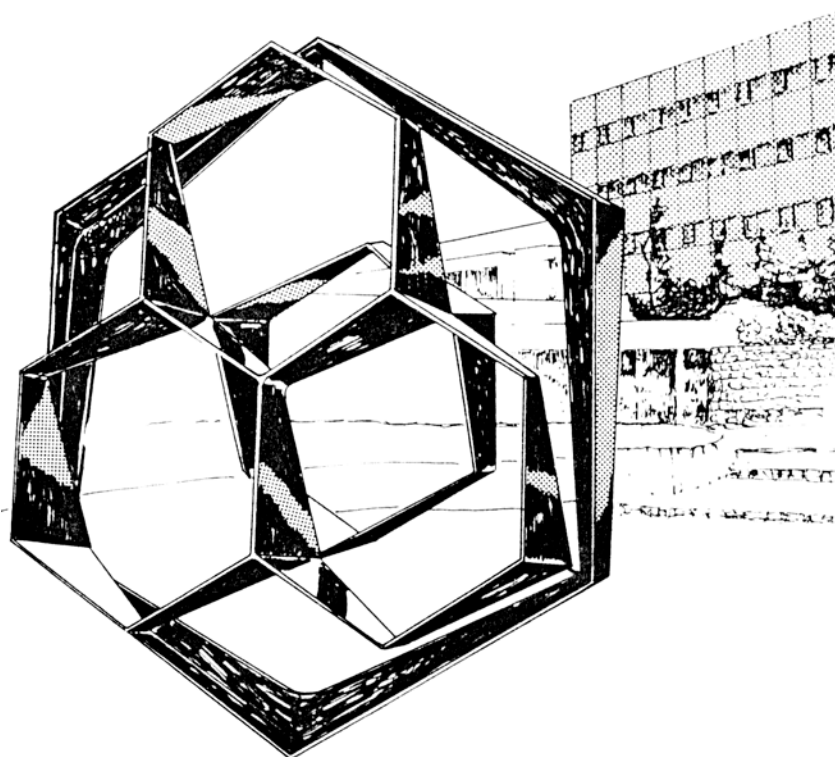


UNIVERSITE DE LIEGE
Faculté des Sciences



Chimie des Matériaux Inorganiques -
Laboratoire de Chimie Inorganique Structurale (CMI - LCIS)
Professeurs R. CLOOTS et B. Vertruyen

Films minces mesoporeux
d'oxydes mixtes de vanadium et de niobium
comme électrode positive pour accumulateurs au lithium



Dissertation présentée par
Natacha KRINS

pour l'obtention du grade de
Docteur en Sciences
Année Académique 2009-2010

Chapitre 1 : Contexte de la recherche

Le chapitre initial de cette thèse se décompose en trois parties. La première délimite le contexte économique et écologique dans lequel s'inscrit le développement de matériaux de cathode pour les accumulateurs au lithium. La deuxième nous permet de faire connaissance avec ce type d'accumulateur et en définit le principe, les performances et les composants. Enfin, la révolution essentielle visée par la recherche dans ce domaine est présentée dans la troisième partie. La quatrième partie annonce l'objectif de ce travail, le détail de l'organisation du manuscrit est exposé dans la cinquième et dernière partie de ce premier chapitre.

1.1 Le contexte économique et écologique

Aujourd'hui, la question de la nécessité de développer des énergies renouvelables exemptes de tout dégagement de CO₂ s'est muée en un fait indiscutable. Dans cet environnement, le soleil et le vent s'imposent comme d'incontournables sources d'énergie verte. Elles sont dès à présent efficacement converties en énergie électrique grâce à des technologies déjà très abouties comme les panneaux solaires photovoltaïques et les éoliennes. Toutefois, la disponibilité intermittente de ces sources d'énergie exige la mise au point de systèmes de stockage efficaces, pour satisfaire aux exigences imposées tant par les dispositifs de conversion en amont que par les applications recherchées en aval [1, 2, 3, 4]. Ils doivent donc non seulement être capables de stocker rapidement une grande quantité d'énergie électrique mais aussi de pouvoir restituer celle-ci avec les caractéristiques exigées par les applications visées. Il est en outre impératif que ces dispositifs aux performances multiples répondent aux conditions économiques imposées par le marché et satisfassent aux critères écologiques dictés par notre conscience citoyenne.

A l'inventaire de ces dispositifs de stockage, on répertorie principalement (figure 1.1) : les condensateurs, les condensateurs électrochimiques ou supercondensateurs et les batteries proprement dites. Les performances de ces dispositifs sont très variées. Les **condensateurs** ne stockent qu'une faible quantité d'énergie qu'ils sont toutefois en mesure de restituer en quelques secondes à peine, on parle dans ce cas de dispositifs *puissants*. Les **batteries**, au contraire, peuvent emmagasiner de plus grandes quantités d'énergie mais celles-ci ne sont

Chapitre 1 : Contexte de la recherche

délivrées qu'en un laps de temps plus long, de l'ordre de plusieurs heures. Il s'agit alors de dispositifs à *haute énergie* mais de *faible puissance*.

Ces notions d'*énergie* et de *puissance* sont définies plus loin dans ce chapitre. A l'heure actuelle, tous ces moyens sont limités, soit en termes de puissance, soit en termes d'énergie. A ce jour, il n'existe pas de système universel capable de fournir l'alimentation d'une application qui exige de disposer à la fois d'une grande quantité d'énergie en un temps très court comme, par exemple, un véhicule tout électrique. Dans le même ordre d'idées, le stockage de l'énergie verte, en provenance d'éoliennes ou de capteurs photovoltaïques, exige le développement de dispositifs qui permettront d'emmagasiner rapidement de grandes quantités d'énergie.

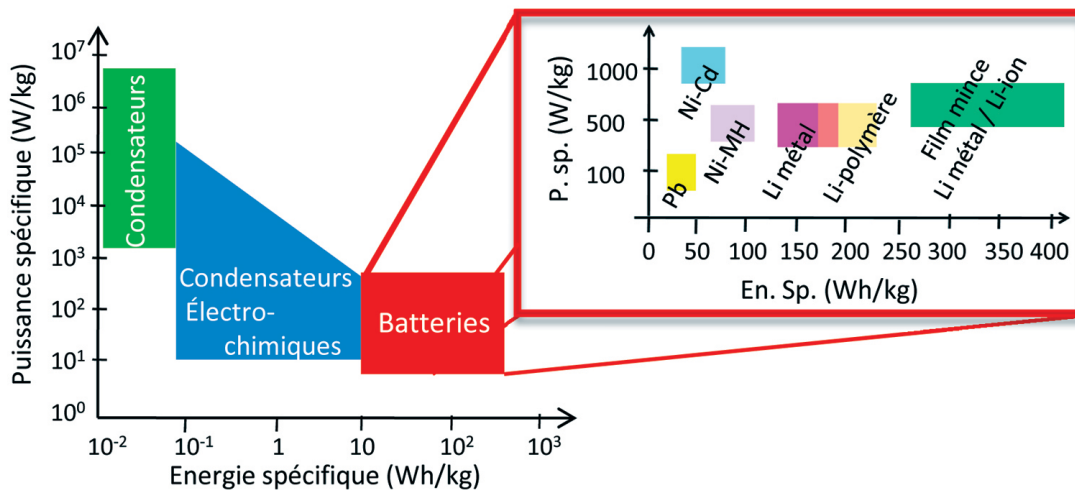


Figure 1.1. Graphe comparant la puissance spécifique (W/kg) (= quantité d'énergie disponible par unité de temps et par unité de masse de matériau actif) et l'énergie spécifique (Wh/kg) (= quantité totale d'énergie disponible par unité de masse de matériau actif) de différents dispositifs de stockage :

condensateurs, condensateur électrochimique et batteries.

Ce graphe est inspiré des références [1, 4, 5].

(En zoom) Distinction entre les principaux types de batteries : au Pb, Ni-Cd, Ni-hydrure métallique (Ni-MH) et batteries au lithium. Parmi les batteries au lithium sont citées : celles dont l'électrode négative est soit du Li⁰ (elles sont désignées par Li métal), soit un matériau d'intercalation (Li-ion) ; celles dont l'électrolyte est un matériau polymère conducteur des ions lithium (Li-polymère) par opposition aux électrolytes liquides classiques ; celles dont les différents composants (cathode, anode et électrolyte) sont présents sous forme de films minces de quelques microns d'épaisseurs (Film mince).

En vue de répondre avec succès à ces besoins, nos méthodes de stockage doivent être révolutionnées. Depuis une dizaine d'années, les chercheurs ont montré que, pour ce faire, il était indispensable de repenser fondamentalement la conception même des matériaux d'électrodes de ces dispositifs. Seule cette voie permettra d'accéder à une augmentation significative des performances, à la fois des supercondensateurs mais surtout des batteries et en particulier des accumulateurs au lithium. Ces derniers présentent en effet les meilleures propriétés d'énergie spécifique en comparaison à la génération des batteries au Pb, Ni-Cd ou encore Ni-MH, comme celles montrées par le zoom de la figure 1.1.

1.2 L'accumulateur au lithium

1.2.1 Principe

Un accumulateur est un dispositif qui permet de stocker de l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique. Par le biais de réactions d'oxydoréduction, l'énergie stockée chimiquement peut être transformée en énergie électrique en vue d'être utilisée dans des applications multiples. La cellule d'un accumulateur au lithium est présentée à la figure 1.2.

