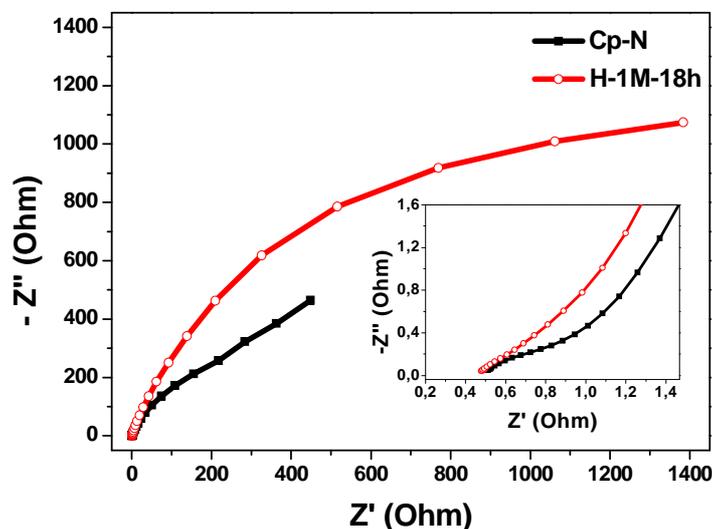


Figure III.27: Diagramme de Nyquist des échantillons H-1M-18h et Cp-N ; avec un zoom dans la région hautes fréquences (encart)

La modélisation du diagramme de Nyquist par un circuit électrique équivalent peut nous permettre d'interpréter les origines de l'impédance des électrodes dans une cellule électrochimique, notamment le transfert ionique et la conductivité électrique. La Figure III.28 montre l'ajustement (l'affinement) des données de la courbe EIS de l'échantillon Cp-N avec le programme ZFIT/EC-lab, version 10.44, avec son circuit électrique équivalent dans l'encart. Nous remarquons que le fit (en rouge) passe par la majorité des points expérimentaux, ce qui

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

confirme la bonne qualité d'affinement et le bon choix du modèle de circuit électrique équivalent pour notre matériau électroactif. Dans ce circuit, R_1 représente la résistance de la solution, R_2 est attribuée à la résistance de la couche à l'interface du solide, R_3 est la résistance de transfert de charge (R_{ct}), Q_1 et Q_2 sont des éléments de phase constante (CPE), et W_1 est un élément de Warburg.

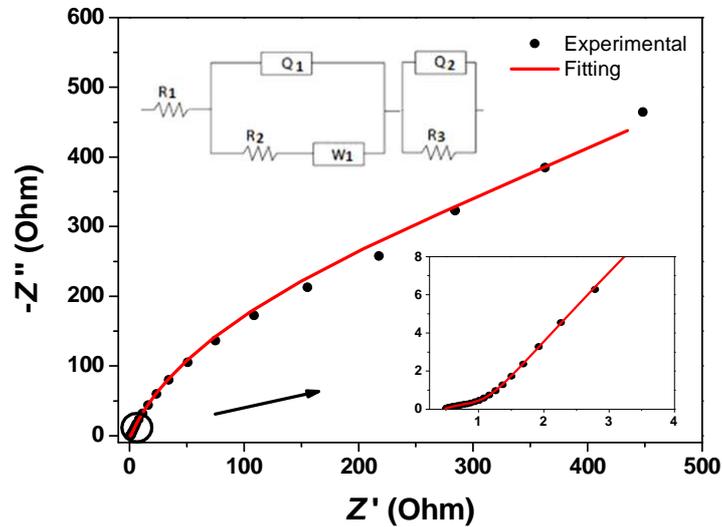


Figure III.28: Diagramme de Nyquist pour l'électrode Cp-N et leur ajustement avec le circuit équivalent dans l'encart

Partie 2 : Synthèse et caractérisation de NPs hybrides de type Cœur@Coquille : $\text{CoFe}_2\text{O}_4@C$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$

Dans un but d'améliorer les propriétés physiques notamment magnétiques et électrochimiques des NPs de ferrite, nous avons procédé à l'élaboration de nano-hybrides de type cœur@coquille avec un cœur de ferrite et une coquille de carbone structuré ; ceci afin de profiter des avantages - propriétés des NPs de ferrite d'un côté et du carbone d'un autre côté. Nous présentons donc d'abord les détails de la synthèse et la caractérisation microstructurale, puis enfin les tests de ces produits en tant qu'électrode dans les supercondensateurs afin de tester l'évolution de la capacité spécifique.

III.3 Synthèse des NPs de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@C$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$

Les caractéristiques des réactifs employés pour la synthèse de NPs magnétiques hybrides sont présentées dans le Tableau III.8 ci-dessous.

Tableau III.8 : Caractéristiques des précurseurs de départ pour la synthèse de NPs hybrides de type cœur@coquille

Produit chimique	Formule chimique	Fournisseur	Pureté (%)
Chlorure de fer (III) hexahydraté	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Biochem Chemopharma	99.0
Chlorure de cobalt (II) hexahydraté	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Biochem Chemopharma	99.0
Polyéthylène glycol (PEG-400)	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$	Biochem Chemopharma	> 99.0
Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck	/
Acétate de sodium	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$	Fluka Chemika	> 98.5
Amidon	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	Reachim	99.9
Chlorure de fer (II) tétrahydraté	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	≥ 99.0

III.3.1 Synthèse des NPs de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@C$

La méthode adoptée pour l'élaboration de NPs hybrides est l'hydrothermale, et afin d'obtenir la coquille de carbone deux sources de carbones ont été utilisés à savoir le glucose et l'amidon. Les détails de la synthèse de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@C$ sont présentés ci-dessous.

III.3.1.1 Source de glucose :

D'après les travaux de Xiaozhen Ren et al [46], 0.07 M de NPs de CoFe_2O_4 synthétisés par voie (chlorures/surfactant) ont été mélangés avec 0.25 M de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dans 25 ml d'eau distillé, le tout a subi une ultrasonication pendant 30 minutes. La solution résultante a été ensuite transférée dans un autoclave qui a été placé dans un four préchauffé à 200 °C pendant 4 heures. Après le refroidissement naturel de l'autoclave jusqu'à la température ambiante, la solution a été rincée et filtrée plusieurs fois avec de l'eau désionisée. La poudre finale a été

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

séchée à 120 °C pendant une nuit. L'échantillon obtenu a été nommé **CFCG-200°C-4h**, qui signifie **C**obalt **F**errite entouré par **C**arbone de source **G**lucose à une température de 200°C pendant 4 heures.

III.3.1.2 Source d'amidon :

Dans 20 ml d'eau distillé ont été mélangé 0.075 M FeCl₃.6H₂O, 0.037 M CoCl₂.6H₂O, 0.75 M C₂H₃NaO₂ et 0.5 g (C₆H₁₀O₅)_n. La solution obtenue a été chauffée à 80°C pendant 20 min sous forte agitations de 500 tr/min et a été transféré dans un autoclave qui a été placée dans un four préchauffé à 200°C. La solution résultante a été rincée et filtrée plusieurs fois avec de l'eau désionisée. La poudre finale a été séchée à 120 °C pendant une nuit. Les échantillons obtenus ont été nommés **CFCA-200°C-4h** et **CFCA-200°C-20h**, qui signifie **C**obalt **F**errite entouré par **C**arbone de source **A**midon, à une température de 200°C pendant 4 heures et 20 heures, respectivement.

III.3.2 Synthèse des NPs de Fe₃O₄ @ C

Une quantité de 0.11 M FeCl₂.4H₂O, 0.75 M C₂H₃NaO₂ et 0.5 g (C₆H₁₀O₅)_n ont été mélangés dans un 20 ml de l'eau distillée ; la solution finale a été mise sur un agitateur magnétique pour 500 tr/min à 90°C pendant 20 minutes, puis transférée dans un autoclave qui a été placé dans un four préchauffé à 200 °C pendant 20 heures. Après refroidissement, la solution obtenue a été rincée et filtrée plusieurs fois avec de l'eau désionisée. La poudre finale a été séchée à 80 °C pendant une nuit. Dans cette expérience en se basant sur les travaux de Gui-Yun Mao et al [47], nous avons commencé par les molarités citées ci-dessus avec un changement de la température et du temps de synthèse afin d'étudier leurs effets sur l'obtention de la phase ainsi que la forme et l'épaisseur de la coquille. Les échantillons obtenus, selon leurs températures et temps d'hydrothermale ont été nommés **IFC-200°C-4h**, **IFC-200°C-20h**, **IFC-180°C-6h**, **IFC-180°C-18h** et **IFC-120°C-18h** qui signifie **I**ron **F**errite entouré par **C**arbone shell, pour différents temps et températures de synthèse.

III.4 Caractérisations des NPs de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@C$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$

III.4.1 Caractérisations physico-chimiques des NPs de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@C$

III.4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'affinement des diagrammes a été effectué par le logiciel MAUD, comme le montre l'exemple pour l'échantillon CFCA-200°C-20h dans la Figure III.29 où les points bleus représentent la courbe expérimentale, le profil estimé en noir et la soustraction représentée dans la fenêtre en-dessous. Les pics de diffraction sont en accord avec la carte JCPDS (n°22-1086) de la phase de ferrite de cobalt. Notant que l'ajustement a été effectué à partir de l'angle 27° afin d'éviter la large bosse apparue aux petits angles et qui est probablement attribué au carbone (amorphe), les autres caractérisations nous confirmeront cette hypothèse par la suite.

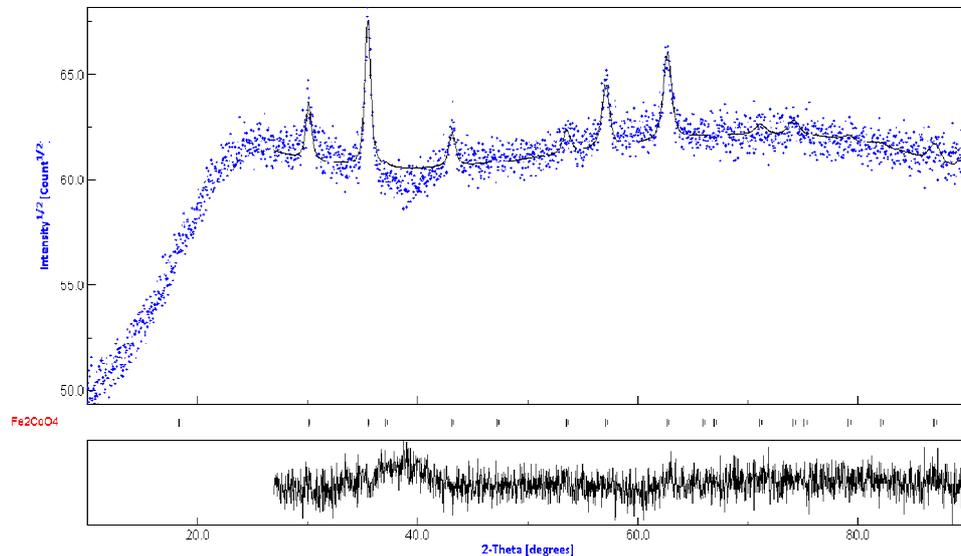


Figure III.29: Affinement Rietveld (MAUD) du spectre DRX de l'échantillon CFCA-200°C-20h

La Figure III.30 montre les spectres DRX des échantillons CFCG-200°C-4h, CFCA-200°C-4h et CFCA-200°C-20h, dans la gamme 2θ de 10° à 80° . Pour les trois échantillons, tous les pics sont en bon accord avec la structure spinelle inverse cubique avec le groupe d'espace (Fd3m) du CoFe_2O_4 (carte JCPDS N°. 22-1086). Aucune autre phase parasite n'a été observée.

Pour les deux échantillons préparés pendant 4 heures (CFCG-200°C-4h et CFCA-200°C-4h), malgré la différence de source de carbone, leurs diagrammes présente un large pic concentré autour de la même valeur de 2θ ($2\theta \approx 22^\circ$) dû probablement à la présence du carbone amorphe [46]. Ce qui confirme la réussite de l'obtention de la couche de carbone par les deux différentes sources.

De plus, pour l'échantillon CFCA-200°C-20h, le pic (bande) large du carbone est d'intensité faible à comparer avec les autres échantillons ce qui peut être attribué au temps

d'hydrothermale le plus élevé (20 heures) de cet échantillon. Ce pic est centré à $\sim 26^\circ$ ce qui indique que le carbone formé est de structure quasi-cristalline.

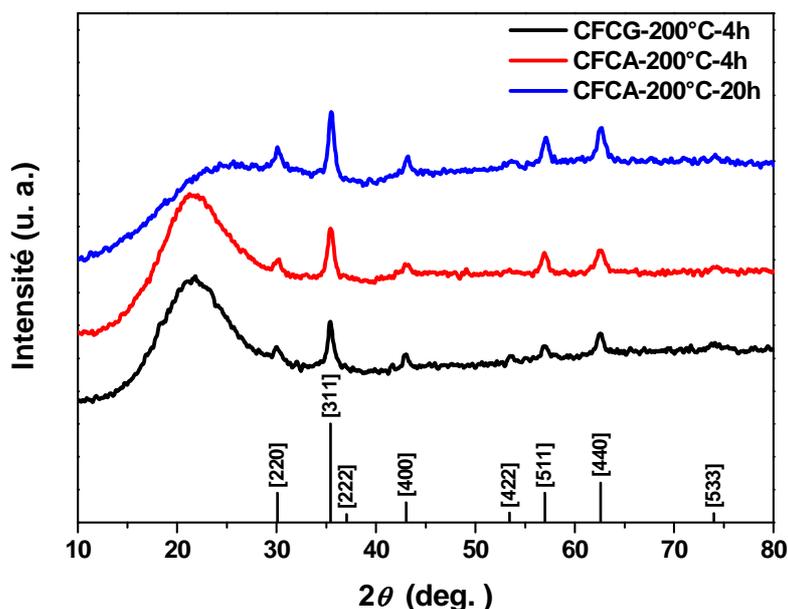


Figure III.30: Diagrammes DRX des échantillons CFCG-200°C-4h, CFCA-200°C-4h et CFCA-200°C-20h

Les valeurs du paramètre de maille (a) ainsi que la taille moyenne des particules (D) calculées à partir du logiciel MAUD, la densité (ρ) calculée selon l'équation (III.2) et la surface spécifique théorique SSA_{th} calculée à partir l'équation (II.6) pour le ferrite de cobalt sont regroupées dans le Tableau III.9. Globalement, les valeurs de tous les paramètres pour les trois échantillons sont très proches.

Tableau III.9 : Paramètres structuraux des échantillons CFCG-200°C-4h, CFCA-200°C-4h et CFCA-200°C-20h

Echantillon	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)	SSA_{th} (m ² /g)
CFCG-200°C-4h	8.396	13.32	5.26	85,63
CFCA-200°C-4h	8.392	11.45	5.27	91.93
CFCA-200°C-20h	8.382	13.25	5.29	85.60

III.4.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplées à l'analyse EDX

Nous avons réalisé des observations au (MEB) qui nous ont permis d'étudier la morphologie globale à l'échelle micrométrique et la composition chimique à l'aide de l'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry). La Figure III.31 (a) présente l'image MEB de l'échantillon CFCG-200°C-4h qui indique la présence de particules sphériques de taille nanométriques et une grande proportion d'agglomération. Aucune information claire ne peut être extraite sur la présence du carbone.