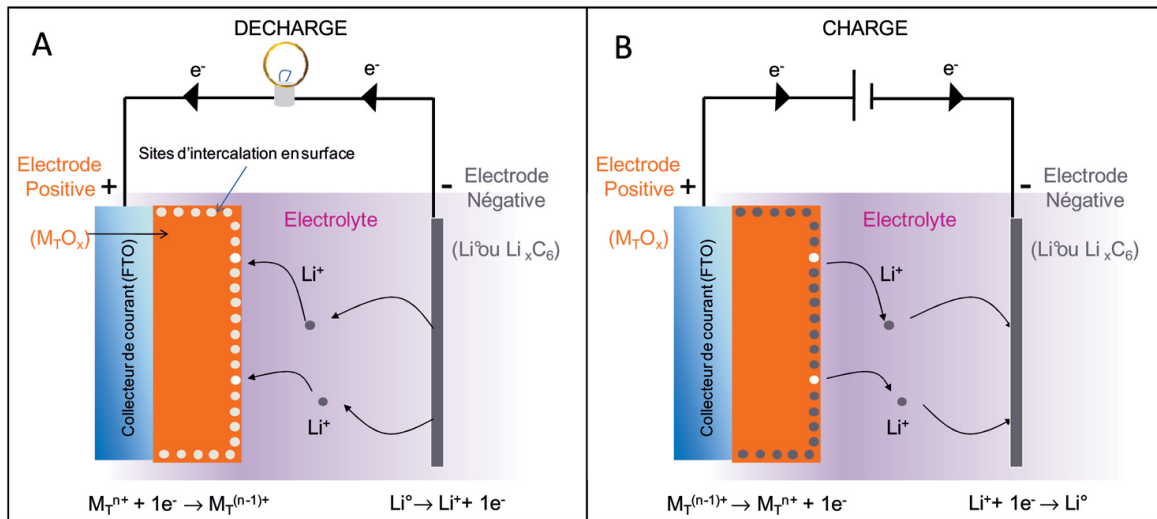


Figure 1.2. Représentation schématique d'un accumulateur au lithium en cours de décharge (A) et de charge (B).

Un accumulateur au lithium est essentiellement constitué de trois éléments : deux électrodes, une positive et une négative et un électrolyte. En mode décharge (figure 1.2.A), l'accumulateur fonctionne comme une batterie. L'électrode positive est appelée *cathode* et l'électrode négative *anode*. Strictement parlant, pendant la charge (figure 1.2.B), l'électrode positive devient l'anode et l'électrode négative la cathode. Toutefois, dans le domaine des accumulateurs au lithium, il a été convenu de conserver le terme de cathode pour appeler l'électrode positive et celui d'anode pour désigner l'électrode négative sans tenir compte du mode, charge ou décharge, de l'accumulateur.

L'électrode positive ou cathode est généralement constituée d'un matériau qui présente un caractère fortement oxydant, capable d'insérer des ions lithium au sein de sa structure et

qui présente un caractère conducteur mixte ionique et électronique. Les oxydes de métaux de transition LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 sont les matériaux d'intercalation qui ont été les plus investigués ces dix dernières années. Un collecteur de courant permet de répartir la charge de façon homogène aux différents grains juxtaposés du matériau de cathode.

L'électrode négative ou anode fait intervenir un matériau conducteur des électrons et des ions lithium qui doit présenter un caractère réducteur fort. Lorsque le lithium métallique est utilisé comme anode, les accumulateurs sont désignés par l'appellation « Li-métal ». Un autre composé d'intercalation d'ions lithium, tel que le $\text{C}_{\text{graphite}}$ peut également être utilisé dans le cas des accumulateurs dits lithium-ion ou « Li-ion ».

Les électrodes sont séparées par un matériau électrolyte qui autorise uniquement le transfert d'ions lithium entre elles. C'est donc un isolant électronique.

Cette section décrit ci-après le principe général d'un accumulateur au lithium et rappelle les paramètres permettant d'en définir les performances qui servent de critères pour motiver le choix des différents candidats d'électrodes et d'électrolytes.

Comme mentionné plus haut, en cours de décharge (figure 1.2.A), l'accumulateur fonctionne comme une batterie et restitue son énergie. A l'électrode négative, le lithium métallique s'oxyde en libérant un électron et un ion lithium. Comme il existe une différence de potentiel entre les deux électrodes, Li^+ a tendance à migrer vers l'électrode positive via l'électrolyte tandis que e^- rejoint l'électrode positive par le circuit extérieur. A l'électrode positive, l'ion lithium est inséré au sein du matériau d'intercalation. Pour assurer l'électro neutralité au sein du matériau d'électrode, le métal de transition de l'oxyde qui constitue la cathode est réduit.

En cours de charge (figure 1.2.B), l'accumulateur est alimenté par une source d'énergie extérieure et les réactions électrochimiques inverses peuvent se produire. A l'électrode positive, l'extraction d'ions lithium s'accompagne de l'oxydation du métal de transition, tandis qu'à l'électrode négative, l'ion lithium se réduit en lithium métallique.

L'accumulateur peut donc être alternativement déchargé puis rechargé. On parle ainsi de cycles « charge-décharge ».

Le développement de cette technologie fondée sur la chimie du lithium repose sur les propriétés très particulières de ce métal en ce qui concerne l'électropositivité et la densité. En effet, le Li° présente un caractère très réducteur avec un potentiel standard de -3.04 V vs ENH (Electrode Normale à Hydrogène), ce qui donne accès à de grandes différences de potentiel entre l'électrode positive et l'électrode négative.

De plus, comme ce métal est le plus léger (masse molaire = 6.94 g/mol et masse volumique = 0.53 g/cm³), il présente des avantages indéniables en matière d'applications portables.

1.2.2 Performances

Les performances d'un accumulateur au lithium se mesurent par la quantité d'énergie qu'il est capable de délivrer, par sa vitesse de restitution et par la durée pendant laquelle il est apte à remplir cette tâche de délivrer une énergie substantielle. L'énergie, la puissance et la tenue au cyclage sont les trois paramètres importants qui permettent de juger des qualités d'un tel accumulateur. Chacun de ces paramètres peut être exprimé par plusieurs grandeurs que l'on retrouve dans la littérature sous diverses formes en fonction du contexte et de l'intention des auteurs.

1.2.2.1 L'énergie

La quantité d'énergie qui pourra être délivrée dépend de deux grandeurs distinctes : la quantité d'ions lithium insérables et la différence de potentiel aux bornes de l'accumulateur. Ces grandeurs sont présentées ci-dessous et ensuite réunies dans l'expression de l'énergie (équation 1.2).

La **quantité d'ions lithium** qui, au cours de la décharge, peuvent être insérés au sein du matériau d'intercalation de l'électrode positive définit la *capacité* de l'accumulateur.

Elle est directement liée à la quantité de charges Q (équation 1.1) qui traverse le circuit pendant un temps t (1 Li^+ inséré correspond au déplacement de 1 e^- dans le circuit extérieur (figure 1.2)).

$$Q \text{ (Ah)} = I \cdot t \quad \text{(Equation 1.1)}$$

où I représente l'intensité de courant mesurée

Lorsque cette quantité de charges est exprimée par unité de masse de matériau d'intercalation actif, on parle de *capacité spécifique* (Ah/kg ou mAh/g). Si la grandeur est reportée par rapport au volume, il est question de *densité de charge* (Ah/l).

Une autre façon d'exprimer la quantité d'ions lithium insérés est d'indiquer, dans la formule du composé de cathode, le nombre de moles d'ions lithium par mole de composé de

cathode. Pour le composé V_2O_5 , par exemple, si x ions Li^+ peuvent être insérés, on le notera $Li_xV_2O_5$.

La **différence de potentiel (U)** aux bornes de l'accumulateur est généralement mesurée lorsque le circuit est ouvert ($OCV=Open\ Circuit\ Voltage$). Cette valeur est maximale car elle ne prend pas en compte la chute ohmique causée par la résistance interne de la batterie. Lorsque l'anode est en lithium métallique, la différence de potentiel peut être assimilée au potentiel de la cathode exprimé en fonction du potentiel du couple Li^+/Li° . Par exemple, pour une cathode de V_2O_5 , le potentiel de 3.6 V vs Li^+/Li° est égal à la différence de potentiel aux bornes de l'accumulateur $V_2O_5 // Li^\circ$.

L'*énergie* peut être exprimée par le produit de la différence de potentiel et de la quantité de charges définie respectivement ci-dessus, suivant l'équation 1.2 :

$$Energie\ (Wh) = U.I.t \quad (Equation\ 1.2)$$

Lorsque l'expression de l'énergie est normalisée par la masse de matériau actif, on parle d'*énergie spécifique* (Wh/kg). Lorsque cette dernière est exprimée par unité de volume, elle porte le nom de *densité d'énergie* (Wh/l).

1.2.2.2 La puissance

La *puissance* (W) d'un accumulateur (équation 1.3) peut être quantifiée en évaluant l'énergie libérée par seconde par un accumulateur au lithium.

$$Puissance\ (W) = U.I \quad (Equation\ 1.3)$$

Lorsque la puissance est normalisée par la masse de matériau actif, on parle de *puissance spécifique* (W/kg). Lorsqu'elle est exprimée par unité de volume, elle porte le nom de *densité de puissance* (W/l).

Il est possible de matérialiser cette notion de puissance en étudiant la valeur de la capacité du matériau pour une vitesse de décharge élevée. Si la capacité d'un accumulateur au lithium dépend fortement de la vitesse avec laquelle celui-ci peut être déchargé (ou rechargé), c'est parce que la cinétique lente de la diffusion des ions lithium au sein des matériaux d'électrodes est limitante. Plus la vitesse de cyclage augmente, plus la capacité

diminue. Un accumulateur capable de conserver, pour des grandes vitesses de décharge, une capacité proche de celle qu'il possède à basse vitesse est donc qualifié de puissant ou, en anglais, d'accumulateur à « *high rate capability* ».

Dans les expériences chronopotentiométriques dites de « charge-décharge », la vitesse de décharge est renseignée sous l'appellation (C/x) où x représente, suivant les auteurs, soit la durée (en h) nécessaire pour insérer une mole d'ions lithium par mole de composé constitutif de la cathode [6], soit la durée nécessaire pour décharger « complètement » le matériau en référence à sa capacité théorique [7, 5].

1.2.2.3 La tenue au cyclage

La tenue au cyclage d'un accumulateur au lithium représente sa capacité à conserver une capacité spécifique constante après environ 1000 cycles. Elle dépend principalement de la réversibilité des réactions électrochimiques aux électrodes, autrement dit de la capacité de la structure des matériaux hôtes à résister aux cycles répétés d'insertion-désinsertion des ions lithium au sein ou hors de leur structure, respectivement. Cette durée de vie dépend également de la vitesse d'autodécharge, c'est-à-dire le temps que met l'accumulateur pour se décharger complètement sans que ces bornes soient reliées.

Les performances d'un accumulateur sont proportionnelles à celles des matériaux d'électrodes qui le constituent. Il est donc indispensable d'en optimiser les propriétés. Nous détaillerons les différents matériaux d'électrodes dans la prochaine section.

1.2.3 Inventaire des composants

Le début des recherches sur les batteries au lithium secondaire remonte aux années 1960-1970 suite à la première crise de l'énergie. L'intérêt s'est ensuite constamment accru à cause, entre-autres, des besoins toujours plus nombreux créés par les nouvelles technologies portables. En 1991, Sony Corporation a commercialisé la première batterie au lithium. Elle était constituée de $\text{LiCoO}_2 // \text{C}$ et présentait un OCV de 3.6 V pour une énergie spécifique de 120-150 Ah/kg, soit trois fois celle d'un accumulateur Ni-MH. Jusqu'à récemment, les avancées dans ce domaine avaient principalement pour but de diminuer la toxicité et le coût de production et à augmenter la sécurité des batteries. On visait également à améliorer la tenue au cyclage et à augmenter tangiblement la capacité spécifique en investiguant de nouveaux matériaux de cathode et d'anode, voire d'électrolyte. Ces recherches ont placé les batteries au lithium au centre des intérêts pour toutes les applications portables (informatique, téléphonie, outillage,...) [4].

1.2.3.1 Cathode

Les matériaux classiques étudiés comme candidats de cathode sont des matériaux d'intercalation qui présentent soit une structure en couche (par ex. LiCoO_2 , LiNiO_2 , V_2O_5), soit des sites disponibles formant des canaux capables d'accueillir des ions lithium (par ex. LiMn_2O_4 , LiFePO_4).

LiCoO_2 a été le premier matériau de cathode commercialisé. Aujourd'hui encore, avec un potentiel à circuit ouvert (OCV) de 3.7 V, une capacité de 127 mAh/g et une bonne tenue au cyclage, il demeure un matériau d'intercalation compétitif. Toutefois, la recherche de solutions plus écologiques et moins coûteuses a conduit les chercheurs à considérer des matériaux comme le LiNiO_2 , qui présente un OCV de 3.45 V, mais dont malheureusement la structure en couche du composé délithié s'écroule au cours de la charge, ce qui ruine sa capacité initialement élevée et sa bonne tenue au cyclage. Une substitution partielle du cobalt par le nickel a permis d'accroître la capacité réversible à 180 mAh/g. D'autres substitutions par des cations di-, tri- ou tétra-valents, tels que l'aluminium, le gallium, le magnésium ou le titane ont encore permis de gagner quelques mAh/g.

Une cathode « verte » par excellence a été découverte dans le matériau LiMn_2O_4 . Le manganèse est naturellement abondant. Il est respectueux de l'environnement et a un comportement sûr en cours de cyclage. Le potentiel électrochimique de LiMn_2O_4 est très élevé : 4 V. Mais ce composé présente de très mauvaises caractéristiques de tenue au cyclage liées à l'existence de transitions structurales irréversibles.

Plus récemment, la structure phospho-olivine de LiFePO_4 , ou de ses variantes avec d'autres métaux de transition (LiVPO_4, \dots), a particulièrement retenu l'attention des scientifiques. Proposé pour la première fois par Goodenough et son équipe en 1997 [8, 9], LiFePO_4 constitue, par bien des aspects, un matériau d'intercalation des plus prometteurs pour les batteries au lithium de nouvelle génération. Il a une capacité théorique réversible appréciable de 170 mAh/g. Il présente un plateau de potentiel, associé au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, modéré (3.4 V) et est donc compatible avec la plupart des électrolytes. Sa structure est très stable thermiquement et en cours de cyclage grâce à l'existence de ponts covalents $\text{P}^{5+}-\text{O}$. Ce composé est bon marché et respectueux de l'environnement car c'est un minéral naturellement abondant. Il est déjà utilisé dans des batteries commerciales mais ne peut pas, en tant que matériau massif, être utilisé dans des applications qui nécessitent de hautes puissances car il n'offre qu'une conductivité ionique et électronique très faible [10].

Les composés à base de vanadium ont également suscité de l'intérêt car ce métal présente trois états d'oxydation stables et accessibles V^{5+} , V^{4+} et V^{3+} . Cet élément est bon

Chapitre 1 : Contexte de la recherche

marché car il est aisément extrait de minéraux existants. De nombreux oxydes de vanadium ont déjà été étudiés. V_2O_5 semble présenter, avec une énergie spécifique de 900 Wh/kg dont 100 cycles à plus de 500 Wh/kg, la capacité spécifique la plus élevée de 442 mAh/g [4].

De tels matériaux de cathode peuvent être synthétisés sous forme de poudres ou de films. Dans le premier cas, l'intégration au sein d'un accumulateur de type bouton, dont une illustration est présentée à la figure 1.3 ci-après, demande de compacter la poudre avec un agent liant, comme du polytétrafluoréthylène (PTFE), afin d'assurer une bonne cohésion et une connectivité satisfaisante entre les grains.

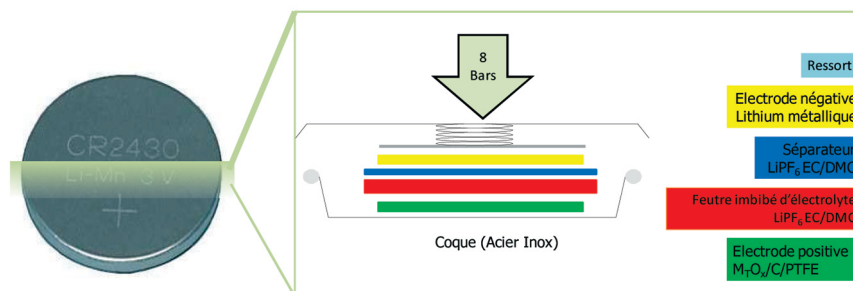


Figure 1.3. Photographie d'une pile bouton (à gauche).

Section schématique de la pile avec le détail des constituants (à droite)

PTFE= polytétrafluoréthylène,

EC= carbonate d'éthylène,

DMC = carbonate de diméthyle.

Généralement, on ajoute aussi une poudre d'un matériau purement conducteur électronique (typiquement du noir de carbone) afin d'assurer une bonne conductivité électronique. Cette étape de fabrication d'un composite cathodique est absente lorsque le matériau de cathode est produit sous forme de films minces. Les batteries au lithium composées de films minces de quelques microns d'épaisseur sont très compétitives car elles présentent, entre autres, une haute densité énergétique et peuvent en fonction du substrat offrir une architecture flexible [4, 11, 9]. Elles sont actuellement utilisées dans des applications électroniques telles que les caméras vidéos, les ordinateurs ou les téléphones portables, mais visent des applications plus ambitieuses comme les véhicules électriques.

1.2.3.2 Anode

En ce qui concerne l'anode, le lithium métallique a rapidement dû être remplacé dans les accumulateurs commerciaux car il conduisait à la formation de dendrites de lithium qui engendraient des courts-circuits avec un risque d'explosion de la batterie. Depuis les années 80, la technologie « *rocking chair* » des batteries Li-ion supplante le concept de la batterie Li métal en utilisant comme anode un autre matériau d'intercalation qui présente un bas potentiel électrochimique. Parmi ceux-ci, on retrouve des métaux capables de stocker le lithium en formant des alliages de type Li_xM (tels que Al, Sn et Si). Ils présentent une capacité spécifique très importante (exemple : $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ qui correspond à 4200 mAh/g par rapport à 3600 mAh/g pour Li°) et une conductivité ionique élevée mais ils souffrent d'un stress important induit par les modifications volumiques qui accompagnent le cyclage. Ces dernières peuvent aboutir à la pulvérisation du matériau. Une lithiation préalable des métaux (par exemple : Li_2CuSn , Li_3Sb) permet de limiter ces problèmes d'expansion volumique [4, 5, 9].

Le carbone est sans doute le matériau d'anode le plus utilisé dans les batteries rechargeables au lithium déjà commercialisées. Il offre une structure hôte des ions lithium (Li_xC_n) très stable, qui ne souffre que de très faibles expansions volumiques, ce qui le rend capable d'accueillir, de façon réversible, les ions lithium tandis qu'il subit la réduction électrochimique. Ses performances dépendent beaucoup du type de carbone utilisé (amorphe (975 mAh/g), graphite (372 mAh/g ou LiC_6),...) et de sa mise en forme. Toutefois, sa capacité est inférieure à celle des alliages métalliques. La voie des composites de type Si-C qui permettent d'atteindre des capacités de 1000 mAh/g sur plus de 100 cycles semble prometteuse [4, 9].