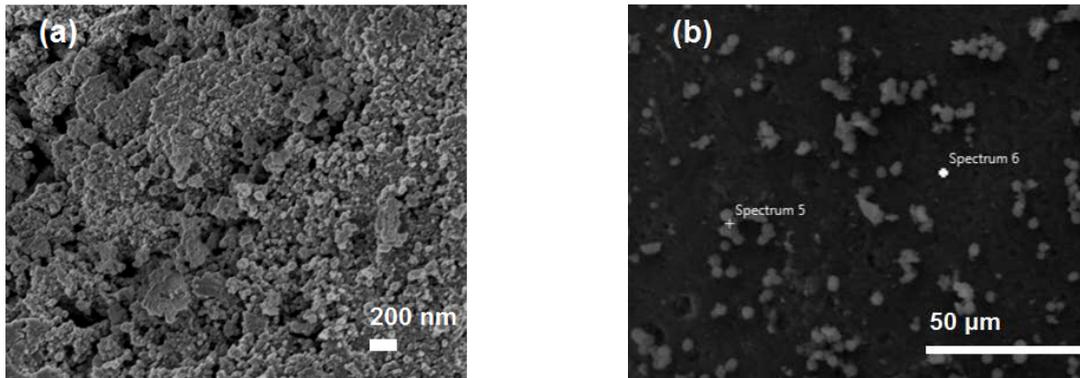


Figure III.31: Images (a) MEB, (b) MEB/EDX d'échantillon CFCG-200°C-4h

Afin de vérifier la composition chimique de notre matériau cœur (CoFe_2O_4) et surtout de confirmer l'existence de la coque de carbone et quantifier son pourcentage massique, une analyse semi-quantitative a été réalisée par EDX sur des zones caractéristiques à partir d'une image MEB (Figure III.31 (b)) pour l'échantillon CFCG-200°C-4h. Le spectre EDX avec le résultat d'analyse donnant les pourcentages massiques de tous les éléments est montré dans la Figure III.32. On peut déduire les informations suivantes :

- Le profil d'analyse EDX révèle la présence des éléments de la composition nominale de ferrite de cobalt : oxygène (O), fer (F), et cobalt (Co).
- Le rapport entre Fe : Co est presque 2:1 qui est en accord avec celle de CoFe_2O_4 .
- La quantité de carbone (pourcentage massique) est d'environ 18 wt.%.
- Aucun élément parasite n'a été détecté.
- La présence de carbone, confirme la formation de nanoparticules de ferrite de cobalt entourées par le carbone, ce qui est cohérent avec l'analyse DRX.

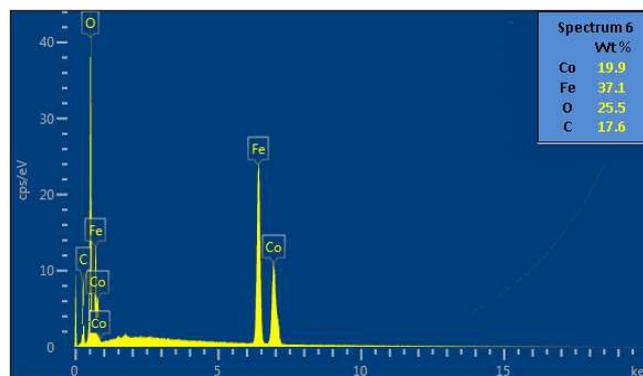


Figure III.32: Spectre EDX de l'échantillon CFCG-200°C-4h, avec le tableau du pourcentage massique des éléments

III.4.1.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

La technique MET a été utilisée pour étudier plus précisément la morphologie et la microstructure de nos échantillons. Les images MET typiques pour les échantillons CFCG-200°C-4h, CFCA-200°C-4h et CFCA-200°C-20h sont affichées dans la Figure III.33. Les particules obtenues pour les trois échantillons sont agglomérées sous formes quasi-sphériques, de tailles nanométriques. C'est évident que la plupart des nanoparticules de ferrite de cobalt (partie sombre) sont entourées par une couche de carbone (bord gris) d'épaisseur nanométrique, ce qui confirme la formation des nanoparticules hybrides de type cœur@coquille, comme le montre l'exemple dans la Figure III.33 (c) pour l'échantillon CFCA-200°C-20h. Aucun autre type de nanostructures de carbone ne pourrait être observé, impliquant la haute pureté des nanoparticules de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$.

L'histogramme de taille de particules de l'échantillon CFCA-200°C-4h qui a été réalisé par le comptage de 120 particules à partir de l'image MET est montré dans la Figure III.33 (d). On remarque que la taille moyenne est relativement uniforme et autour de 11 nm, ce qui confirme le résultat estimée par l'analyse DRX.

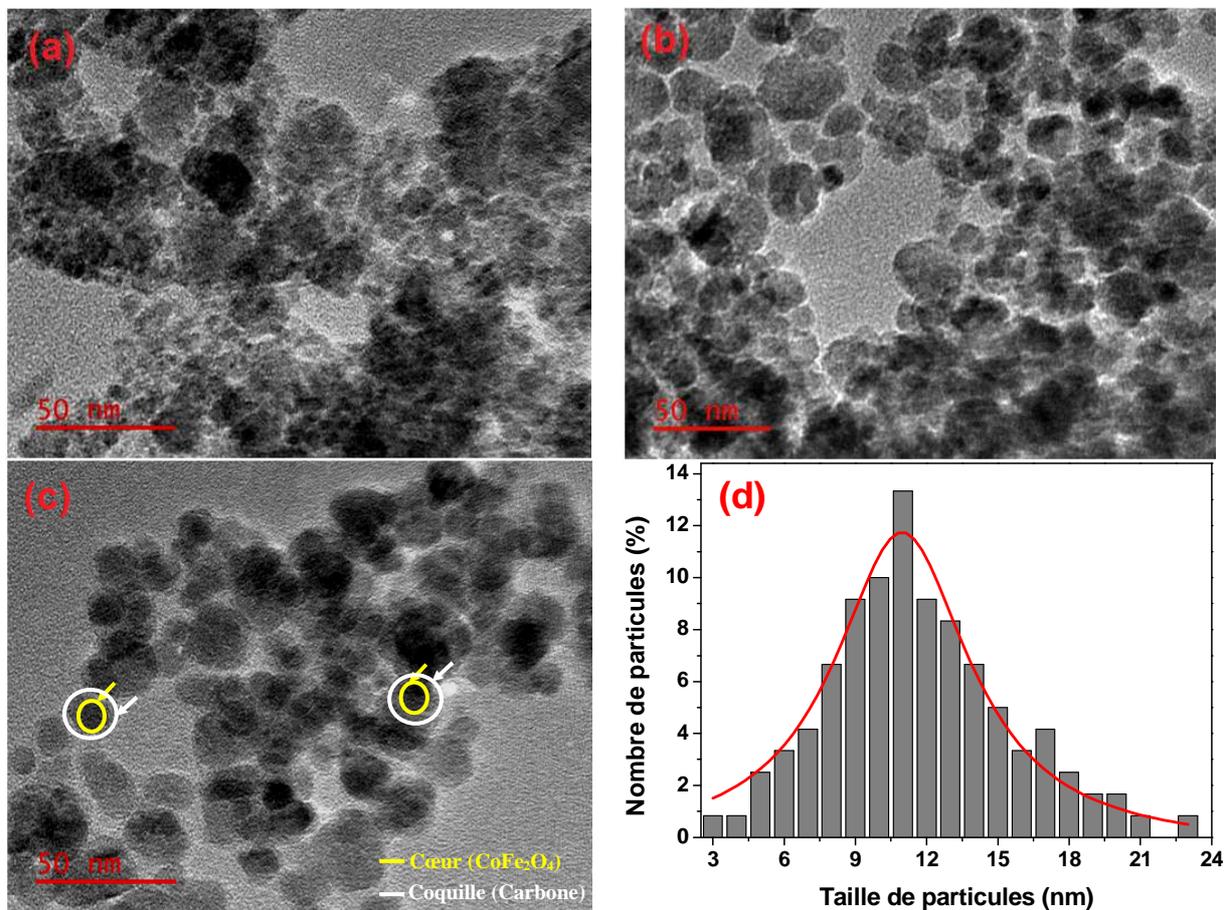


Figure III.33: Images TEM des échantillons (a) CFCG-200°C-4h, (b) CFCA-200°C-4h, et (c) CFCA-200°C-20h, (d) histogramme de taille de particules de CFCA-200°C-4h

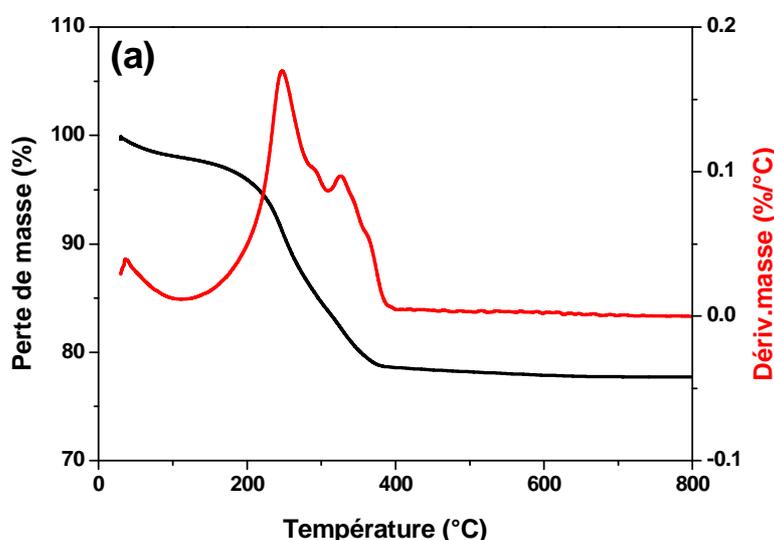
III.4.1.4 Analyse thermique ATG-ATD

Dans le but de vérifier la présence de la coquille de carbone et de quantifier son pourcentage, des analyses thermogravimétriques (ATG) couplées à des analyses thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées sur les échantillons CFCG-200°C-4h (Figure III.34 (a)) et CFCA-200°C-20h (Figure III.34 (b)), sous flux d'air et dans une plage de température variant de l'ambiante jusqu'à 800°C.

Pour ces deux échantillons, à partir de la courbe ATG, la perte de masse totale est de 22.2 wt.% pour l'échantillon CFCG-200°C-4h, et de 19 wt.% pour l'échantillon CFCA-200°C-20h. La courbe ATG est interprétée comme suit : la première perte de masse est dans la gamme de température en-dessous de 200 °C avec un taux de 4 wt.% et 2 wt.% respectivement pour les échantillons CFCG-200°C-4h et CFCA-200°C-20h ; correspondant à une perte d'humidité, plus précisément, à une déshydratation des échantillons, suivie d'une perte de l'eau résiduelle [48]. Juste après se produit la perte de masse maximale qui commence à une température plus haute que 200 °C jusqu'au 400 °C. Elle est généralement attribuée à la combustion, l'évaporation ou la décomposition de la couche du carbone entourée des NPs à base de ferrite de cobalt. Au-delà de 400°C, nous avons un palier signifiant la fin du processus de perte de masse (aucune perte de masse).

Par conséquent, le pourcentage massique du carbone en coque est de 18 wt.% pour CFCG-200°C-4h, confirmant le résultat de l'analyse EDX ; et, de 17 wt.% pour CFCA-200°C-20h. Ce qui nous amène à conclure que les deux échantillons contiennent presque la même quantité de carbone en coque.

Concernant la position des pics, le carbone dominant est amorphe [49] associé aux pics exothermiques centrés à [247 °C ; 294 °C] et à 285 °C pour les échantillons CFCG-200°C-4h et CFCA-200°C-20h, respectivement. Il existe tout de même une petite quantité de carbone quasi graphitisé situé à [325 °C ; 367 °C] pour CFCG-200°C-4h et à 308 °C pour CFCA-200°C-20h [50]. A titre de comparaison, on peut dire que le produit CFCG-200°C-4h contient plus de coquille plus graphitisée que dans le produit CFCA-200°C-20h. Alors que, au-delà 400 °C nos produits sont stables au vu de l'inexistence des pics.



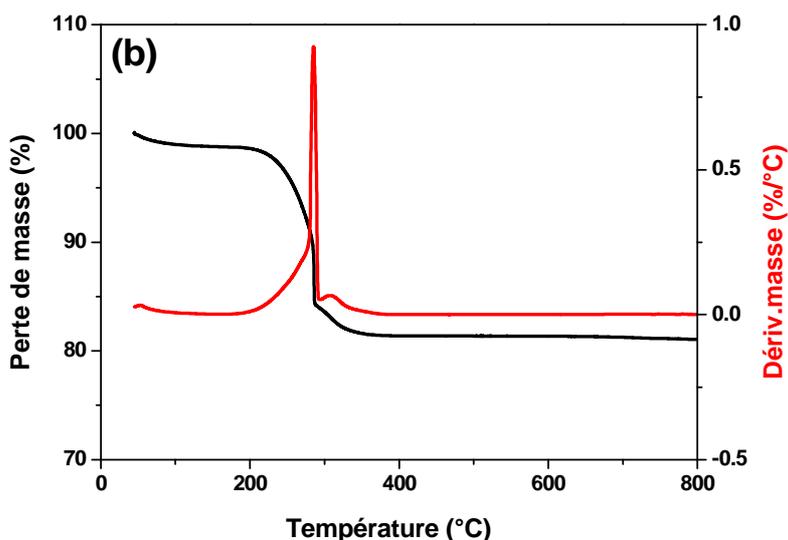


Figure III.34: Courbes ATG/ATD pour les échantillons (a) CFCG-200°C-4h, (b) CFCA-200°C-20h

III.4.1.5 Analyse BET

La Figure III.35 montre l'isotherme d'adsorption-désorption avec la courbe de distribution de taille de pores (encart) de l'échantillon CFCA-200°C-20h. L'isotherme obtenue est sous forme d'un cycle d'hystérésis de type IV selon la classification d'IUPAC. Les valeurs de la surface spécifique (SSA_{BET}) et le volume de pores sont respectivement, $16 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0.1755 \text{ cm}^3/\text{g}$. La courbe BJH montre une distribution de taille de pores ayant un pic relativement large (inférieur à 50 nm) centré à 18.9 nm, confirmant la présence de produit avec des pores de taille nanométriques (mésopores).

L'échantillon CFCA-200°C-20h possède une faible valeur de SSA_{BET} , ce qui peut être attribué au plus haut degré de cristallinité pendant l'augmentation de la température de synthèse, ce qui conduit à l'augmentation de la taille de pores au détriment de la diminution de la surface spécifique et le volume de pores [51,52,53].

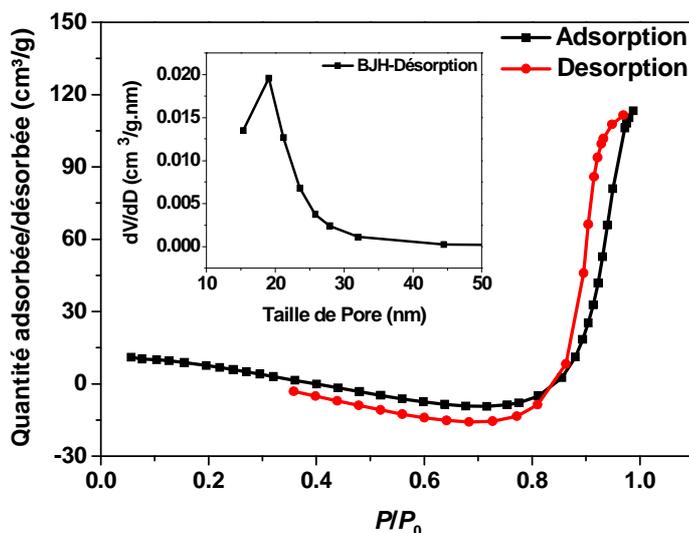


Figure III.35: Isotherme d'adsorption-désorption et la courbe de la distribution de taille des pores (encart) d'échantillon CFCA-200°C-20h

III.4.2 Caractérisation physico-chimique des NPs de Fe₃O₄@C

III.4.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Pour les spectres DRX des échantillons Fe₃O₄@C, nous avons regroupé les échantillons deux par deux : pour les échantillons (IFC-200°C-4h et IFC-200°C-20h) (Figure III.36), et (IFC-180°C-6h et IFC-180°C-18h) (Figure III.37) où nous montrons l'effet du temps d'hydrothermale d'un côté. Et d'un autre côté, pour les deux échantillons (IFC-180°C-18h et IFC-120°C-18h) (Figure III.38) nous montrons l'effet de la température. A ces conditions, les spectres DRX de tous les échantillons révèlent des pics d'oxydes de fer multi-phases purs et cristallins ; les pics apparus peuvent bien être indexés à la phase α -Fe₂O₃ (hématite, R $\bar{3}c$, JCPDS n°33-0664), le spinelle inverse cubique Fe₃O₄ (magnétite, Fd3m, JCPDS n°19-0629), ainsi que l'hydroxyde de fer α -FeOOH (géotite, pbnm, JCPDS n°81-0463). De plus, tous les spectres montrent des bandes ou des pics de diffraction plus ou moins larges et intenses entre eux, centrés à $2\theta \approx 21^\circ$, qui pourraient être attribués à la coquille de carbone amorphe entourant les nanoparticules d'oxydes de fer [54,55,56]. Aucun pic de diffraction évident pour le graphite n'était présent. Nous remarquons que plus la température augmente, plus les pics deviennent plus intenses et donc on obtient une bonne cristallisation des oxydes.

A titre de comparaison entre chaque ensemble de deux spectres dans les figures en dessous, les échantillons IFC-200°C-20h, IFC-120°C-18h et IFC-120°C-6h montrent des pics de diffraction (bandes de carbone) moins large (étroit) que les échantillons IFC-200°C-4h, et IFC-180°C-18h ; ce qui suggère probablement que le carbone résultant de ces derniers devrait avoir plus de défauts structuraux (faible cristallinité).

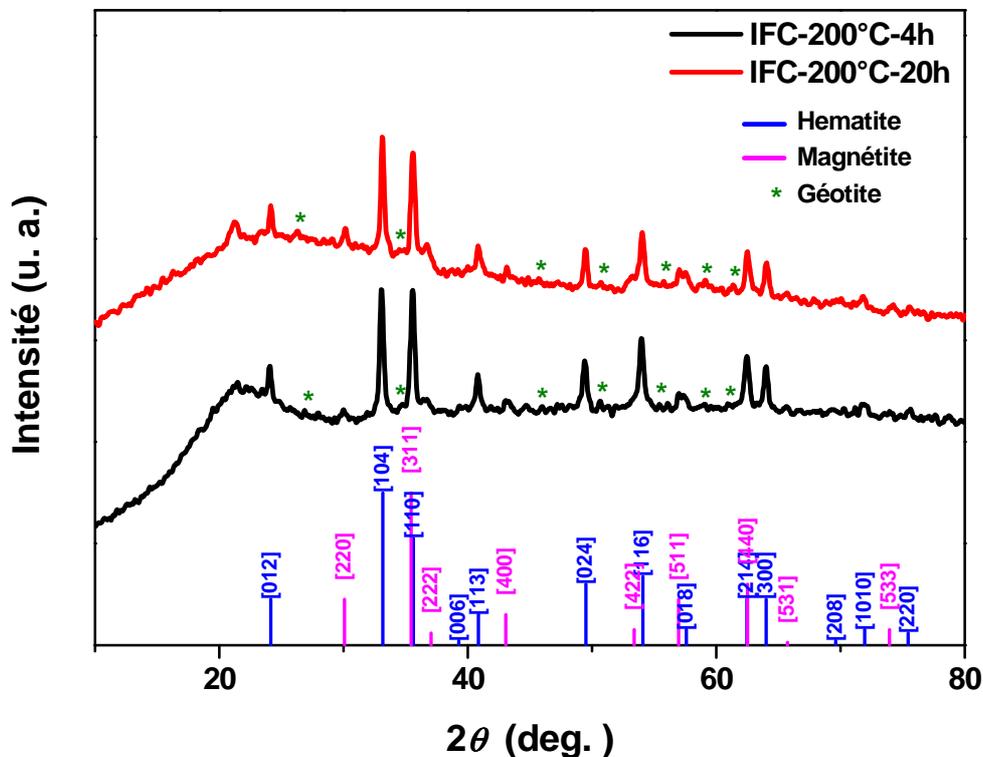


Figure III.36: Spectres DRX des échantillons IFC-200°C-4h et IFC-200°C-20h

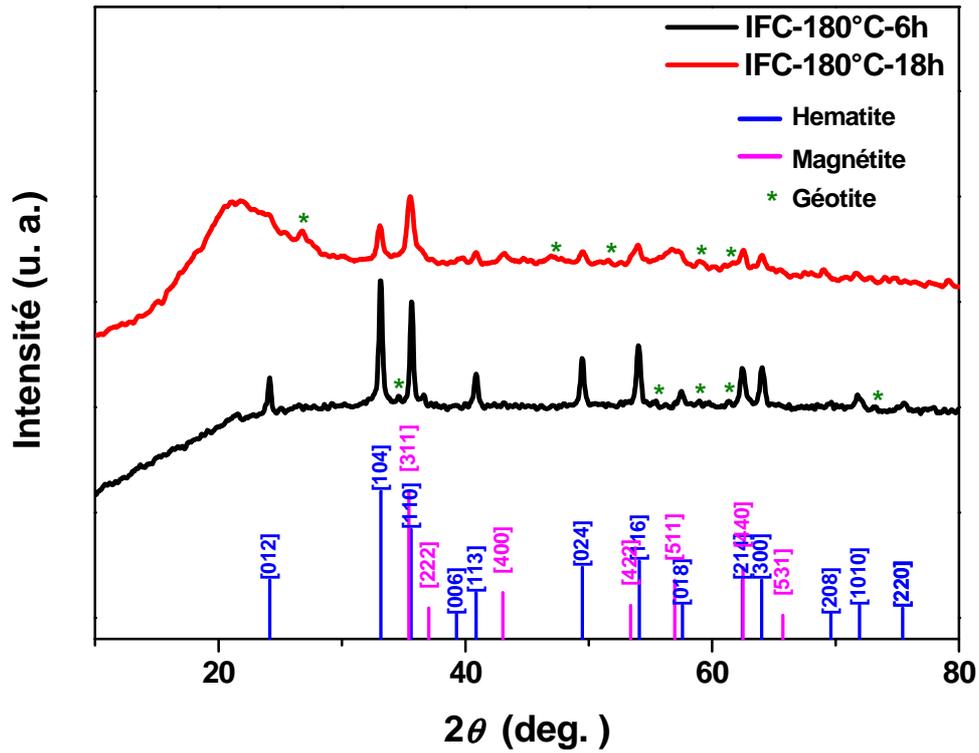


Figure III.37: Spectres DRX des échantillons IFC-180°C-6h et IFC-180°C-18h

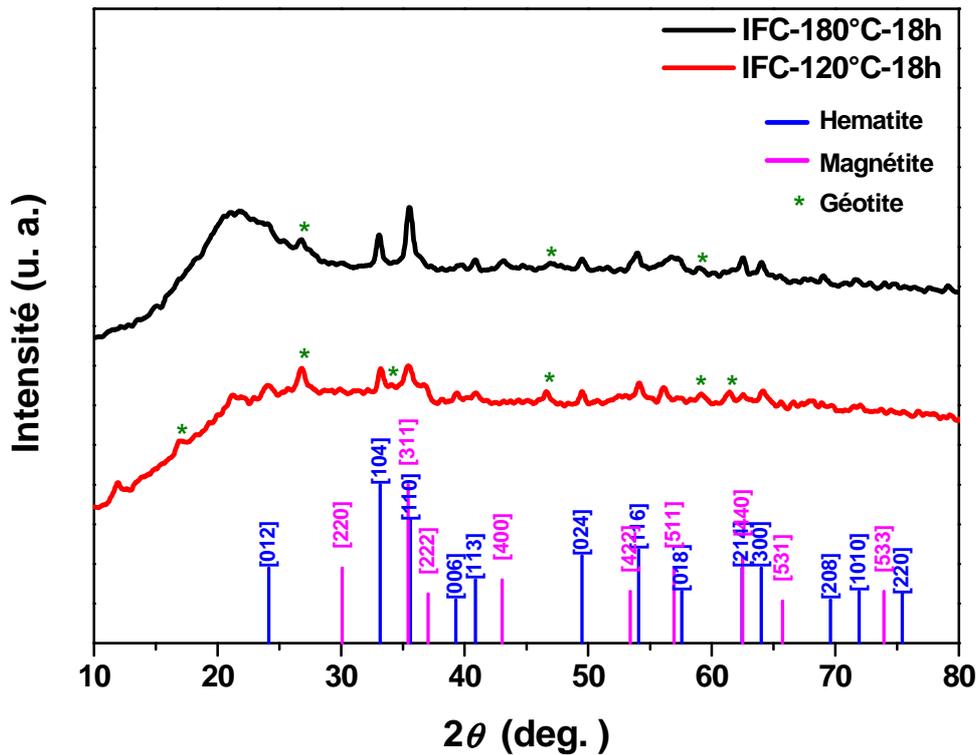


Figure III.38: Spectres DRX des échantillons IFC-180°C-18h et IFC-120°C-18h

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

L'ajustement Rietveld par le logiciel MAUD nous a permis de rassembler les paramètres de maille ainsi que la taille des cristallites pour les trois oxydes de fer dans le Tableau III.10 ci-dessous:

On remarque qu'il n'y a pas beaucoup de différence entre les valeurs des paramètres de maille des différents échantillons qui sont proche de celles dans la littérature. Les tailles des particules sont nanométriques, varie de 14 nm à 30 nm.

Tableau III.10 : Paramètres structuraux des échantillons CS2-4/200, CS2-20/200, CS2-6/180, CS2-18/180 et CS2-18/120

Echantillon	Paramètres de maille (Å) (MAUD)						Taille de particules D (nm)		
	α -Fe ₂ O ₃		Fe ₃ O ₄	α -FeOOH			α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	α -FeOOH
	a=b	c	a	a	b	c			
IFC-200°C-4h	5.03	13.79	8.391	4.61	9.35	3.02	23.49	21.65	30.80
IFC-200°C-20h	5.03	13.76	8.389	4.57	10.0	3.01	27.72	22.00	22.35
IFC-180°C-6h	5.03	13.77	8.388	4.58	10.0	3.01	27.72	21.32	20.86
IFC-180°C-18h	5.03	13.79	8.390	4.58	10.2	3.09	14.58	13.86	14.28
IFC-120°C-18h	5.05	13.68	8.386	4.53	10.2	3.10	19.25	14.58	13.86

III.4.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure III.39 suivante présente les images MEB des échantillons IFC-200°C-4h, IFC-200°C-20h et IFC-120°C-18h. Il est évident que les trois images indiquent la présence de particules nanostructurées toujours trop agglomérées. Les images (a) et (b) montrent des nanoparticules quasi-sphériques, par contre pour l'image (c), l'échantillon IFC-120°C-18h illustre une forme complètement différente relatant plutôt des fibres.

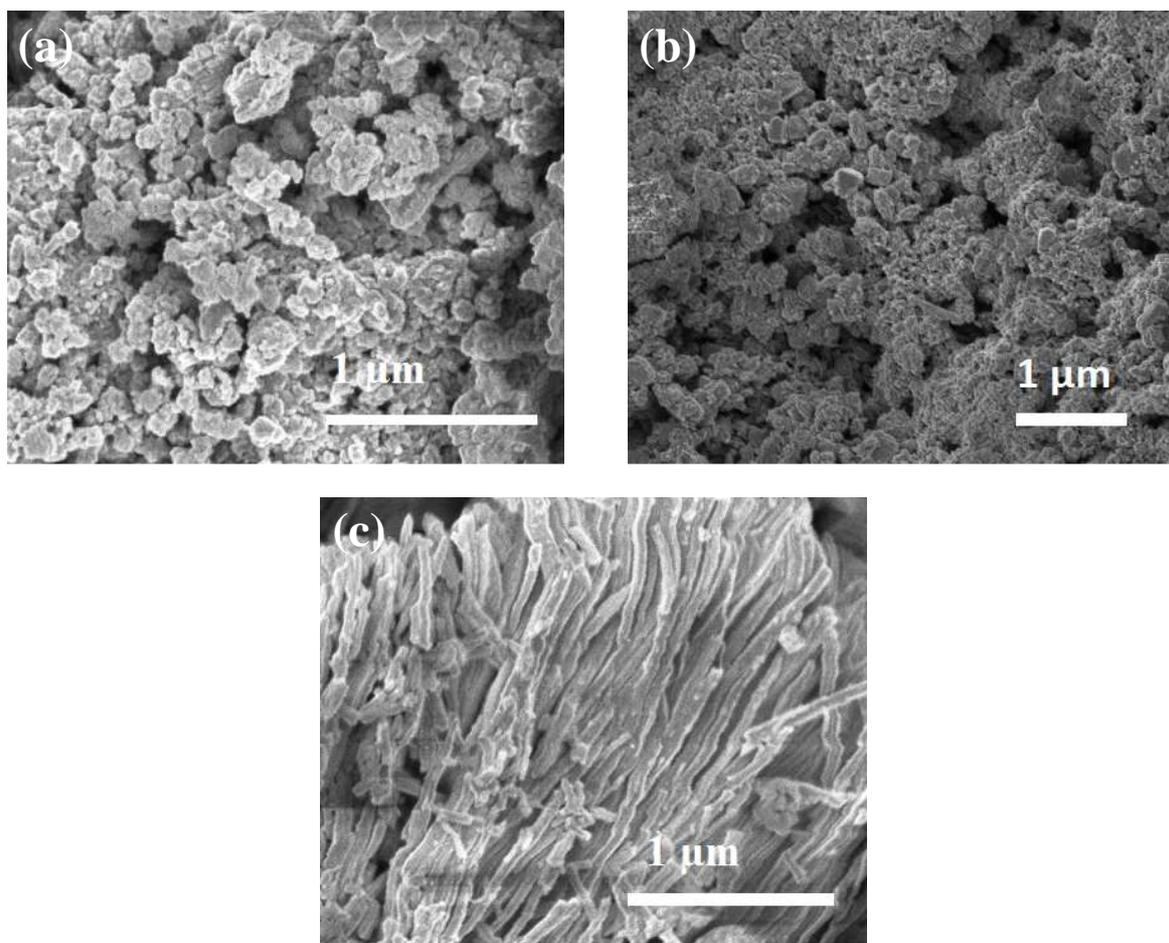


Figure III.39: Images MEB des échantillons, (a) IFC-200°C-4h, (b) IFC-200°C-20h et (c) IFC-120°C-18h

III.4.2.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

La Figure III.40 (a) et (b) représente les images MET des échantillons IFC-200°C-4h et IFC-180°C-18h ; pour l'échantillon IFC-200°C-4h on remarque des nanoparticules de cœurs formés d'oxydes de fer (particules sombres) entourés par des couches de carbone (coque) allongés sous forme de bâtonnets (parties gris clair) avec une distribution de taille inhomogène. L'échantillon IFC-180°C-18h montre des nanostructures sous forme quasi sphérique, plus de plaques fines de morphologie pointue qui pourrait représenter du carbone graphitisé ; les particules sombres et gris clair sont apparentes, ce qui indique la présence de structure cœur@coquille, mais malheureusement nous ne pouvons les apercevoir clairement à cause de la faible résolution (2 μm) de l'image MET.