Les autres oxydes/sulfures de métaux de transition à bas potentiel redox investigués, comme WO_2 , TiO_2 , TiS_2 , MoO_2 , présentent des capacités spécifiques faibles et un potentiel de travail très élevé, parfois supérieur à 1 V, ce qui réduit considérablement la différence de potentiel de la batterie et ainsi son énergie spécifique [4].

1.2.3.3 Electrolyte

Les électrolytes liquides utilisés actuellement sont des sels de lithium, du type LiClO_4 ou LiPF_6 , dissous dans des solvants organiques tels que le carbonate de propylène/éthylène (PC, EC). Ils présentent de bonnes propriétés de conductivité ionique (Typiquement: LiPF_6 1 M dans EC : DMC : 12 mS/cm (12°C)) [5] et sont d'excellents

isolants électroniques. Toutefois, ces électrolytes sont potentiellement dangereux car, en cas de fuite, les sels de lithium sont toxiques s'ils sont ingérés ou s'ils entrent en contact avec la peau et les solvants organiques sont inflammables. De plus, ils ont tendance à limiter les performances des accumulateurs suite à la formation au niveau de l'anode d'une interface électrolyte solide consommatrice d'ions lithium (SEI ou *Solid Electrolyte Interface*) qui résulte de réactions secondaires avec celle-ci pour les faibles valeurs de potentiel [4]. L'avènement de matériaux plus sûrs et plus performants pour des électrolytes solides, par exemple Li-SPE pour *Li-Solid Polymer Electrolyte*, tarde à cause de la faible conductivité des ions Li^+ à température ambiante. Des électrolytes hybrides, à trois composants, constitués d'une matrice polymère plongée dans un solvant liquide auquel on ajoute un sel de lithium, sont également expérimentés.

1.3 La révolution NANO

La recherche d'un système de stockage puissant, capable de délivrer de grandes quantités d'énergie, implique inéluctablement de revoir l'architecture même de l'accumulateur. Il est nécessaire d'optimiser tous les phénomènes de transport et d'échange qui interviennent dans les processus électrochimiques de la cellule [12, 13, 14, 2, 15, 1]. Car derrière ce dispositif, dont le principe simple est illustré par la figure 1.2, se cachent des processus électrochimiques très complexes. Ces derniers sont gouvernés par la contribution simultanée de cinétiques diverses, de réaction, de déplacement de matière, de diffusion de charges électronique et ionique, qui elles-mêmes diffèrent suivant qu'elles ont lieu au sein des électrodes ou à leur interface. Parmi tous ces processus, le premier facteur limitant en termes de puissance est sans aucun doute le faible coefficient de diffusion de l'ion lithium au sein des matériaux d'électrode et en particulier du matériau d'intercalation de la cathode.

Cette révolution dans le domaine des accumulateurs a été initiée dès le début des années 90 lorsque les chercheurs ont introduit le concept « NANO » dans la fabrication des matériaux d'électrode. Cette nouvelle philosophie consiste à diminuer la taille du matériau actif dans le but de réduire le trajet des ions lithium et également des électrons au sein du matériau solide. Il convient toutefois de préciser que, même si cette révolution est dite nano, les dimensions visées pour ces matériaux appartiennent généralement au domaine méso dont l'échelle est comprise entre 2 et 50 nm [12].

Le nom générique de matériau nano/mésosstructuré correspond à une longue série de composés : les *nanopoudres*, les poudres *mésoporeuses*, les aérogels, les *nanotubes*, les

nanofils ou encore d'autres, plus anecdotiques, comme les *nanoursins* (en anglais : *nanourchins*) ou les *nanocintures* (en anglais *nanobelts*).

Les schémas de la figure 1.4 tentent d'illustrer l'avantage d'utiliser de tels matériaux lorsque des applications puissantes, donc à haute vitesse de décharge, sont recherchées.

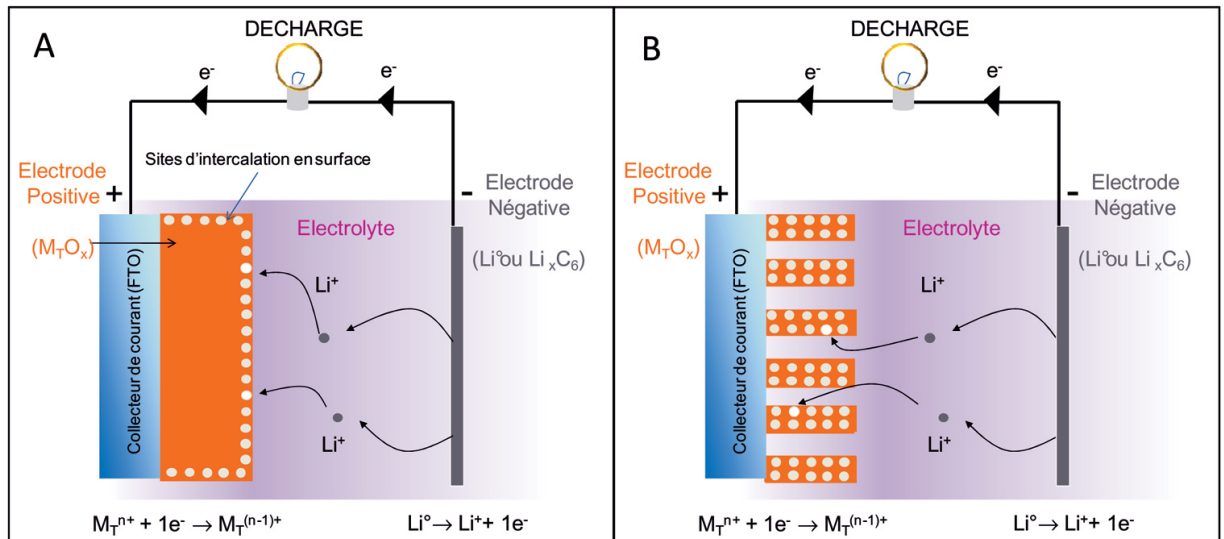


Figure 1.4. Schémas d'un accumulateur au lithium en cours de décharge.
(A). La cathode est un film mince. (B) La cathode est un film nanostructuré.

Dans le cas d'une décharge rapide, compte tenu de la diffusion très lente, au sein du matériau de cathode, des ions lithium dans l'état solide (de l'ordre de $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), seuls les sites proches de la surface ont le temps d'être occupés par ces ions [16]. L'introduction d'une structure de type mésoporeuse, comme illustré schématiquement par la figure 1.4(B), permet d'augmenter la surface spécifique de la cathode en contact direct avec l'électrolyte, ce qui conduit nécessairement à une augmentation de la capacité à haute vitesse de décharge. Cette architecture a également l'avantage de diminuer les distances de transport des électrons. Or plus les distances à parcourir sont petites, moins les exigences relatives à conductivité électronique sont strictes, ce qui élargit le choix à des matériaux candidats jusqu'à présent écartés d'office. Ces nanomatériaux permettent également de faire face plus aisément aux contraintes induites par les cycles insertion-désinsertion successifs [17].

Le revers de la médaille de cette nouvelle technologie est précisément l'augmentation des réactions électrodes-électrolyte indésirables dues à cette haute surface de contact qui peuvent conduire à de l'autodécharge et à une faible tenue au cyclage [15, 13]. Cette contrainte relance donc de concert la course aux électrolytes potentiellement plus stables [2].

Dans cette nouvelle approche, les matériaux de cathode classiques sont tous revisités en intégrant le concept NANO. La gamme des matériaux envisagés s'étend des nanoparticules (pour LiMn_2O_4 [15], $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [15]) jusqu'aux nanotubes et nanofils (pour LiCoO_2 [18], V_2O_5 [19, 20, 21, 22, 17, 23], $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [15]), en passant par les aérogels (pour V_2O_5 [24]) ou encore les particules micrométriques mésoporeuses (pour LiCoO_2 [18, 15, 25], LiMn_2O_4 [26, 27], LiFePO_4 [28]).

Les matériaux d'anode bénéficient eux aussi du souffle NANO et les recherches sur les synthèses de nanotubes de carbone peu coûteux se multiplient. Aux matériaux d'intercalation classiques s'ajoutent ceux dit de conversion comme, par exemple, les oxydes de métaux de type M_xO_y ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}$) de structure NaCl et dont le métal ne forme pas d'alliage avec Li. La réduction électrochimique de ces anodes nanostructurées implique un minimum de deux électrons par métal de transition et conduit à des matériaux composites formés de clusters métalliques à l'échelle nanométrique dispersés dans une matrice amorphe de Li_2O . En plus de la capacité très élevée de ces matériaux, les réactions de conversion qu'ils mettent en œuvre sont parfaitement réversibles même après 100 cycles. Ces réactions peuvent être étendues aux sulfures, nitrures et fluorures, ce qui offre de nombreuses possibilités pour modifier le potentiel et la capacité de l'anode [25, 9].

Dans le cas des matériaux d'électrode positive, les nanostructures décrites précédemment se présentent macroscopiquement sous la forme d'une poudre. Toutefois, tout comme des cathodes classiques, certaines de ces nanostructures peuvent être synthétisées sous forme de « film » déposé sur un substrat. Il en résulte des architectures de type « brosse » constituée de nanopilliers ou de nanotubes obtenues par électro-dépôt directement sur le collecteur de courant ou par *hard-templating* comme mentionné au chapitre 2. Les films minces dits mésoporeux constituent une autre architecture particulière de ce type. Cette structure se définit par un réseau de pores interconnectés dans les trois dimensions et dont la taille varie de 2 à 50 nm. Si ce type de nanostructure à haute surface spécifique a déjà suscité l'intérêt de nombreux chercheurs dans diverses applications, tels le photovoltaïque (TiO_2), la photocatalyse (TiO_2 , Al_2O_3), l'électrochromisme (WO_3), comme matériaux diélectriques et ferroélectriques (CeO_2 , ZrO_2 , $\text{SnO}_2/\text{BaTiO}_3$), comme semi-conducteurs (Nb_2O_5 , ZnO, \dots) ou comme anode dans les condensateurs électrochimiques (TiO_2) par exemple [29, 30, 31, 32], son application aux matériaux de cathodes reste peu étendue. Il nous paraît pourtant que

cette architecture de type « film mince mésoporeux » présente des atouts supplémentaires par rapport aux matériaux poudreux. D'une part, la distribution très homogène des pores pourrait agir comme un tampon très efficace vis-à-vis des expansions en volume gênantes causées par les cycles répétés d'intercalation-désintercalation d'ions lithium [18]. D'autre part, la structure inorganique interconnectée dans les trois dimensions et chimiquement solidarisée au collecteur de courant ne devrait pas rencontrer les problèmes de perte de contact électrique qui peuvent survenir lorsque les nanoparticules s'éloignent les unes des autres à la suite de ces expansions volumiques successives. D'un point de vue plus théorique, les films minces mésoporeux constituent donc de bons modèles pour comprendre comment les paramètres structuraux influencent les paramètres électrochimiques [13], puisqu'aucun agent liant ou poudre conductrice ne doit être ajouté pour assurer la bonne conductivité de l'électrode.

Le formidable défi lancé aux scientifiques par la révolution du stockage énergétique intègre précisément de telles architectures d'électrodes. In fine, l'objectif consiste à mettre au point des dispositifs dans lesquels chaque distance de transport (ionique et électronique) est optimisée, ce qui implique la création d'architectures 3D sur mesure où cathode, anode et électrolyte sont tous réduits à l'échelle méso ou nano et s'interpénètrent [15, 2].

Plusieurs exemples prédictifs sont illustrés par la figure 1.5 ci-dessous.

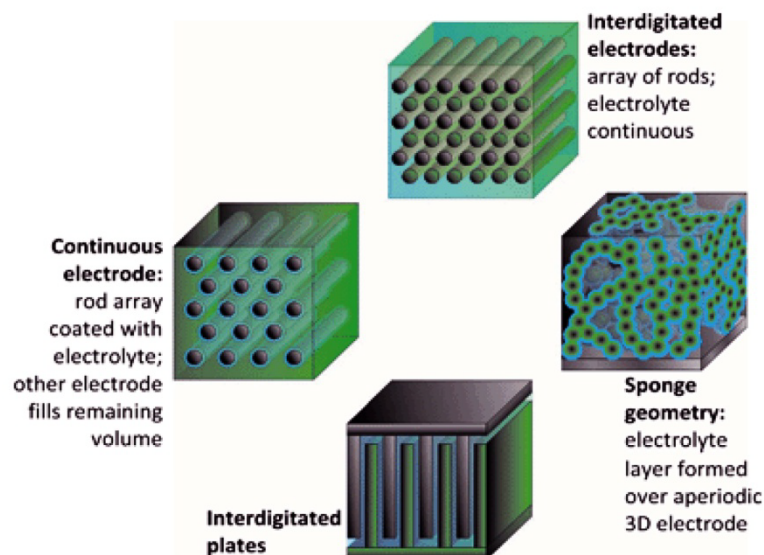


Figure 1.5. Schéma de quatre exemples de configuration d'un dispositif de stockage à 3D. Cette figure est tirée de la référence [2].

La figure 1.6 illustre le devenir potentiel d'une telle nanoarchitecture 3D au départ d'une cathode/anode sous forme de film mince mésoporeuse.

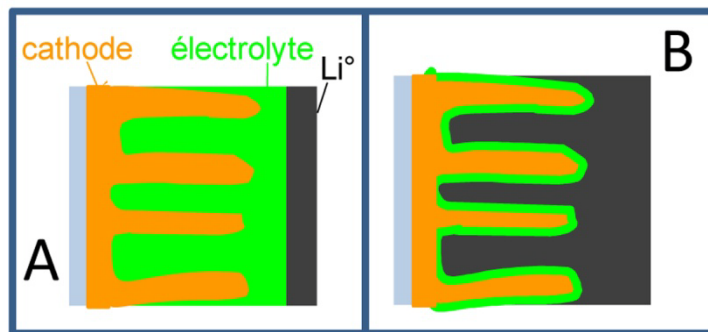


Figure 1.6. (A) Schéma d'un accumulateur au lithium pour lequel la cathode est un film mince mésoporeux et où l'électrolyte est liquide.

(B) Schéma de l'accumulateur d'architecture dite 3D déduit de la configuration présentée en (A) où l'électrolyte est solide (polymère) et où l'anode est interpénétrée.

Cette nanotechnologie permettra aux batteries au lithium de délivrer une haute quantité d'énergie, tout en disposant d'une forte puissance et de se recharger très rapidement, comme les besoins liés aux énergies renouvelables l'exigent.

1.4 Objectif

La fabrication d'accumulateurs nanoarchitecturés à trois dimensions devrait permettre de résoudre le problème actuel du stockage énergétique. La mise au point d'électrodes positives constituées de films minces nanoarchitecturés, dont les mésoporeux font partie, représente la première étape clé du développement de cette famille d'accumulateurs.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de montrer le potentiel offert par de tels films lorsqu'ils sont utilisés comme électrode positive d'accumulateurs au lithium.

Les oxydes de vanadium sont testés comme candidats car ils présentent des propriétés électrochimiques très intéressantes du point de vue de leurs capacités spécifiques au vu des nombreux états d'oxydation accessibles de l'espèce vanadium. Ce choix de prétendants induit un autre défi, celui de synthétiser des films minces mésoporeux à base d'oxyde de vanadium par la voie des templates doux ou *soft-templating*. La littérature signale en effet que l'étape d'extraction du template, qui permet de passer du film hybride au film

mésoporeux, conduit systématiquement à l'écroulement du réseau poreux [33]. Dans ce travail, une décision essentielle a été de substituer partiellement le vanadium par du niobium. Le niobium est en effet reconnu pour former des réseaux stables avec le vanadium et également pour être capable de jouer un rôle dans les processus électrochimiques [34, 35].

1.5 Structure de ce manuscrit

Chaque point soulevé dans l'annonce de l'objectif sera approfondi dans la suite du manuscrit qui se charpente en neuf chapitres. Leur contenu respectif est résumé ci-dessous.

Le contexte de la recherche a été abordé ci-devant.

Le **chapitre 2** présente les matériaux mésoporeux investigués. Il fait le point sur les mécanismes de synthèse des films minces hybrides et leurs avantages mais également sur les difficultés spécifiques liées à l'utilisation du vanadium.

Le **chapitre 3** propose, en s'appuyant sur la description de son diagramme de phase, le système d'oxydes mixtes vanadium-niobium, $V_{2-2x}Nb_{2x}O_5$ (avec x qui varie de 0 à 1) comme candidat d'électrode pour les accumulateurs au lithium.

Le corps de ce travail rend compte des résultats expérimentaux obtenus. La synthèse des films hybrides d'oxydes mixtes de V-Nb est décrite au **chapitre 4**.

Le **chapitre 5** étudie le passage essentiel mais critique, réalisé par traitement thermique, des films hybrides aux films mésoporeux, pour des films dont le rapport vanadium/niobium varie.

Le **chapitre 6** mène une analyse approfondie du traitement thermique optimisé qui a été appliqué aux films mésoporeux de composition $VNbO_5$ et décrit les caractéristiques microstructurales et structurales des films obtenus.

Le **chapitre 7** est consacré à l'étude du comportement des films mésoporeux amorphes de $VNbO_5$ vis-à-vis de l'intercalation d'ions lithium et tire les conclusions quant à leur utilisation comme électrode positive dans les accumulateurs au lithium.

Les conclusions générales du travail sont présentées au **chapitre 8**.

Enfin, en appendice, le **chapitre 9** prolonge cette thèse par une étude purement structurale réalisée sur des matériaux en poudre d'oxydes mixtes de niobium et de vanadium et qui se fonde sur des résultats d'analyse de diffraction des rayons X et de résonance paramagnétique nucléaire du noyau vanadium.

Chapitre 2 : Matériaux mésostructurés obtenus par *soft-templating*

Ce chapitre introduit succinctement la synthèse de matériaux mésoporeux par la méthode dite des templates doux, plus couramment appelée « *soft-templating* ». La synthèse de poudres mésoporeuses est également abordée ici mais l'accent est mis sur la description des mécanismes qui mènent à la formation des films minces hybrides qui constituent un pôle d'intérêt essentiel de ce travail.

2.1 Définition et applications

Les matériaux *mésostructurés* se caractérisent par la présence de pores dont la taille est comprise entre 2 et 50 nm. Ils sont appelés mésopores par opposition aux micropores dont la grandeur n'excède pas 2 nm et aux macropores qui dépassent les 50 nm. Alors que la plupart des matériaux ont des pores de taille et de morphologie différentes, à l'échelle mésoscopique, les matériaux structurés, aussi désignés par l'acronyme anglais POMM, pour « *Periodically Organized Mesoporous Materials* », sont le résultat de synthèses contrôlées qui permettent d'obtenir des pores réguliers délimités par des parois inorganiques dont l'épaisseur est homogène. Ils s'agencent suivant différentes organisations périodiques dont les plus courantes sont hexagonales, lamellaires, vermiculaires ou *wormlike* ou encore cubiques. La figure 2.1 présente comme exemples ces deux derniers modèles d'arrangement de matériaux mésoporeux.