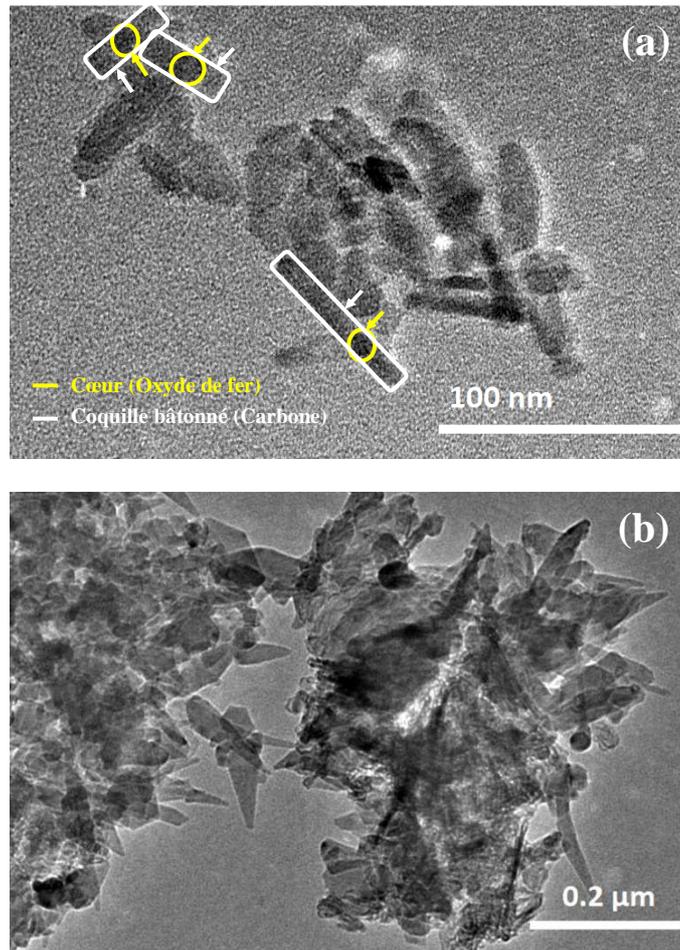


Figure III.40: Images TEM des échantillons, (a) IFC-200°C-4h, (b) IFC-180°C-18h

III.4.2.4 Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une technique très utile pour la caractérisation du carbone hybride en termes de sp^2 et sp^3 c.à.d. confirmer dans notre cas la présence et la nature de la coquille de carbone.

La Figure III.41 montre les spectres Raman des échantillons IFC-200°C-4h et IFC-200°C-20h pour une gamme de 200 à 2000 cm^{-1} . Les spectres comprennent les deux bandes G et D caractéristiques bien connues du carbone. La bande G dite pour «Carbone Graphitisé» est associée à la structure régulière avec la diffusion du premier ordre de la vibration du mode E_{2g} et la bande sp^2 dans le plan basal du graphite cristallin [57]. La bande D dite pour «Carbone Désordonné» est liée à la bande irrégulière de carbone sp^3 hybride, due à divers types de défauts, tels que des imperfections, des distorsions de réseaux ou des signaux de fond de carbone amorphe [58,59]; en d'autres termes, si la bande D est significative ceci veut dire qu'il y a beaucoup de défauts dans le produit. On remarque à partir des spectres que les deux pics de vibration (bandes D et G) sont larges indiquant la faible cristallinité de nos produits [60].

Le degré de cristallinité ou de désordre de carbone peut être estimé par le rapport (I_D/I_G) entre les intensités de bandes D et G, sachant que le rapport (I_D/I_G) est inversement proportionnel au degré de cristallinité [61]. Par conséquent, avec la diminution de I_D/I_G le nombre de clusters avec les liaisons sp^2 croit, ce qui augmente la FWHM (full width at half maximum) et améliore encore la régulation ou le contrôle du carbone déposé; ce qui résultent en une structure graphitique.

Les valeurs de G-bande, D-bande et le rapport (I_D/I_G) des deux échantillons sont regroupés dans le Tableau III.11. Pour l'échantillon IFC-200°C-20h, le décalage de la position des pics de D et G vers les faibles et les grandes valeurs de nombre d'onde, respectivement, confirme que le carbone de ce dernier est plus graphitisé que celle d'échantillon IFC-200°C-4h ; et ; qu'avec des intensités semblables c-à-dire un rapport I_D/I_G égal presque à un, ce qui implique encore l'existence de défauts et d'une coque de carbone de structure désordonnée [62]. Par conséquent, les spectres Raman montrent que le carbone dans nos deux échantillons est globalement dans un état amorphe, ce qui est en accord avec les résultats DRX.

En plus de ces deux larges bandes, les deux spectres Raman confirment l'existence des autres pics concernant les trois types d'oxydes de fer pour les deux échantillons : l'hématite est dominé par des pics centrés autour de 300, 490, 590, et 1050 cm^{-1} ; avec des pics centrés aux points 394 et 549 cm^{-1} pour la géothite ; selon les références de la base de données des spectres Raman (rruff.info), pour l'hématite avec le numéro (RRUFF ID: R110013) [63] et pour la géothite avec le numéro (RRUFF ID: R050142) [64]. Alors que les pics centrés autour de 678 et 190 cm^{-1} qui peuvent être attribués aux deux modes de vibration A_{1g} et T_{2g} , respectivement, sont caractéristiques du spinelle inverse de la magnétite (Fe_3O_4) [65]. Ces résultats sont toujours en accord avec l'analyse DRX.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

Tableau III.11 : Données de spectroscopie Raman pour les échantillons IFC-200°C-4h et IFC-200°C-20h

Echantillon	D-bande (cm ⁻¹)	G-bande (cm ⁻¹)	I _D /I _G
IFC-200°C-4h	1390	1541	0.94
IFC-200°C-20h	1384	1592	0.96

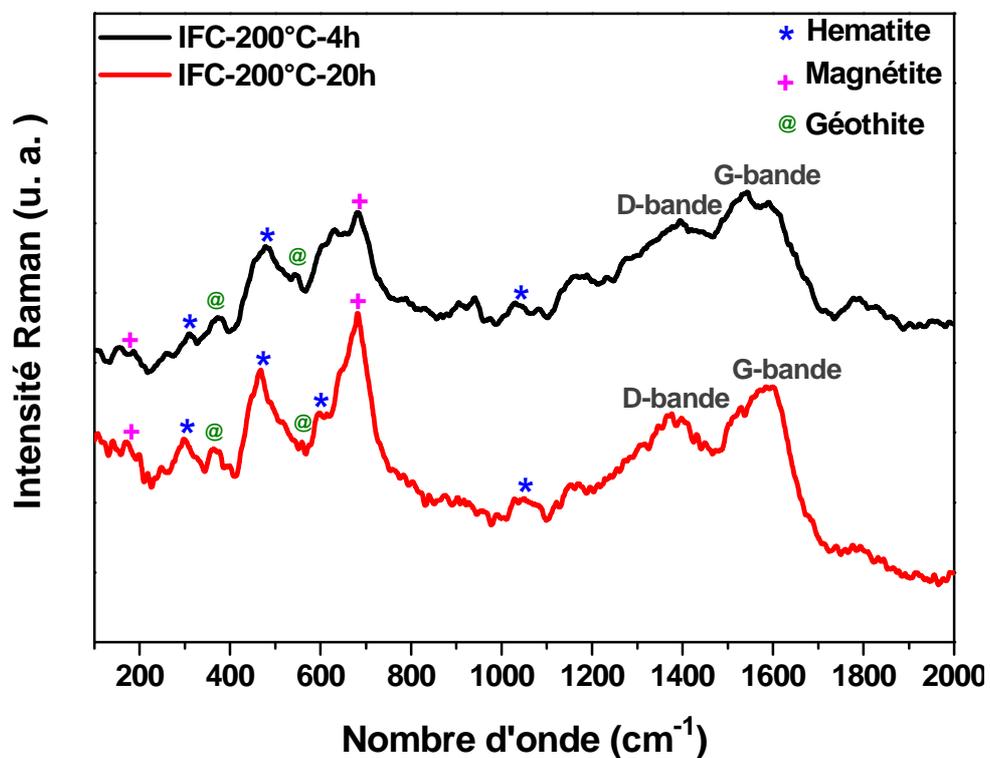


Figure III.41: Spectres Raman des échantillons IFC-200°C-4h et IFC-200°C-20h

III.4.3 Mesures électrochimiques

III.4.3.1 Voltamétrie cyclique (CV)

Dans le but d'optimiser la conductivité électronique par encapsulation de notre matériau actif (NPs de CoFe_2O_4 et de Fe_3O_4) par le carbone, nous avons caractérisé des électrodes de travail (WE) à base de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$, avec des masses d'environ ~ 1 mg pour matériaux électroactifs et 0.3 mg pour $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, par des tests de voltamétrie cyclique (CV) et de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Nous utilisons la même procédure de travail détaillée dans la première partie de ce chapitre, et l'électrode de référence Hg/HgO sera choisie pour les mesures effectuées avec le potentiostat Gamry 600.

La Figure III.42 (a), (b), (c) et (d) montre les courbes CV pour les échantillons CFCG-200°C-4h, CFCA-200°C-4h, CFCA-200°C-20h et IFC-180°C-18h, respectivement, effectuées dans un électrolyte de 6 M KOH, à une vitesse de balayage qui varie de 5 à 100 mV/s et dans une plage de potentiel de 0-0.6 V (par rapport à Hg/HgO).

La forme de courbes CV de tous les échantillons révèle clairement que le mécanisme de stockage est différent de celui des supercondensateurs (supercapacitors) de type EDLC, qui est normalement de forme idéale rectangulaire, indiquant que la capacité résultante résulte à la fois du comportement EDLC (le carbone) en plus des réactions redox des matériaux électroactifs (CoFe_2O_4 et Fe_3O_4).

Les courbes CV de tous les échantillons présentent des paires de pics d'oxydoréduction typiques, indiquant que les caractéristiques capacitatives sont principalement contrôlées par des réactions faradiques à la surface de l'électrode avec le mécanisme de charge pseudocapacitif [66,67]. L'augmentation de la vitesse de balayage conduit à une augmentation de la surface sous les courbes CV ainsi que la densité de courant, indiquant que les réactions redox de nos échantillons sont effectivement rapides jusqu'à 100 mV s^{-1} [68].

En outre, avec l'augmentation de la vitesse de balayage, la différence de potentiel entre les pics anodiques et les pics cathodiques et la forme des cycles ne présentent pas beaucoup de changement et conservent un comportement pseudocapacitif typique. Ceci indique une bonne réversibilité et excellente performance électrochimique de nos matériaux électroactifs, ce qui est attribué à la cinétique des réactions redox faradiques interfaciales ainsi qu'au transport rapide d'électrons [69,70].

Pour les électrodes électroactifs à base de CoFe_2O_4 , le processus redox peut être expliqué par l'équation chimique suivante [53] :



Pour l'électrode électroactive CS2-18/180, les réactions redox au niveau de la surface, se font entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , indiquant la contribution de la pseudocapacité de Fe_3O_4 et Fe_2O_3 [68,71].

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

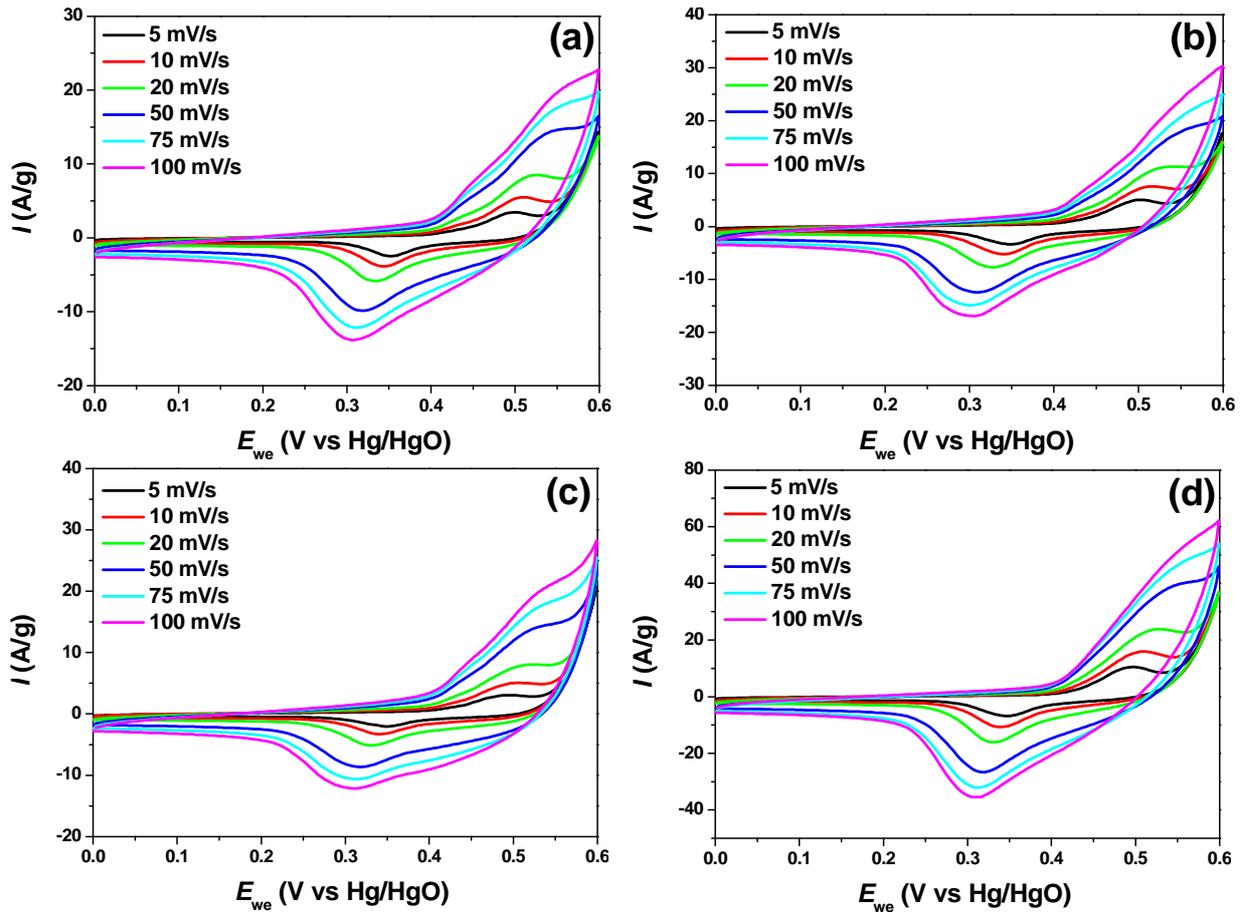


Figure III.42: Courbes CV pour les échantillons (a) CFCG-200°C-4h, (b) CFCA-200°C-4h, (c) CFCA-200°C-20h et (d) IFC-180°C-18h

La capacité spécifique (C_s) a été calculée à partir de cycles CV par l'utilisation de l'équation (III.3).

Le Tableau III.12 montre les valeurs C_s en fonction de la vitesse de balayage pour les échantillons CFCG-200°C-4h, CFCA-200°C-4h, CFCA-200°C-20h et CS2-18/180. On observe la diminution des valeurs de C_s avec l'augmentation de la vitesse de balayage, puisque à hautes vitesses de balayage, les ions de l'électrolyte ne peuvent pas arriver à l'intérieur des pores du matériau électroactif et ils accèdent seulement les régions externes [29]. Pour les trois matériaux électroactifs de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$, les valeurs de C_s sont dans le même ordre de grandeur.

L'électrode CS2-18/180 possède les plus grandes valeurs de C_s , à raison d'abord de sa petite masse électroactive (0.3 mg), et peut être à la petite taille de ses particules par rapport aux autres électrodes électroactifs (voire Tableau III.10).

Tableau III.12 : Valeurs de C_s en fonction de la vitesse de balayage

Echantillon	C_s (F/g)					
	5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	50 mV/s	75 mV/s	100 mV/s
CFCG-200°C-4h	409	235	146	85	69	59
CFCA-200°C-4h	503	290	181	105	84	75
CFCA-200°C-20h	488	292	174	97	78	67
IFC-180°C-18h	1033	616	387	226	179	153

III.4.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Afin d'évaluer les performances capacitives électrochimiques avec la résistance et la conductivité électrique de nos matériaux électroactifs, les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été réalisées dans un électrolyte 6M KOH et mesurées par rapport à la référence Hg/HgO avec une gamme de fréquence de 100 MHz à 10 kHz. Les résultats sont montrés dans la Figure III.43 (a) et (b). On peut dire que tous les Nyquists montrent un demi-cercle dans la haute région de fréquence avec un diamètre correspond à la résistance du transfert de charge (R_{ct}) de l'électrode (voire l'encart) et la ligne inclinée proche de 45° à la basse fréquence correspond à l'impédance de Warburg.

Par comparaison avec les autres matériaux électroactifs dans la Figure III.43 (a), l'électrode CFCA-200°C-20h montre une large pente de résistance initiale pour l'impédance de Warburg (angle plus petite que 45°), ce qui indique le transfert rapide des ions de l'électrolyte à l'intérieur de la structure du pore [72].

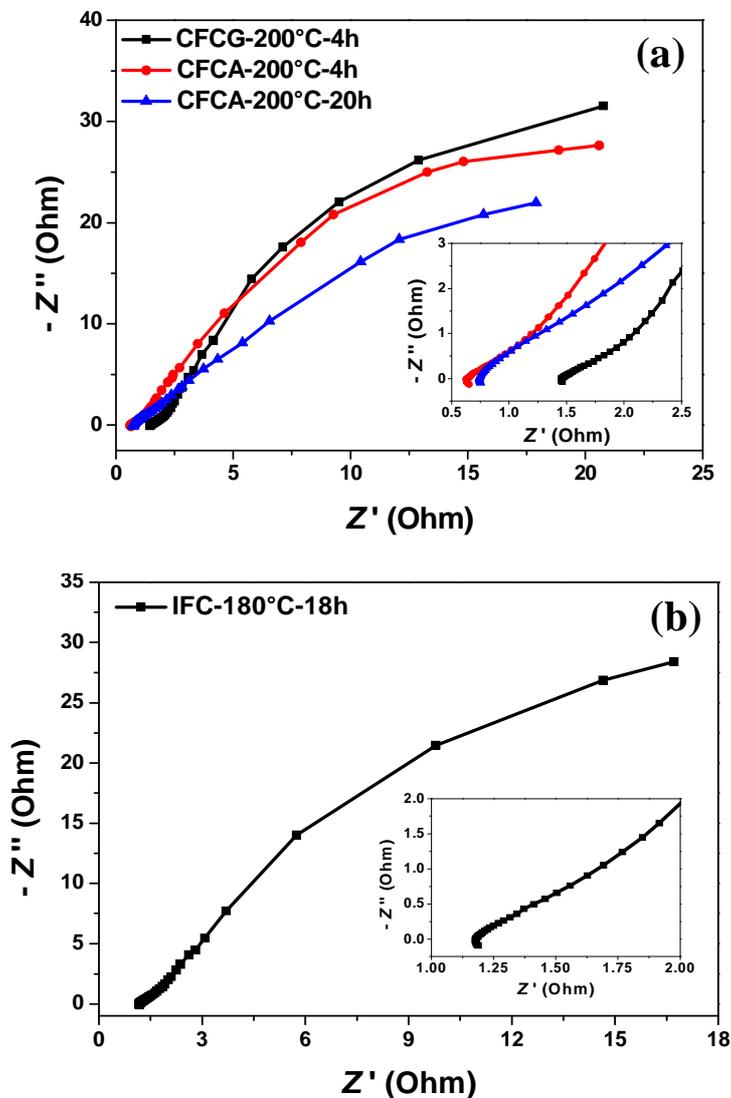


Figure III.43: Diagramme de Nyquist des échantillons : (a) CFCG-200°C-4h, CFCA-200°C-4h et CFCA-200°C-20h ; (b) IFC-180°C-18h ; avec l'élargissement EIS à haute région de fréquence (encart)

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

Les valeurs de la résistance de solution (R_s) et la résistance de transfert de charge (R_{ct}) ajustées par le logiciel ZSimDemo [73] sont regroupées dans le

Tableau III.13 ci-dessous. La différence dans R_s des électrodes peut être attribuée aux diverses conductivités des matériaux électroactifs ; mais généralement, les petites valeurs de $R_s \sim 1$, implique un meilleur comportement capacitif avec une basse résistance de diffusion [74] due à l'existence du carbone.

La valeur de R_{ct} pour l'électrode CFCA-200°C-4h est inférieure que les autres électrodes, ce qui indique le taux plus rapide de transfert de charges dans ce système [75].

Tableau III.13 : Les valeurs de R_s et R_{ct} pour les échantillons CFCG-200°C-4h, CFCA-200°C-4h, CFCA-200°C-20h et IFC-180°C-18h

R	CFCG-200°C-4h	CFCA-200°C-4h	CFCA-200°C-20h	IFC-180°C-18h
R_s (Ω)	1.46	0.65	0.75	1.19
R_{ct} (Ω)	1.70	0.96	1.25	1.46

Un exemple de simulation de Nyquist d'analyse EIS est effectué pour l'échantillon IFC-180°C-18h avec le programme Gamry Echem Analyst, version 6.25 ; les résultats sont représentés dans la Figure III.44, avec le circuit équivalent (dans l'encart). Le fit est très proche des points expérimentaux (bon fit), ce qui donne le plus proche modèle de circuit équivalent ; ainsi le circuit équivalent correspondant est utilisé pour modéliser le Nyquist. R_1 et R_3 représentent respectivement les résistances R_s et R_{ct} en Ohm ; R_2 est la résistance de la couche à l'interface du solide; C_1 et C_2 sont attribuées respectivement à la capacité de relaxation diélectrique et à la capacité de la double-couche ; W_1 est un élément de Warburg [76,77].

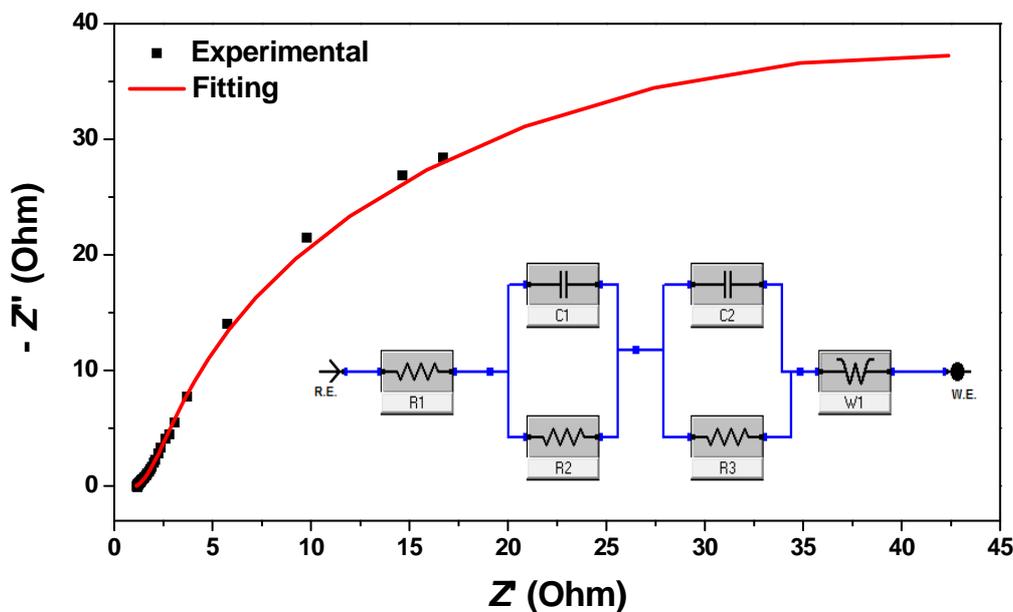


Figure III.44: Diagramme de Nyquist pour l'électrode IFC-180°C-18h et leur estimation par le circuit équivalent dans l'encart

III.4.3.3 Etude comparative

Afin d'évaluer les propriétés capacitives et pour faire une comparaison avant et après l'introduction du carbone sur les NPs de CoFe_2O_4 dans les mêmes conditions de travail : électrode de référence (Hg/HgO), électrolyte 6 MKOH, fenêtre de potentiel [0-0.6], et potentiostat Gamry600. Nous avons comparé les mesures CV et EIS des échantillons H-1M-18h et CFCA-200°C-4h.

La Figure III.45 représente les cycles voltammétries des échantillons H-1M-18h et CFCA-200°C-4h à 5 mV/. On peut voir que la surface intégrée ou d'une autre façon la capacité spécifique de l'électrode CFCA-200°C-4h est plus grande que celles de H-1M-18h. C'est probablement dû au fait que la coquille du carbone dans l'électrode CFCA-200°C-4h, maintient la transmission rapide des ions et des électrons d'électrolyte à travers l'électrode, qui utilise efficacement la pseudocapacité de CoFe_2O_4 et la capacité à double couche du carbone, dans le but d'améliorer les performances électrochimiques du matériau de l'électrode CoFe_2O_4 [78,79].

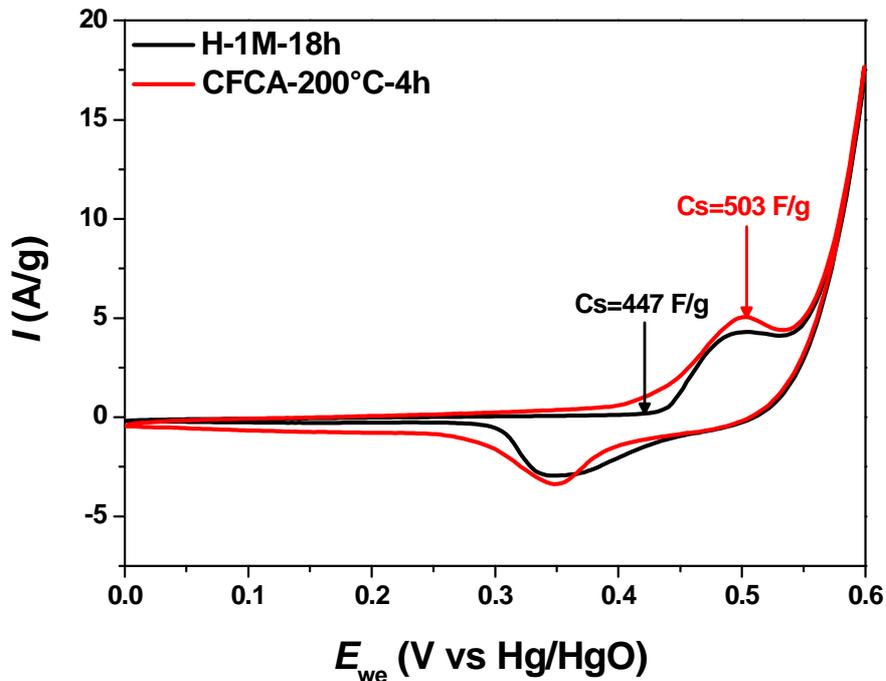


Figure III.45: Courbes CV avec les valeurs de C_s à 5 mV/s pour les électrodes H-1M-18h et CFCA-200°C-4h

La Figure III.46 montre les Nyquists de mesures EIS pour les électrodes électroactifs H-1M-18h et CFCA-200°C-4h, avec l'agrandissement de la région haute fréquence dans l'encart. La valeur de R_s pour l'électrode CFCA-200°C-4h est 0.65 Ω qui est plus petit que celle de H-1M-18h (0.68 Ω) ; indiquant la faible résistance de diffusion et la résistance de transfert charge entre l'électrolyte et le matériau actif dû à l'introduction de carbone [80].

Les valeurs de R_{ct} pour les électrodes H-1M-18h et CFCA-200°C-4h sont respectivement, 0.79 Ω et 0.96 Ω ; ce qui implique que l'amélioration de la conductivité électrique peut être attribuée au rôle indispensable du carbone servi comme coquille dans l'échantillon CFCA-

200°C-4h, qui peut offrir une plus haute interface de contact pour l'électrode et l'électrolyte [81].

En conséquence, avec les avantages de la structure mésoporeuse interne et la couche du carbone conducteur de l'échantillon CFCA-200°C-4h, cette dernière peut être utilisée comme un matériau d'électrode prometteuse de supercondensateurs pour fournir des propriétés remarquables de stockage et de conversion d'énergie de nouvelle génération.