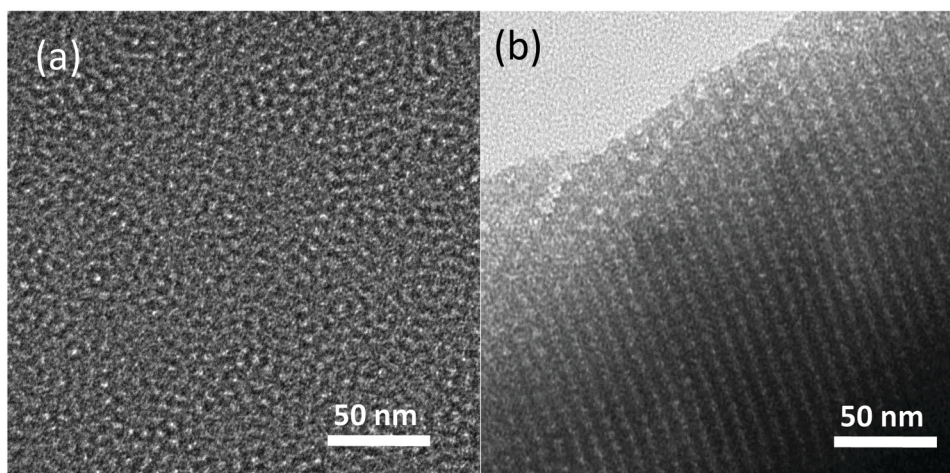


Figure 2.1. Micrographies électroniques en transmission de poudres mésoporeuses de TiO_2 dont les pores sont organisés suivant une structure vermiculaire (a) ou cubique (b).

La mésostructure de ces matériaux fait qu'ils sont potentiellement utilisables dans des domaines très variés [30]. Par exemple, la grande surface spécifique du TiO_2 mésoporeux est un atout pour des applications de photocatalyse ou dans les capteurs photovoltaïques. Les POMM peuvent aussi être employés comme matrices pour la synthèse de *nanoobjets* (métaux, carbone, oxydes, chalcogénures), récupérés en éliminant la charpente POMM par dissolution dans HF par exemple, par technique de *hard-templating*. Ces structures peuvent également être fonctionnalisées par un greffage subséquent, ce qui étend indéfiniment leur champ d'application potentiel.

L'obtention de ces mésostructures organisées nécessite des méthodes de synthèse spécifiques. Parmi celles-ci, les techniques de *soft-templating* utilisent des agents structurants organiques pour diriger la condensation de précurseurs inorganiques solubles. L'avantage de cette technique est qu'elle permet, en adaptant la taille des surfactants de départ, d'accéder à des tailles de pores qui peuvent varier de 2 ou 3 à des centaines de nanomètres. Il s'agit donc de combiner deux types de chimie, la chimie-physique des matériaux mous des agents structurants et la chimie inorganique dite « douce » qui fait intervenir des réactions d'hydrolyse et de condensation de précurseurs minéraux dans divers milieux de réaction. Cette association donne naissance à des matériaux hybrides organique-inorganique. Cette catégorie de matériaux offre une grande diversité, liée à la grande variété d'agents structurants disponibles (ammonium quaternaire, copolymères, bloc amphiphile, biopolymères, etc.) ainsi qu'aux conditions de condensation inorganique (nature des précurseurs, solvant, pH, agent complexant, conditions d'humidité contrôlée, etc.).

2.2 Les premiers matériaux mésostructurés

Les premiers matériaux hybrides ont été introduits par des scientifiques issus de la chimie des zéolites, dès le début des années 90, très rapidement après l'avènement de la chimie douce. Les premières études relatent donc la synthèse de matériaux mésostructurés à base de silice ou d'alumine, en présence de surfactants cationique, anionique, neutre zwitterionique ou amphiphile dans différentes conditions de température et de pH [31, 36].

2.3 De la silice aux oxydes de métaux de transition

La synthèse de réseaux poreux d'oxydes de métaux de transition est apparue plus tard. Elle s'avère en effet beaucoup plus délicate à réussir que celle de leurs analogues, silicate ou aluminate. La chimie des métaux de transition vis-à-vis de la constitution d'un édifice organostructuré est plus complexe sous différents aspects. Tout d'abord les précurseurs solubles des métaux de transition (alcoxydes, chlorures ou autres sels) réagissent très rapidement avec l'eau, ce qui conduit à des réactions d'hydrolyse et de condensation qui s'enchaînent très rapidement de façon non contrôlée et qui donne généralement lieu à des phénomènes de précipitation brutale des espèces en un réseau inorganique mal défini de type oxyhydroxyde¹. La complexité de ces métaux de transition apparaît également dans le fait qu'au sein d'un réseau d'oxydes, par exemple, ceux-ci peuvent adopter plusieurs états d'oxydation et occuper différents sites de coordination. Les oxydes de métaux ont également tendance à cristalliser à haute température, ce qui implique généralement une mauvaise stabilité thermique du matériau mésoporeux amorphe correspondant associé au faible degré de condensation qu'il atteint à basse température. L'obtention de matériaux poreux d'oxydes de métaux de transition exige avant tout de pouvoir contrôler les processus d'hydrolyse et de condensation, c'est-à-dire de trouver les conditions de synthèse où seule l'étape d'hydrolyse a lieu dans un premier temps et où la réaction de condensation peut être initiée dans une étape subséquente. Stucky et son équipe ont été les premiers à préparer les oxydes de certains métaux de transition (dont TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, SnO₂, Nb₂O₅, WO₃ et certains oxydes mixtes) sous forme de poudres poreuses présentant une structure hexagonale ou cubique [37].

¹ L'équipe du Professeur B.L. Su a toutefois mis en évidence le fait que la précipitation spontanée de certains alcoxydes de métaux de transition pouvait conduire à l'obtention de structures poreuses tout à fait intéressantes à différentes échelles (macro, méso et micro) [38].

2.4 Mécanismes principaux de la synthèse de poudres (LCT, CSA, HSP)

Dans la littérature, trois modèles principaux de mécanismes **LCT** (« *Liquid-Crystal Templating* »), **CSA** (« *Co-operative Self Assembly* ») et **HSP** (« *Hard Sphere Packing* ») [30, 39, 40] sont utilisés pour expliquer la *mésoorganisation* des structures ou hybrides obtenus par la précipitation contrôlée de précurseurs inorganiques en présence d'agents structurants appelés surfactants capables de mésoségréger.

Ces mécanismes sont représentés schématiquement figure 2.2 ci-dessous.

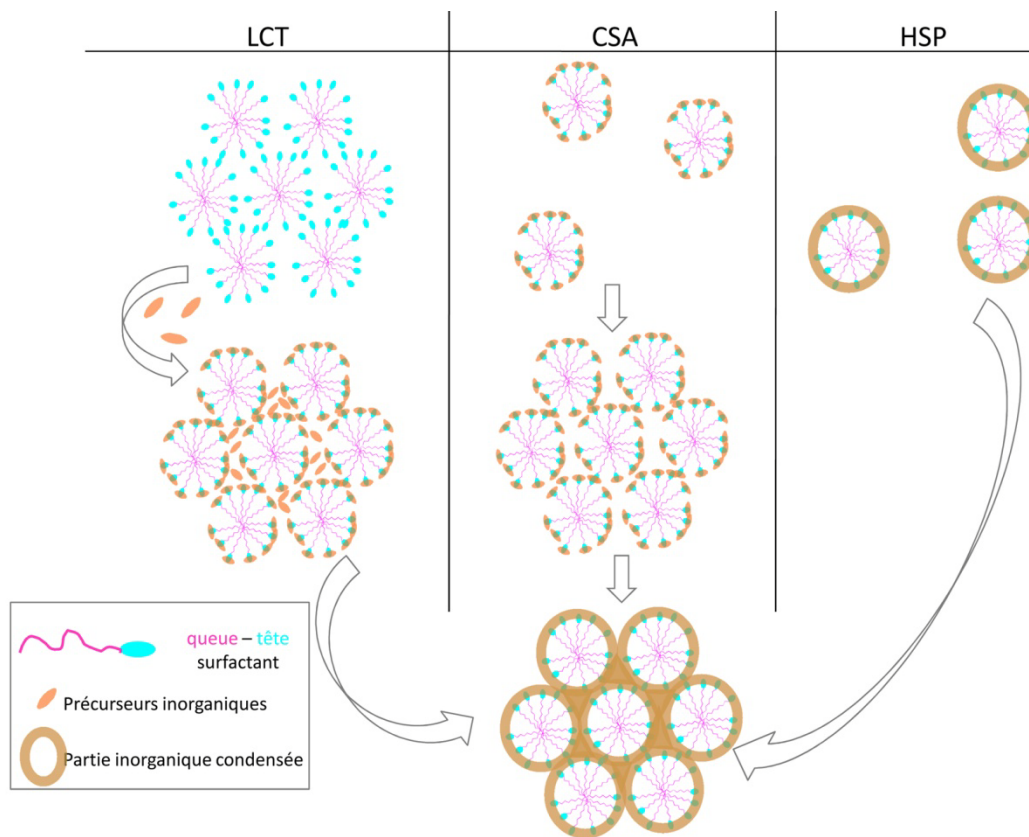


Figure 2.2. Schémas des mécanismes principaux qui permettent d'expliquer la synthèse de matériaux mésoporeux par la technique de soft-templating.