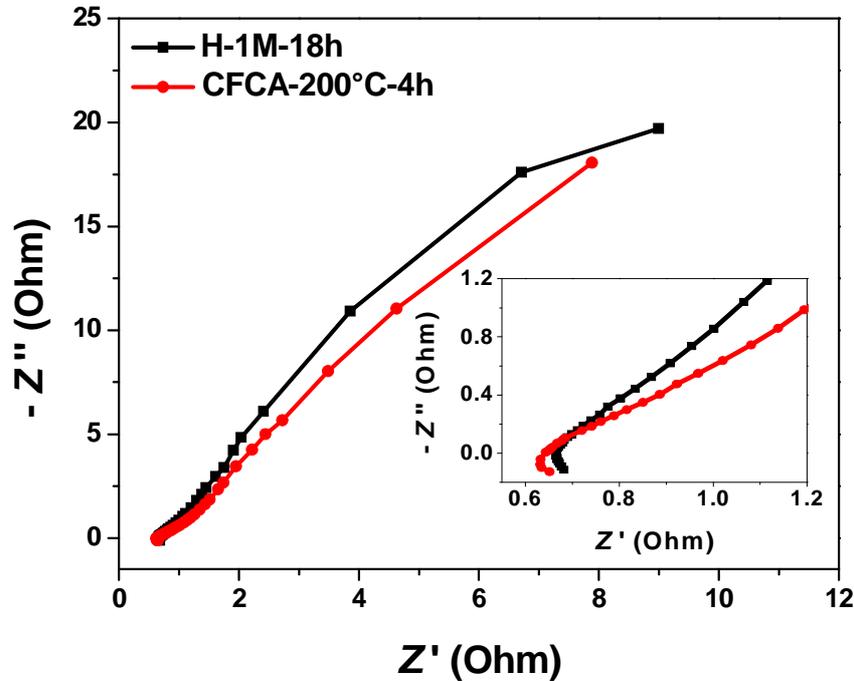


Figure III.46: Comparaison de Nyquists de mesures EIS des électrodes H-1M-18h et CFCA-200°C-4h

Dans ce chapitre, et dans un premier temps, nous avons élaboré successivement des NPs de CoFe_2O_4 par la méthode coprécipitation avec plusieurs types de précurseurs de départ (chlorures, nitrates, ...) et la méthode hydrothermale avec variétés de concentration de précurseurs et temps de synthèse. Les techniques de caractérisation révèlent la suite :

- les spectres : DRX, Raman et FTIR identifiés la formation de la structure cubique spinelle inverse de notre matériau (CoFe_2O_4).
- les images MEB et MET montrent l'existence de NPs agglomérés et de formes de nanoplatelets, respectivement.
- l'analyse BET prouve la présence de nanoparticules mésoporeuse avec des surfaces spécifiques considérables arrive à $80 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Les mesures magnétique M (H) révèlent des valeurs de M_s et H_c de 63.5 emu/g et 750 Oe , respectivement ; comparable avec de la littérature. Les mesures M (T) montrent un comportement superparamagnétique avec une température de blocage T_B au-delà de 300 K .

- Pour les mesures électrochimiques ; les courbes CV et EIS montrent un bon comportement faradique pseudosupercapacitif avec hautes valeurs des capacités spécifiques C_s arrivent à 315

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules simples et hybrides

F/g pour l'échantillon synthétisé par la méthode hydrothermale. Les courbes non-linéaires d'analyse de chronopotentiométrie confirment la nature faradique du matériau de l'électrode ; avec une $C_s = 429$ F/g et une efficacité coulombique de 98.8% après 6000 cycles à une densité de courant de 10 A/g pour l'échantillon de la méthode hydrothermale.

Dans une deuxième partie, nous avons réussi de produire de NPs hybrides de type cœur@coquille de CoFe_2O_4 @C avec les témoignages des analyses DRX (l'existence de structure cubique spinelle inverse de CoFe_2O_4 + carbone amorphe), EDX (avec pourcentage massique du carbone ~ 18 %) et ATG (carbone amorphe et peut graphitisé de pourcentage massique de ~ 18 %). Les images MEB et MET illustrent des particules de formes cœur@coquille quasi sphériques agglomérés avec des tailles nanométriques autour de 11 nm. L'analyse BET montre la nature mésoporeuse du matériau, avec une $\text{SSA}_{\text{BET}} = 16$ m²/g.

Nous avons aussi synthétisé à différentes conditions de temps et température, des NPs d'un mélange d'oxydes de fer (Fe_3O_4 , α - Fe_2O_3 et α -FOOH) entourés par une couche de carbone globalement amorphe. Ces résultats sont confirmés par les analyses DRX et Raman. Les tailles des NPs sont entre 14 et 31 nm. Les images MEB et MET ont révélé des nanostructures aggloméré de différentes formes : quasi sphériques, bâtonnets, plaques fines de terminaison pointue.

Les mesures électrochimiques (CV, EIS) pour les deux structures des matériaux nanohybrides montrent un comportement pseudosupercapacitif avec très bonnes valeurs des capacités spécifiques arrivant jusqu'à 1034 F/g ; ce qui montre le rôle de l'introduction du carbone pour améliorer les performances électrochimiques des matériaux pseudosupercapacitifs.

Références

- [1] A. Bayandori Moghaddam « Hybrid Nanocomposite Based on CoFe_2O_4 Magnetic Nanoparticles and Polyaniline » *J. Chem Chem Eng* (2010) 29:167-173.
- [2] Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, G. Zou « The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe_2O_4 nanoparticles » *Materials Letters* (2006) 60:3548-3552.
- [3] G. Allaedini, S. M. Tasirin, P. Aminayi « Magnetic properties of cobalt ferrite synthesized by hydrothermal method » *Int Nano Lett* (2015) 5:183-186.
- [4] L. Lutteroti, MAUD CPD Newsletter IUCr No 26 (2001).
- [5] S. D. Shenoy, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, *J. Magn Magn Mater* (2004) 269:217.
- [6] G. Hu, J. H. Choi, C. B. Eom, V. G. Harris, Y. Suzuki, *J. Phys Rev* (2000) 62:779.
- [7] T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. H. R. M. Mendonça, M. R. Nunes, F. M. Costa, *J. Solid State Sci* (2003) 5:383-392.
- [8] H. L. Trong, A. Barnabe, L. Presmanes, P. Tailhades, *J Solid State Sci* (2008) 10:550-556.
- [9] K. S. W. Sing et al. « Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity » *Pure Appl. Chem* (1985) 57:603-619.
- [10] I Zalite, G Heidemane, L Kuznetsova, M Maiorov « Hydrothermal Synthesis of Cobalt Ferrite Nanosized Powders » *Materials Science and Engineering* (2015) 77:012011.
- [11] Z. Jiao, X. Geng, M. Wu, Y. Jiang, B. Zhao, *J. Colloids Surf. A* (2008) 313:31.
- [12] M. Y. Nassar et M. Khatab « Cobalt ferrite nanoparticles via a template-free hydrothermal route as an efficient nano-adsorbent for potential textile dye removal » *RSC Adv* (2016) 6:79688-79705.
- [13] T. Yu, Z. X. Shen, Y. Shi, J. Ding, *J. Phys Condens Matter* (2002)14:613.
- [14] Z. W. Wang, R.T. Downs, V. Pischedda, R. Shetty, S. K. Saxena, C. S. Zha, Y. S. Zhao, *J. Phys Rev* (2003) 68:094101.
- [15] M. A. Ahmed, E. Ateia, L. M. Salah, A. A. ElGamal, *J. Mater Chem Phys* (2005) 92:310-321.
- [16] R. D. Waldron, *J. Phys Rev* (1955) 99:1727-1735.
- [17] E. Du Tremolet de Lacheisserie et al « Magnétisme I- Fondements » *EDP Sciences* (2000).
- [18] F. Bensebaa, F. Zavaliche, P. L'Ecuyer, R.W. Cochrane, T. Veres, *J. Colloid Interf Sci* (2004) 277:104.
- [19] S. C. Goh, C. H. Chia, S. Zakaria, M. Yusoff, C. Y. Haw, S. Ahmadi, N. M. Huang, H. N. Lim, *J Mater Chem Phys* (2010) 120:31-35.
- [20] K. S. Rao, G. S. V. R. K. Choudary, K. H. Rao, C. Sujathad, *Procedia Mater Sci* (2015) 10:19-27.
- [21] P. Poddar, J. Gass, D. J. Rebar, S. Srinath, H. Srikanth, S. A. Morrison, E. E. Carpenter, *J. Magn Magn Mater* (2006) 307:227-231.
- [22] D. Peddis, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, *J. Chem Eur* (2009) 15:7822-7829.
- [23] M. Li, Y. Mao, H. Yang, W. Li, C. Wang, P. Liu, Y. Tong, *New J. Chem* (2013) 37:3116-3120.
- [24] C. Liu, A.J. Rondinone, Z. J. Zhang, *J. Pure Appl Chem* (2000) 72:37.

- [25] A. G. Kolhatkar, A. C. Jamison, D. Litvinov, R. C. Willson, T. R. Lee, *Int. J. Mol. Sci.* (2013) 14:15977-16009.
- [26] P. He, K. Yang, W. Wang, F. Dong, L. Du, Y. Deng, *J. Electrochem.* (2013) 49(4):359-364.
- [27] P. Xiong, H. Huang, X. Wang, *J. Power Sources* (2014) 245:937-946.
- [28] A. Bello, K. Makgopa, M. Fabiane, D. Dodoo-Ahrin, K. I. Ozoemena, N. Manyala, *J. Mater. Sci.* (2013) 48:6707-6712.
- [29] E. Umeshbabu, G. Rajeshkhanna, G. R. Rao, *Int. J. Hydrogen Energy* (2014) 39:15627-15638.
- [30] L. Z. Fan, J. Maier « High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors » *Electrochemistry Communications* (2006) 8:937-940.
- [31] K. R. Prasad, N. Miura « Electrochemical synthesis and characterization of nanostructured tin oxide for electrochemical redox supercapacitors » *Electrochemistry Communications* (2004) 6:849.
- [32] C. Wan, L. Yuan, H. Shen « Effects of Electrode Mass-loading on the Electrochemical Properties of Porous MnO₂ for Electrochemical Supercapacitor » *Int. J. Electrochem. Sci.* (2014) 9:4024-4038.
- [33] A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, F. Béguin, *Electrochem. Commun.* (2015) 60:21-25.
- [34] A. Bello, O. O. Fashedemi, M. Fabiane, J. N. Lekitima, K. I. Ozoemena, N. Manyala, *Electrochimica Acta* (2013) 114:48-53.
- [13] V. S. Kumbhar, A. D. Jagadale, N. M. Shinde, C. D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.* (2012) 259:39-43.
- [15] Y. X. Zhang, X. D. Hao, Z. P. Diao, J. Li, Y. M. Guan, *J. Materials Letters* (2014) 123:229-234.
- [50] P. He, K. Yang, W. Wang, F. Dong, L. Du, Y. Deng, *J. Electrochem.* (2013) 49(4):359-364.
- [51] P. Xiong, H. Huang, X. Wang, *J. Power Sources* (2014) 245:937-946.
- [35] A. Shanmugavani, D. Kalpana, R. KalaiSelvan, *J. Materials Research Bulletin* (2015) 71:13-141.
- [36] P. He, K. Yang, W. Wang, F. Dong, L. Du, and Y. Deng, *Russian Journal of electrochemistry* (2013) 49:359.
- [37] L. Wang, H. Ji, S. Wang, L. Kong, X. Jiang, G. Yang, *J. Nanoscale* (2013) 5:3793.
- [38] D. P. Shaik, P. Rosaiah, O. M. Hussain, *J. Advances in Chemistry* (2015) 12(1):3919-3933.
- [39] K. Karthikeyan, D. Kalpana, N. G. Renganathan, *J. Ionics* (2009) 15:107-110.
- [40] K. V. Sankar, D. Kalpana, R. K. Selvan, *J. Appl. Electrochem.* (2012) 42:463-470.
- [41] N. Padmanathan, S. Selladurai, *J. Ionics* (2014) 20:479-487.
- [42] A. Bruke, *J. Power Sources* (2000) 91:37.
- [43] C. Portet, M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, Y. Gogotsi, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* (2009) 11:4943-4945.
- [44] W. D. Fu et al « beta-Ni(OH)₂ nanosheets grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials with improved rate capability and cycle performance » *Mater. Lett.* (2014) 134:107-110.

- [45] M. L. Huang, C. D. Gu, X. Ge, X. L. Wang, J. P. Tu « NiO nanoflakes grown on porous graphene frameworks as advanced electrochemical pseudocapacitor materials » J. Power Sources (2014) 259:98-105.
- [46] X. Ren, J. Shi, L. Tong, Q. Li, H. Yang « Magnetic and luminescence properties of the porous $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Y_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocomposite with higher coercivity » J. Nanopart Res (2013) 15:1738.
- [47] G. Y. Mao, W. J. Yang, F. X. Bu, D. M. Jiang, Z. J. Zhao, Q. H. Zhang, Q. C. Fang and Ji. S. Jiang « One-step hydrothermal synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ nanoparticles with great performance in biomedicine » J. Mater Chem B (2014) 2:4481-4488.
- [48] C. Turquat, C. Leroux, A. Gloter, V. Serin and G. Nihoul, International Journal of Inorganic Materials (2001) 3:1025.
- [49] J. Zheng, Z. Q. Liu, X. S. Zhao, M. Liu, X. Liu, W. Chu « One-step solvothermal synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ core-shell nanoparticles with tunable sizes » Nanotechnology (2012) 23:165601 (8p).
- [50] A. Reyhani, A. Nozad Golikanda, S. Z. Mortazavi, L. Irannejada, A. Z. Moshfegh « The effects of multi-walled carbon nanotubes graphitization treated with different atmospheres and electrolyte temperatures on electrochemical hydrogen storage » Electrochimica Acta (2010) 55:4700-4705.
- [51] N. D. Kim, H. J. Yun, I. Nam, I. K. Song, J. Yi, Curr. Appl. Phys (2012) 12:1139-1143.
- [52] Y. Fu, J. M. Song, Y. Q. Zhu, C. B. Cao, J. Power Sources (2014) 262:344-348.
- [53] Y. Zhao, Y. Xu, J. Zeng, B. Kong, X. Geng, D. Li, X. Gao, K. Liang, L. Xu, J. Lian, S. Huang, J. Qiu, Y. Huang, H. Li « Low-crystalline mesoporous $\text{CoFe}_2\text{O}_4/C$ composite with oxygen vacancies for high energy density asymmetric supercapacitors » RSC Adv (2017) 7:55513.
- [54] S. M. Yuan, J. X. Li, L. T. Yang, L. W. Su, L. Liu and Z. Zhou, ACS Appl Mater Interfaces (2011) 3:705-709.
- [55] Y. Zhu, Y. J. Bai, F. D. Han, Y. X. Qi, N. Lun, B. Yao, J. X. Zhang, Mater Lett (2011) 65:3157-3159.
- [56] E. K. Athanassiou, R. N. Grass, W. J. Stark « Large-scale production of carbon-coated copper nanoparticles for sensor applications » Nanotechnology (2006) 17:1668-73.
- [57] R. J. Nemanich, S. A. Solin « First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite » Phys Rev B (1979) 20(2):392-401.
- [58] F. Tuinstra, J. L. Koenig, J. Chem Phys (1970) 53:1126-30.
- [59] B. O. Boskovic, V. Stolojan, R. U. A. Khan, S. Haq, S. R. P. Silva, Nature Mater (2002) 1:165-8.
- [60] X. M. Sun, Y. D. Li « Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles » Angew (2004).
- [61] F. Tuinstra, J.L. Koenig « Raman spectrum of graphite » J. Chem Phys (1970) 53(3):1126.
- [62] Y.Z. Piao, H.S. Kim, Y.E. Sung, T. Hyeon, Chem Commun (2010) 46:118-120.
- [63] <http://ruff.info/chem=Fe,O/display=default/R110013>, Itabira, Minas Gerais, Brazil
- [64] <http://ruff.info/chem=Fe,O,H/display=default/R050142>, Park County, Colorado, USA (2006).