Dans le premier mécanisme : **LCT**², la phase inorganique se condense autour d'une mésophase de surfactant organisée et stable. Dans le deuxième mécanisme ou **CSA** les molécules de surfactant et les espèces inorganiques précurseurs se combinent dans une première étape pour former des entités intermédiaires hybrides qui s'organisent avant la condensation du réseau inorganique. Dans le troisième mécanisme illustré, **HSP**, l'assemblage des micelles hybrides a lieu après la condensation. Cependant, en pratique, c'est généralement une combinaison de ces trois mécanismes qui gouverne la construction des structures hybrides. La prédominance d'un mécanisme par rapport à un autre dépend de certains paramètres critiques tels que la quantité relative de surfactant ou de précurseur inorganique, la cinétique d'hydrolyse et de condensation et la diffusion d'espèces volatiles (solvant et résidus d'hydrolyse) à l'intérieur ou à l'extérieur du film. Les mésophases obtenues par ces mécanismes sont tridimensionnelles, par opposition aux architectures lamellaires (2D) dont il ne sera pas question dans cette thèse.

2.5 Mécanismes de synthèse de films minces (EISA et EIMP)

Les méthodes de synthèse brièvement décrites ci-dessus donnent accès à des matériaux sous forme de poudres qui sont, entre autres, très couramment utilisés en catalyse car ils présentent de très grandes surfaces spécifiques. Toutefois, la course actuelle à la miniaturisation des appareils a conduit à adapter ces techniques à la synthèse de films minces mésoporeux périodiquement organisés, aussi appelés POMTFs (pour « *Periodically Organized Mesoporous Thin Films* ») dont l'épaisseur peut varier de 5 nm à quelques microns. Habituellement, ces films minces sont obtenus à partir de solutions, par des méthodes de dépôt simples et peu coûteuses telles que le *dip-*, le *spin-* ou le *spray-coating*. Dans le cas particulier de la synthèse de POMTFs, le challenge est de parvenir à polycondenser les précurseurs inorganiques et à obtenir un assemblage micellaire supramoléculaire pendant le temps très court de la formation du dépôt à partir de la solution en cours d'évaporation.

² La technique dite de « *Hard-Templating* » fait appel à un mécanisme qui s'apparente au LCT. Le template, qui sera ultérieurement éliminé, est alors constitué soit d'une membrane poreuse de polycarbonate, soit d'une matrice commerciale de silice poreuse (MCM41 pour la phase hexagonale par exemple) [47, 129].

2.5.1 *Evaporation Induced Self Assembly (EISA)*

Pour ce faire, la technique la plus répandue est la technique EISA. Son principe découle du mécanisme CSA évoqué plus haut à propos de la synthèse de poudres. Les mécanismes de synthèse impliqués dans la formation de films minces hybrides obtenus par *dip-coating* grâce à la technique EISA ont été mis en lumière par Crepaldi et al [31]. Dans cette étude [31], un film mésoporeux de TiO_2 est choisi comme exemple mais le chemin de formation observé dans ce cas est représentatif d'autres systèmes qui impliquent la formation de mésophases d'oxydes de métaux de transition en présence d'eau et à partir d'un template contenant un bloc PEO (PEO = polyoxyde d'éthylène). L'agent structurant mis en œuvre dans ce travail [31] est un copolymère tribloc amphiphile de la famille des Pluronic PEO-PO-PEO (PO = polyoxyde de propylène) très répandu dans la synthèse de matériau mésoporeux.

La suite de cette section présente brièvement le mécanisme EISA tiré des conclusions de l'étude de Crepaldi et al [31]. La solution précurseur contient du TiCl_4 , l'agent structurant de type Pluronic et de l'eau, le tout dissous dans de l'éthanol. La figure 2.3 schématise l'ordre d'addition des réactifs et commente le comportement des espèces en solution.

Dans la solution de précurseurs, les espèces organiques et inorganiques sont présentes sous forme d'entités hybrides constituées d'une molécule de surfactant associée au précurseur inorganique. Ce dernier se trouve, en fonction du métal de transition considéré, sous forme soit de monomère, soit de petits oligomères.

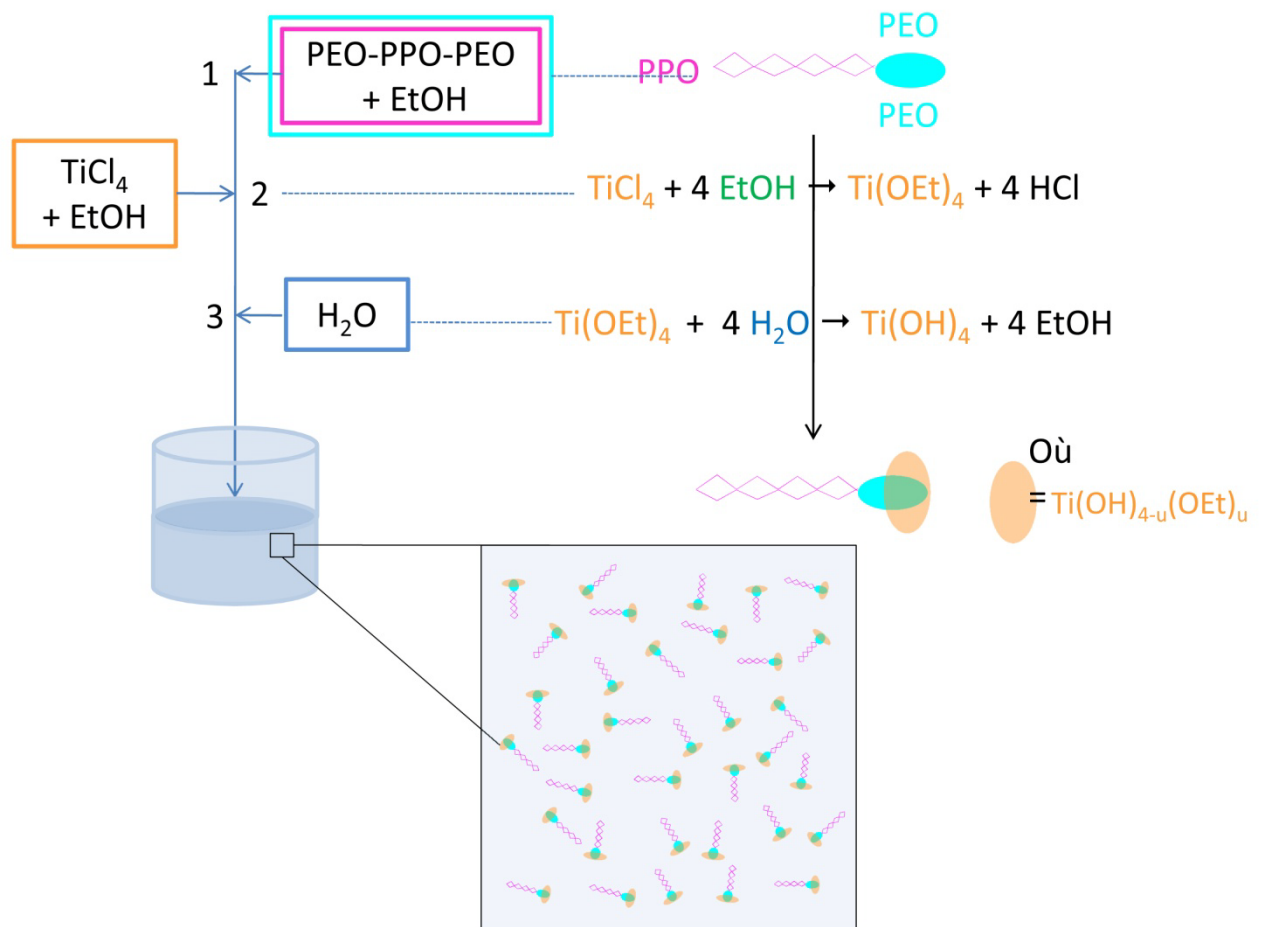


Figure 2.3. Schéma d'addition des réactifs de la solution précurseur qui intervient dans la synthèse de films minces mésoporeux de TiO₂ par dip-coating selon la technique EISA.

Cette synthèse est décrite dans [31].

(A droite du schéma d'addition) schéma du comportement des différentes espèces présentes en solution.

Chapitre 2 : Matériaux mésostructurés obtenus par soft-templating

Le film initialement déposé par *dip-coating* sur un substrat à partir de cette solution de précurseurs est schématisé figure 2.4.