- [65] Y. h. Wan, X. q. Shi, H. Xia, J. Xie « Synthesis and characterization of carbon-coated Fe₃O₄ nanoflakes as anode material for lithium-ion batteries » *Materials Research Bulletin* (2013) 48:4791–4796.
- [66] S. J. Peng, L. L. Li, Y. X. Hu, M. Srinivasan, F. Y. Cheng, J. Chen, S. Ramakrishna, *ACS Nano* (2015) 9:1945-1954.
- [67] B. Saravanakumar, K. K. Purushothaman, G. Muralidharan, *ACS Appl Mater Interfaces* (2012) 4:4484-4490.
- [68] H. Sayahi, M. A. Kiani, S. H. Kazemi « Ultrasonic-assisted synthesis of magnetite/carbon nanocomposite for electrochemical supercapacitor » *J. Solid State Electrochem* (2014) 18:535-543.
- [69] J. J. Li, M. C. Liu, L. B. Kong, D. Wang, Y. M. Hu, W. Han, L. Kang « Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni₃(PO₄)₂@GO and Fe₂O₃@GO electrodes with high specific capacitance and high energy density » *RSC Adv* (2015) 5:41721-41728.
- [70] J. H. Kim, K. Zhu, Y. Yan, C. L. Perkins, A. J. Frank, *Nano Lett* (2010) 10:4099-4104.
- [71] G. Nie, X. Lu, M. Chi, Y. Zhu, Z. Yang, N. Song, C. Wang « Hierarchical α -Fe₂O₃@MnO₂ core-shell nanotubes as electrode materials for high-performance supercapacitors » *Electrochim Acta* (2017) 231:36-43.
- [72] H. Lee, S. Hoon Park, S. J. Kim, Y. K. Park, K. H. An, B. J. Kim, S. C. Jung « Liquid Phase Plasma Synthesis of Iron Oxide/Carbon Composite as Dielectric Material for Capacitor » *J. Nanomaterials* (2014) 6.
- [73] B. Veum « ZSimDemo 3.20d » Echem Software, Ann Arbor, Michigan, USA (1999-2004).
- [74] C. Long, M. T. Zheng, Y. Xiao, B. F. Lei, H. W. Dong, H. R. Zhang, H. Hu and Y. L. Liu, *ACS Appl Mater Interfaces* (2015) 7:24419-24429.
- [75] M. A. Mousa, M. Khairy, M. Shehab « Nanostructured ferrite/graphene/polyaniline using for supercapacitor to enhance the capacitive behavior » *J. Solid State Electrochem* (2016).
- [76] S. Liu, J. Xie, C. Fang, G. Cao, T. Zhu, X. Zhao « Self-assembly of a CoFe₂O₄/graphene sandwich by a controllable and general route: towards a high-performance anode for Li-ion batteries » *J. Mater Chem* (2012) 22:19738.
- [77] C. G. Han, N. Sheng, C. Zhu, T. Akiyama « Cotton-assisted combustion synthesis of Fe₃O₄/C composites as excellent anode materials for lithium-ion batteries » *Materials Today Energy* (2017) 5:187-195.
- [78] X. Zhu, Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, R. S. Ruoff « Nanostructured Reduced Graphene Oxide/Fe₂O₃ Composite as a High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries » *ACS Nano* (2011) 5:3333-3338.
- [79] Z. Fan, J. Yan, L. Zhi, Q. Zhang, T. Wei, J. Feng, M. Zhang, W. Qian, F. Wei « A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors » *Adv Mater* (2010) 22:3723-3728.
- [80] M. Yu, J. Chen, J. Liu, S. Li, Y. Ma, J. Zhang, J. An « Mesoporous NiCo₂O₄ nanoneedles grown on 3D graphene-nickel foam for supercapacitor and methanol electro-oxidation » *Electrochimica Acta* (2014).
- [81] L. Li, H. Bi, S. Gai, F. He, P. Gao, Y. Dai, X. Zhang, D. Yang, M. Zhang, P. Yang « Uniformly dispersed ZnFe₂O₄ nanoparticles on nitrogen modified graphene for high performance supercapacitor as Electrode » *Nature* (2017).



Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion générale et perspectives

« L'avenir n'est jamais que du présent à mettre en ordre. Tu n'as pas à le prévoir, mais à le permettre. »

A. de Saint-Exupéry

L'objectif de ce travail était d'élaborer et d'étudier les propriétés physico-chimiques, magnétiques et électrochimiques de nanoparticules magnétiques à base de ferrite de cobalt, et, de structures hybrides ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$) pour applications aux supercondensateurs.

Dans une première partie, des NPs de ferrite de cobalt de structure spinelle ont été élaborées par deux méthodes chimiques simples « hydrothermale et Coprécipitation » en milieu alcalin sans aucune étape de calcination ; avec l'étude de l'influence de plusieurs paramètres de synthèse (précurseurs, concentrations, temps et températures). La deuxième partie a été consacrée à obtenir ces NPs entourées par des couches en carbone, c.à.d. des nanohybrides de type cœur@coquille.

Pour la première partie de notre travail, nous avons pu observer l'effet des précurseurs de départ avec un meilleur résultat pour les précurseurs à base de nitrates, ainsi que l'importance de l'effet du surfactant ; ceci pour la méthode Coprécipitation. Pour la méthode hydrothermale, nous avons montré qu'il n'y a aucun effet apparent avec la variation des concentrations choisies des précurseurs, ainsi que pour des temps d'hydrothermale de 1 et 18 heures. Les analyses DRX, Raman, et FTIR ont montrées l'obtention de la phase cubique spinelle inverse de CoFe_2O_4 . Les images MEB et MET illustrent l'existence de nanoparticules de forme carré (nanoplatelets) avec un grand taux d'agglomération. Les tailles de nanoparticules varient entre 11 et 27 nm. L'analyse BET a révélé la présence de NPs mésoporeuses avec différentes valeurs de surface spécifique atteignant une grande valeur de $83 \text{ m}^2/\text{g}$. Les mesures magnétiques ont montrées un comportement typique de particules superparamagnétique avec M_s , M_r et H_c de valeurs 63.5 emu/g, 46.7 emu/g, and 750 Oe, respectivement, comparables avec celles données dans la littérature. Enfin, les performances électrochimiques des NPs obtenues dans une cellule de trois électrodes avec un électrolyte de 6 M KOH ont révélé de très bonnes valeurs de capacité spécifique (C_s) atteignant 429 F/g, avec une excellente efficacité colombienne de 98 % après 6000 cycles.

Dans la deuxième partie, nous avons réussi à produire des NPs magnétiques hybrides de structure core@shell de formule $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ avec deux différentes sources de carbone (glucose et amidon). Les analyses DRX, EDX et ATG/ATD ont montré l'existence de nanoparticules de CoFe_2O_4 de tailles variant entre 11 et 13 nm avec une coquille de carbone amorphe avec un pourcentage de 18 wt.%. Les images MEB et TEM confirment la structure cœur@coquille des nanoparticules quasi sphériques trop agglomérées. L'analyse BET a montré la nature mésoporeuse des produits avec une valeur de surface spécifique de $16 \text{ m}^2/\text{g}$. En outre, nous avons pu produire une autre structure cœur@coquille d'un mélange d'oxydes de fer (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-FeOOH}$) entourés par une couche de carbone globalement amorphe à différentes conditions de temps et température. Ces résultats sont confirmés par les analyses DRX et Raman. Les tailles des nanoparticules sont comprises entre 14 et 31 nm. Les images MEB et MET ont révélé des nanostructures de différentes formes : quasi sphériques, bâtonnets, plaques fines de terminaison pointue. Les mesures électrochimiques montrent des

Conclusion générale et perspectives

capacités spécifiques avec de très bonnes valeurs arrivant jusqu'à 1034 F/g ; ce qui montre le rôle de l'introduction du carbone pour améliorer les performances électrochimiques des matériaux pseudosupercapacitifs et les rend ainsi de très bons candidats pour l'application en tant que matériaux constituant les électrodes dans les supercondensateurs.

Avec ces résultats originaux obtenus dans le cadre de notre travail, nous avons entamé avec succès la conception qui sera suivie par la réalisation d'un prototype de pile/supercapteur (cellule à 2 électrodes) pour le stockage d'énergie en associant à cette électrode, qui représente la cathode avec une porosité spécifique, l'anode à base de carbone nanostructurés (CNTs, AC, Graphene,..) ou combinés avec des matériaux oxydes nanostructurés (TiO, TiCo, NiO, Si, Pt,..). De plus, nous envisageons dans cette conception d'étudier un électrolyte à l'état solide pour remplacer les électrolytes usuels au vu de leurs désavantages.

Par conséquent, la combinaison des performances de ces nanomatériaux s'avère donc très prometteuse, particulièrement celles de type cœur@coquille : MNPs@C et MNPs@NPs-organiques qui ont fait leur preuve dans les applications en médecine.

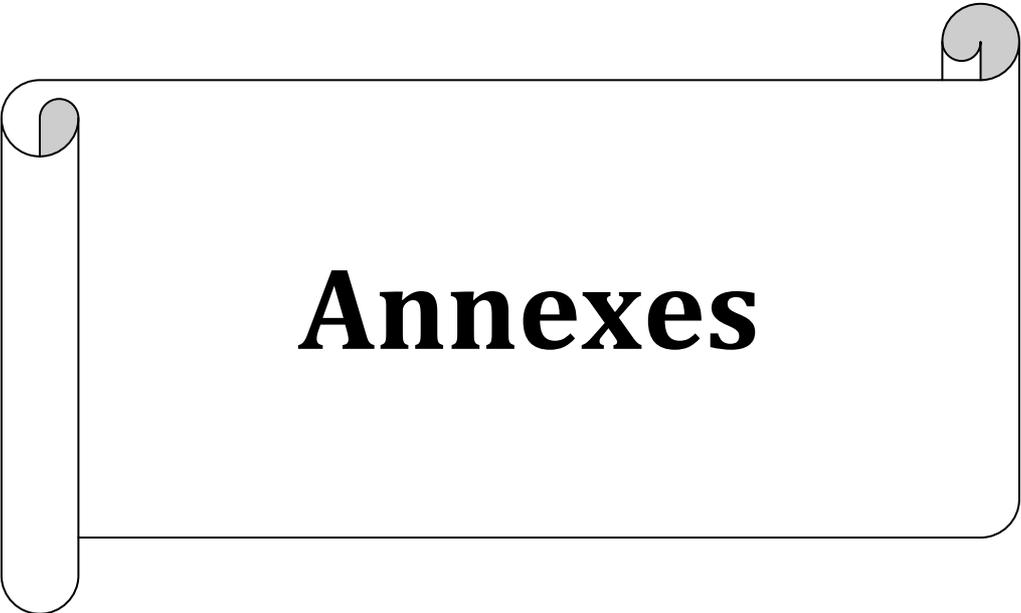
Des études sur les propriétés d'encapsulation de NPs organiques sont envisagées afin d'ouvrir des perspectives sur différentes applications. En effet, un travail pourrait être effectué sur la morphologie de ces nanomatériaux, avec des essais sur des cellules physiologiques, pour le traitement des maladies par des nanoparticules hybrides guidées par des nanorobots (avec pile) se déplaçant à l'intérieur de l'organisme (nécessitant un logiciel).

En ce qui concerne la poursuite de ce travail (nanomatériaux hybrides, nanocomposites de types core@shell : ...@biopolymères,@biocompatibles, etc.) d'autres mesures sont en perspectives afin de déterminer l'effet de certains paramètres (toxicité, durée de vie, dégradation, fiabilité, etc.) sur ces structures.

De plus, nous allons compléter les mesures de chronopotentiométrie avec les cycles de stabilité pour des électrodes à base de nanohybrides de core@shell. Ainsi que terminer les mesures avec la cellule à 2 électrodes (pile) avec les valeurs réelles de Cs.

Nous projetons également d'étudier les types et formes de la porosité des électrodes, cette étude sera complétée par un calcul de simulation.

Finalement, la réussite de ce travail de thèse a permis d'un point de vue recherche académique de valoriser les travaux et projets inscrits/réalisés au laboratoire LEREC (Université de Annaba) sur le stockage d'énergie (supercondensateurs), la détection (biocapteurs), le traitement des eaux et le traitement des maladies.



Annexes

Annexe 1 : Isothermes d'adsorption/désorption

Les solides, qu'ils soient cohérents ou sous forme de poudre compactée présentent des espaces libres appelés pores. Ceux-ci peuvent être isolés (porosité fermée ou porosité intragranulaire) ou connectés entre eux et/ou avec l'extérieur sous forme d'un réseau de capillaires (porosité ouverte ou porosité intergranulaire). Les informations nécessaires pour caractériser la porosité d'un échantillon sont la porosité totale ($P_t = P_o + P_f$), la forme géométrique des pores, le rayon moyen et la distribution des dimensions des pores.

Les pores peuvent être en plusieurs formes (Figure 1) : tubes réguliers ou étranglés, fissures à bords parallèles ou se terminant en coin, sphériques ou quasi sphériques et en formes borgnes ou ouverts aux deux extrémités avec des entrées larges ou étroites ... etc.

Pour cette raison, les descriptions quantitatives de structures poreuses sont basées sur des modèles des isothermes d'adsorption et désorption :

Le pore est soit totalement rempli de liquide, soit totalement vide (c'est-à-dire rempli de vapeur ou gaz avec sa surface recouverte de couches adsorbées) ; cela explique une situation d'équilibre qui peut être obtenue au cours de l'adsorption (remplissage du pore) ou au cours de la désorption (vidange du pore).

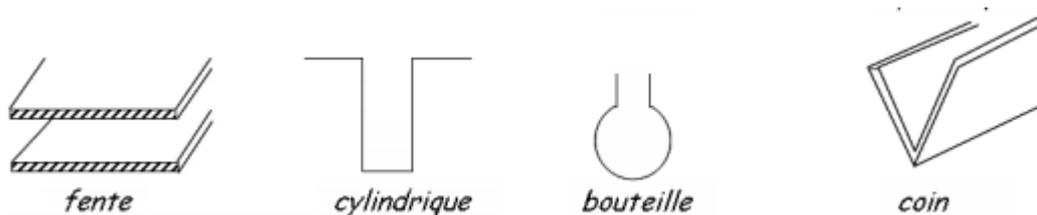


Figure 1 : Quelques formes de pores

Les principales propriétés (grandeurs) texturales dans les pores sont :

- La porosité (sans unité ou en pourcentage): proportion de vide dans un solide.
- La surface spécifique, (en m^2/g) : étendue de la surface interne et externe accessible à un adsorbat rapportée à un gramme de solide.
- volume poreux, (en cm^3/g) : volume de pores accessibles à un adsorbat rapporté à un gramme de solide.
- La répartition poreuse ou distribution en taille de pores ($cm^3/g.nm$) : répartition du volume poreux en fonction du diamètre ou du rayon des pores.

Afin de caractériser ces grandeurs, l'isotherme d'adsorption de l'azote (le gaz le plus utilisé) est usuellement usagée pour des domaines poreux de tailles nanométriques. Elle est basée sur le phénomène physique d'adsorption qui a lieu lorsque les molécules d'une phase gazeuse (adsorbat, ici l'azote) viennent se fixer à la surface d'un solide (adsorbant : ici NPs de $CoFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4@C$) par des interactions faibles de type van der Waals.

Expérimentalement, à une température fixée, le volume de gaz adsorbé (ou la quantité adsorbée) est représenté en fonction du rapport P/P_0 (appelé pression relative) où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'azote. En augmentant la pression relative jusqu'à saturation

Annexes

($P/P_0 \approx 1$) on décrit l'isotherme d'adsorption. Lorsque la pression diminue, on obtient l'isotherme de désorption.

L'allure de ces isothermes mesurées à la température de liquéfaction de l'adsorbat (77 K pour l'azote) est caractéristique de la texture du matériau. Les différents types d'isothermes d'adsorption et de désorption avec les modèles de cycles d'hystérésis, selon la classification de IUPAC [1] (en anglais : **I**nternational **U**nion of **P**ure and **A**pplyed **C**hemistry) sont décrites dans la suite (voir Figure 2).

- Type I : caractéristique des solides non poreux ou ayant des pores très petits (micropores saturés pour de faibles valeurs de P/P_0) dans lesquels les molécules de gaz ne peuvent pas pénétrer.
- Type II : caractéristique d'une adsorption multimoléculaire (épaississement progressif de la couche adsorbée des solides) ; donc le milieu est non poreux ou macroporeux.
- Type III : le milieu est de même type que pour les isothermes de type II, mais les interactions entre le milieu poreux et le gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- Type IV : caractéristique des solides mésoporeux ; aux basses pressions, l'isotherme est identique à celle de type II, après un palier de saturation se développe aux valeurs élevées de P/P_0 dans lequel se produit une condensation capillaire. Il s'agit d'une transition de phase au cours de laquelle l'azote présent dans le pore se condense brutalement. Le phénomène n'est pas réversible, on observe donc une boucle d'hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.
- Type V : Le milieu est du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions entre le milieu poreux et le gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- Type VI : Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

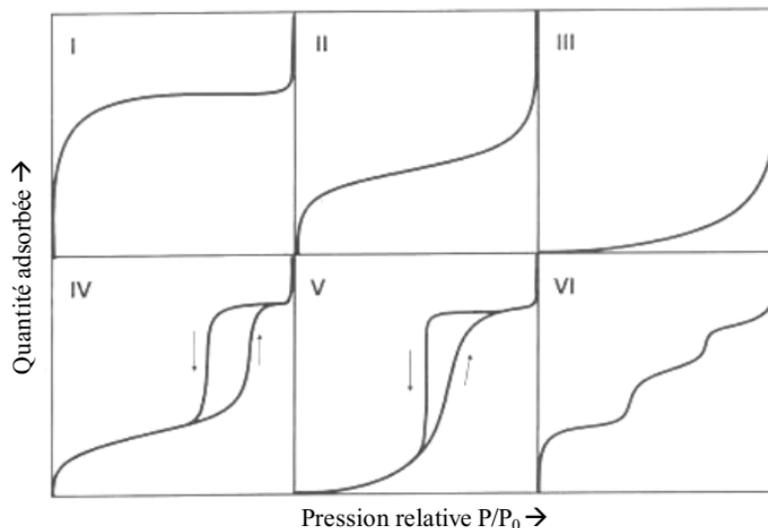


Figure 2 : Différents types d'isothermes de sorption selon la classification de l'IUPAC

Annexe 2 : Processus électrochimiques

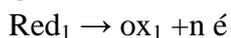
1. Réactions électrochimiques

L'électrochimie est la science qui étudie tous les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu chimique électrolytique est en interaction avec un circuit électrique. L'étude des réactions électrochimiques fait appel à des connaissances dans des domaines très variés : thermodynamique, cinétique, phénomène de transfert, électricité, hydrodynamique.

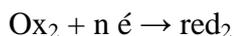
Un système électrochimique est un système physique hétérogène formé de l'association de conducteur électronique souvent appelé électrode, et de conducteur ionique appelé électrolyte ou mixtes. Ce conducteur ionique est une solution aqueuse contenant des ions, dite solution électrolytique (acides, bases et sels). Il peut être fort ou faible.

Dans toutes les cellules électrochimiques, il y a réduction à l'une des électrodes et oxydation à l'autre. Par convention, l'électrode qui sera le siège de l'oxydation est toujours appelée anode et l'électrode où se produira la réduction est toujours appelée cathode. Les réactions se font comme suit :

Pole négatif : anode ↔ oxydation



Pole positif : cathode ↔ réduction

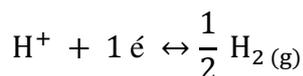


Pour étudier les propriétés d'oxydo-réduction, on utilise dans une cellule électrochimique une troisième électrode dite de référence dont le potentiel est fixe pendant la mesure. L'électrode est formée d'un équilibre entre des éléments chimiques sous différents états de la matière (métal, sel, gaz, solution aqueuse). Pour que le potentiel soit fixé, les composés doivent être saturants ainsi les concentrations sont constantes (à température constante) et le potentiel défini par l'équation de Nernst reste constant. On note toutefois que le potentiel d'une électrode de référence varie avec la température, car celle-ci intervient dans le pouvoir de solubilité des ions au sein de l'électrode et déplace l'équilibre chimique.

Le choix de l'électrode de référence est imposé par le milieu d'étude. Les problèmes rencontrés lors de leur utilisation sont nombreux : tensions de jonction, impédances d'électrode importantes, pollution du milieu dans lequel est introduite l'électrode par son liquide de remplissage ou l'inverse. Le choix judicieux d'une électrode de référence pour une étude expérimentale déterminée ou le contrôle d'un procédé industriel n'est pas toujours évident.

L'électrode de référence utilisée pour définir les potentiels standards d'oxydo-réduction est l'électrode standard à hydrogène ou ESH. Cependant, l'ESH n'est qu'une référence idéale, c'est-à-dire impossible à mettre en œuvre en pratique. On réalise donc généralement une électrode normale à hydrogène ou ENH pour l'étalonnage des autres électrodes de référence en considérant généralement comme négligeables les différences entre l'ENH et l'ESH. Une électrode à hydrogène ENH ou ESH est une électrode de platine plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique. La demi-réaction redox s'écrit :

Annexes



La formule de Nernst qui donne le potentiel de ce type d'électrode est :

$$E = E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 + 0.06 \log \frac{[\text{H}^+]}{P_{\text{H}_2}}$$

Par convention internationale, nous considérons que le potentiel standard $E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0$ est nul à toute température ($[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L}$ et $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$).

Les conditions de définition de l'ENH ne peuvent toutefois pas être satisfaites simultanément dans des conditions expérimentales réelles et l'ENH n'est pas réalisable en pratique. Pour cela, les électrochimistes préfèrent le plus souvent utiliser des électrodes de référence plus aisées dites secondaires. Par exemple, on note les électrodes de référence que nous avons utilisées dans nos mesures électrochimiques : l'électrode d'argent/argent-chlorure (Ag/AgCl) et l'électrode de type métal-oxyde (Hg/HgO).

❖ **Électrode Ag/AgCl**

L'électrode de référence Ag/AgCl est la plus utilisée actuellement. Elle est construite à partir d'un fil d'argent dont une partie est recouverte de chlorure d'argent finement divisé (réduit).

L'équation de la réaction s'écrit : $\text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cl}^-$ [2]

Cette réaction est caractérisée par la cinétique rapide de l'électrode, signifiant qu'un suffisamment haut courant pourrait passer à travers l'électrode avec efficacité de 100% de la réaction redox.

Le chlorure d'argent est assez insoluble dans l'eau (~ 0.2 mg/100 mL) [3], mais il est légèrement plus soluble dans les solutions de chlorure concentrées en raison de la formation de l'ion complexe $[\text{AgCl}_2]^-$.

Bien que le potentiel d'électrode dépende réellement de la concentration en ions d'argent, ceci est limité par la faible solubilité d'AgCl, donc le potentiel réel est efficacement contrôlé seulement par la concentration de chlorure.

Les électrodes Ag/AgCl peuvent être utilisées jusqu'à 100 °C (selon les matériaux utilisés pour fabriquer l'électrode), et leur potentiel varie avec la température et le type d'électrolyte, par exemple à 25 °C, le potentiel (E vs ENH) d'Ag/AgCl prend les valeurs : 0.205 V pour un électrolyte de 3.5 M KCl [4] et 0.209 V pour un électrolyte de 3 M NaCl [5].

Les électrodes Ag/AgCl sont souvent utilisées à long terme avec des solutions légèrement basiques (à pH de 7 à 10) ; Mais à des solutions très basiques ou très alcalines, par exemple 1mol/L de NaOH ou plus, surtout à des températures élevées, ces électrodes de référence auront des durées de vie limitées, pour cela il faut envisager un autre type d'électrode de référence.

❖ **Electrode Hg/HgO**

L'électrode de référence d'Hg/HgO est la plus stable dans les milieux basiques. L'oxyde mercurique est peu soluble dans l'eau (~ 5.3 mg/100 ml) [6] et dans les solutions alcalines. Par

contre, cette électrode ne peut être utilisée en milieu acide en raison de la forte solubilité de l'hydroxyde de mercure dans ce milieu.

L'équation relevant de la réaction est: $\text{HgO}_{(s)} + 2e^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hg}_{(liq)} + 2\text{OH}^-$ [7]

Cette équation suggère que le potentiel dépend de la concentration des ions d'hydroxyde utilisés dans la solution électrolytique. Il est habituel de faire correspondre la concentration d'hydroxyde de la solution de remplissage à celle de l'échantillon pour minimiser le potentiel de jonction.

Le potentiel d'équilibre d'électrode Hg/HgO à 25°C est de 0.140 V/ENH dans un électrolyte de 1 M NaOH [8] et de 0.098 V/ENH pour électrolyte de 20 % KOH [9].

2. Interface électrochimique et son équivalent électrique

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel de pulsation $2\pi f$, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert qui est un nombre complexe, noté $Z(2\pi f)$.

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(2\pi f)$ sont couramment utilisées :

- Représentation dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert $\ln [Z(2\pi f)]$ ainsi que la phase ϕ en fonction du logarithme de la fréquence $\ln(f)$.
- Représentation dans le plan de Nyquist, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire ($-Z''$) en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert (Z'). L'interprétation de ce type de diagramme permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode.

Seule la représentation dans le plan de Nyquist a été étudiée dans notre thèse. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

3. Interprétation des diagrammes de Nyquist

Il existe plusieurs cas qui interviennent dans la forme de Nyquist et dans les éléments constituant leurs circuits équivalents, parmi lesquels nous avons interprétés les modèles les plus connus :

❖ Transfert de charge

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_C peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système, tel que : $I = I_F + I_C$

Annexes

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et peut être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (Figure 3).

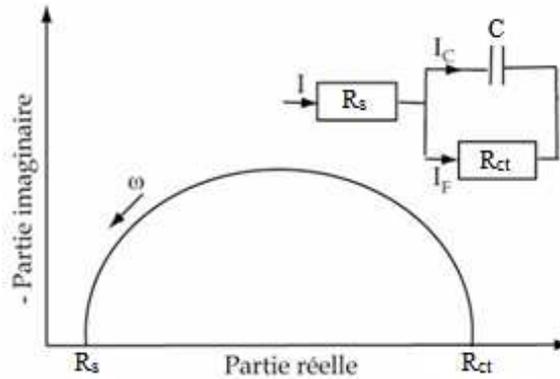


Figure 3 : Diagramme de Nyquist dans le cas d'un processus de transfert de charge avec le circuit électrique équivalent [10]

Dans le circuit de Randles, R_s correspond à la résistance de solution (ou de l'électrolyte R_e) de conductivité finie. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C). La résistance de transfert de charges R_{ct} est, quant à elle, traversée par le courant faradique.

❖ Diffusion de la matière électroactive

Lorsque la réaction de transfert de charge est couplée au transport de matière vers l'électrode ou l'électrolyte ; où on peut négliger la contribution de la migration et la convection au transport ; l'impédance dans le plan de Nyquist est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge pour les hautes fréquences, et, par une impédance diffusionnelle figurée par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences, appelée l'impédance de Warburg (W). Celle-ci traduit le fait que le transport de matière participe à la cinétique. L'origine du déphasage propre à cette impédance est lié au fait que l'application de la tension alternative entraîne une modulation alternative des espèces électroactives présentes à l'interface, par rapport à leurs valeurs stationnaires. Le schéma électrique de l'impédance totale est représenté dans la Figure 4.

Annexes

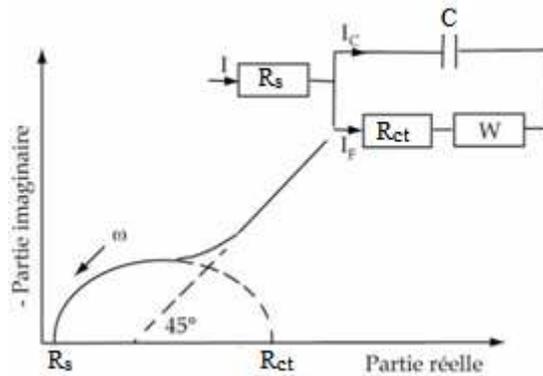


Figure 4 : Diagramme de Nyquist dans le cas où la diffusion de la matière électroactive avec le circuit électrique équivalent [10]

❖ Electrode poreuse

Dans une couche poreuse formée à l'interface métal/électrolyte, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de 22.5° avec l'axe des abscisses (Figure 5).

L'impédance de Warburg (W) est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée Z_D . Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers cette couche.

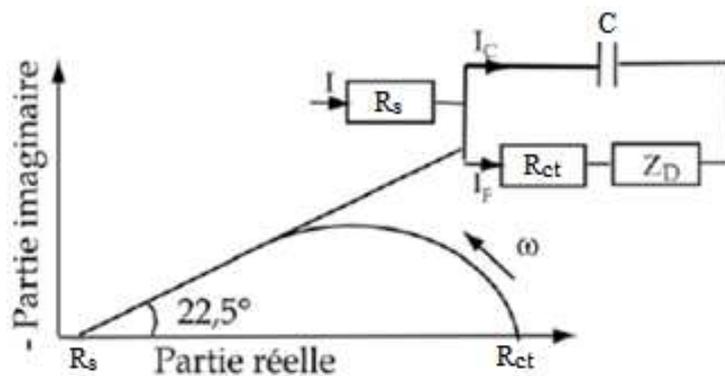


Figure 5 : Diagramme de Nyquist d'une électrode poreuse avec le circuit électrique équivalent [10]

Références

- [1] K. S. W. Sing et al. « Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity » Pure Appl. Chem (1985) 57:603-619.
- [2] <http://en.wikipedia.org/wiki/Half-cell>.
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Silver-chloride>.
- [4] D. T. Sawyer, A. J. Sobkowiak, J. Roberts, Jr., J. Wiley, N. Y. Sons, Electrochemistry for Chemists, Second Edition" (1995).
- [5] http://www.bioanalytical.com/products/ec/faqele.html#Ref_Type.
- [6] [http://en.wikipedia.org/wiki/Mercury\(II\)-oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Mercury(II)-oxide).
- [7] <http://en.wikipedia.org/wiki/Half-cell>.
- [8] L. Meites, M. G. Hill "Handbook of Analytical Chemistry" (1963).
- [9] <http://www.koslow.com/reference-electrodes/5088/>.
- [10] M. Bouaoud « Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable » Thèse de l'Université Ferhat ABBAS-Sétif 1-Algérie (2014).