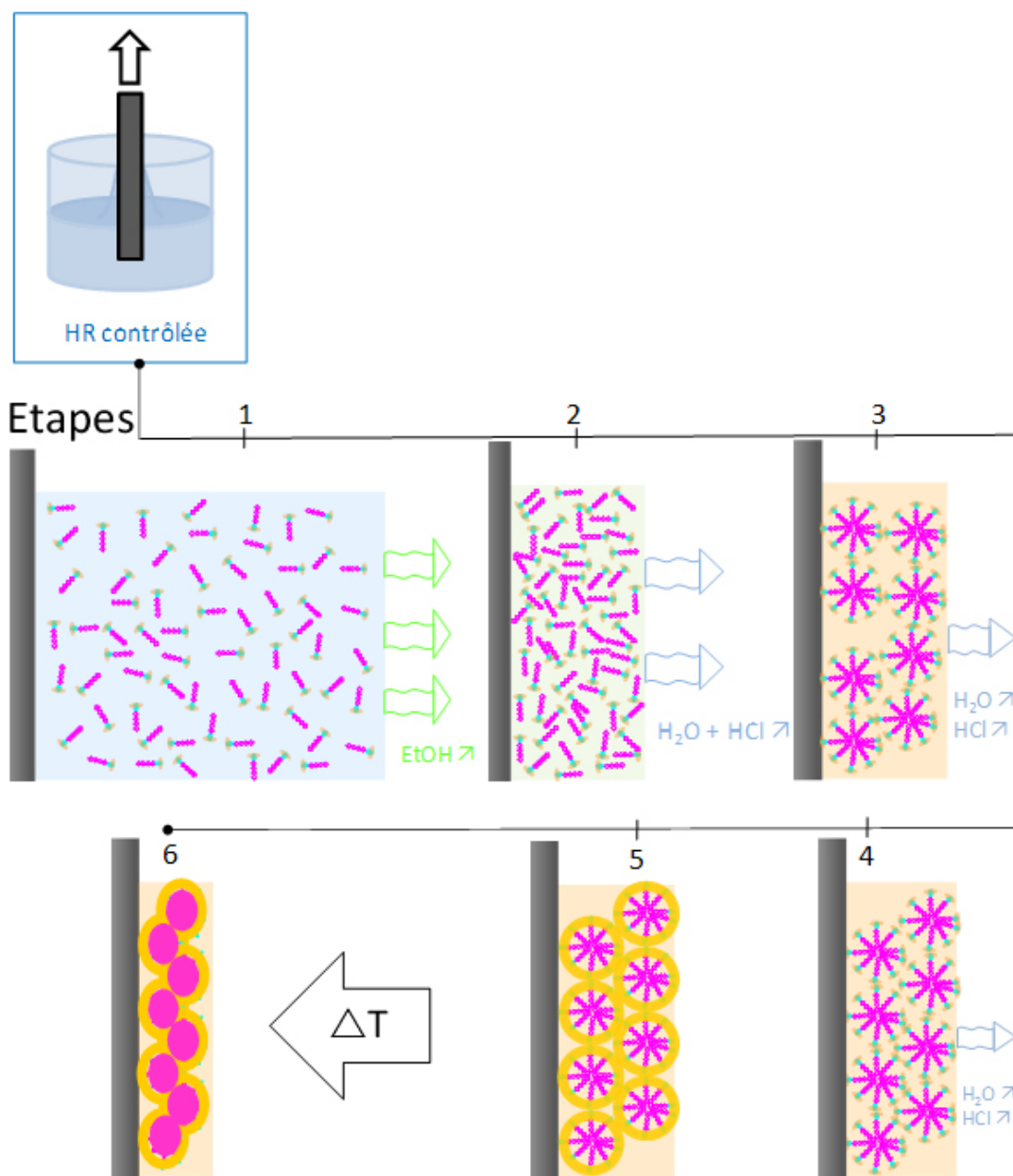


Figure 2.4. Synthèse d'un film hybride après son dépôt par *dip-coating*. Schémas des six étapes clés du mécanisme EISA : Coupes longitudinales perpendiculaires au substrat.

Dans ce processus d'évaporation, six étapes distinctes se succèdent [31] :

(1) L'évaporation de l'éthanol entraîne une diminution rapide de l'épaisseur du film et concentre progressivement les espèces hybrides.

(2) L'évaporation plus lente d' H_2O et d' HCl entraîne également une contraction du film et poursuit la concentration des entités hybrides au sein du film.

(3) La concentration des espèces hybrides et en particulier des agents structurants est telle que la concentration micellaire critique est atteinte. Les micelles se forment avec une taille bien définie et s'empilent suivant un agencement qui ne correspond à aucun réseau cristallin. Cet agencement est dit vermiculaire ou *wormlike*. Il peut encore être modifié dans l'étape (4).

(4) A ce stade, les micelles peuvent s'aligner suivant un réseau ordonné (de type cubique ou hexagonal) afin de minimiser les interfaces film-substrat et film-air. Toutefois la faisabilité de cette transition désordre-ordre est fonction de la présence d'eau entre les micelles et du faible degré de condensation des espèces inorganiques à cette étape. En effet, la présence d'eau à l'interface permet d'assurer la mobilité des micelles les unes par rapport aux autres. Ce contenu en eau peut être contrôlé en modifiant soit la quantité d'eau initiale dans la solution des précurseurs, soit l'humidité relative ambiante de la chambre durant le dépôt. De plus, la mobilité des micelles n'est possible que si les espèces inorganiques sont faiblement condensées car la condensation du réseau inorganique autour de l'empilement micellaire a tendance à figer ce dernier.

(5) Suite au départ des derniers résidus d'eau et d' HCl , la condensation des espèces inorganiques peut alors se poursuivre et conduire à une stabilisation du film.

(6) Un traitement thermique à basse température ($\sim 150^\circ C$) favorise encore le phénomène de condensation et entraîne une contraction du film dans une direction perpendiculaire au substrat. Celle-ci s'accompagne de la fusion partielle des micelles tandis que le réseau inorganique se réorganise autour du nouveau réseau organique interconnecté dans les trois dimensions suivant un mécanisme de frittage visqueux. Le diamètre des zones de jonctions entre les micelles étant généralement plus petit que celui de la micelle originelle, cette zone est appelée col ou restriction. Le film obtenu à ce stade est toujours hybride (organique-inorganique).

2.5.2 Evaporation Induced Micelles Packing (EIMP)

Dans certaines études, les micelles sont déjà présentes dans la solution précurseur de départ, comme illustré par la figure 2.5. Les entités hybrides sont micellaires.

On rencontre généralement ce cas de figure lorsque l'on utilise des surfactants de haute masse moléculaire pour lesquels la concentration micellaire critique est déjà atteinte au sein même de la solution de départ. Le mécanisme de synthèse de films hybrides à partir de telles solutions de précurseurs consiste alors en l'empilement des micelles suite à l'évaporation, on parle alors d'un mécanisme dit de EIMP (pour « *Evaporation Induced Micelles Packing* ») [30, 40, 41, 42, 43]. A l'étape 3, il rejoint le mécanisme EISA évoqué plus haut.

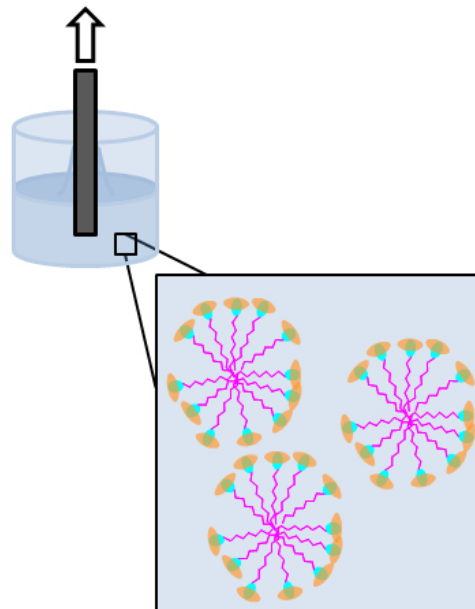


Figure 2.5. Solution de précurseurs contenant des entités hybrides de type micellaire qui donnera lieu au procédé EIMP (pour *Evaporation Induced Micelles Packing*).

2.5.3 Paramètres clés du *soft-templating*

Quel que soit le type de mécanisme impliqué (EISA/EIMP), le succès de la synthèse d'une structure hybride par *soft-templating* dépend fortement de la vitesse relative de chaque phénomène qui entre en jeu, à savoir l'établissement d'une interface hybride bien définie (caractérisée par une constante de vitesse k_{inter}), le processus d'organisation des entités hybrides (k_{org}) et la construction du réseau inorganique (k_{inorg}). La balance entre ces différentes cinétiques doit être telle que $k_{inter} > k_{org} > k_{inorg}$, c'est-à-dire que les entités hybrides doivent se former en premier lieu, pour ensuite s'agencer et former la mésophase autour de laquelle le réseau inorganique pourra enfin se condenser.

La formation efficace d'une interface hybride dépend du choix du template, du rapport métal/template mais également de la quantité d'eau présente. La polymérisation du réseau inorganique peut quant à elle être aisément postposée en travaillant dans un milieu acide au sein duquel les espèces hydrolysées sont incapables de se condenser. Les micelles peuvent donc s'organiser tant que le milieu reste acide, c.à.d. avant l'évaporation complète d' HCl. Crepaldi et al. [31] ont montré que la quantité d'eau présente est critique car elle influence la vitesse d'évaporation d'HCl en formant avec HCl un mélange azéotrope [33] ce qui peut avoir un impact sur le type de mésophase obtenue.

En résumé, nous pouvons donc dire que le succès de la synthèse de films hybrides par ces méthodes d'auto-assemblage ou d'empilement induit par évaporation repose sur un ajustement raffiné de paramètres tels que la teneur en eau de la solution de départ, l'humidité relative de la chambre de *dip-coating*, la nature du surfactant et l'acidité du milieu.

Une fois ces films hybrides obtenus, l'étape critique suivante sera de passer d'un film hybride à un film mésoporeux. Ce passage consistera à éliminer le surfactant en veillant à éviter de détruire le réseau inorganique. Cette opération délicate et essentielle fait l'objet du chapitre 5.

Chapitre 3 : Choix du système V₂O₅ – Nb₂O₅

Dans des applications telles que les batteries au lithium ou la catalyse hétérogène, disposer d'une surface spécifique élevée rime avec des performances élevées. C'est la raison pour laquelle, depuis une dizaine d'années, la recherche dans le domaine des matériaux poreux à base d'oxydes de vanadium VO_x a connu un vif succès. En conséquence, de nombreux types de matériaux très poreux d'oxydes de vanadium sont désormais accessibles.

La classique voie sol-gel, par exemple, donne accès aux aérogels [44] ou aux xérogels [24, 44]. Ceux-ci présentent généralement des macropores. La littérature mentionne également la synthèse de certaines mousses d'architecture poreuse hiérarchisée à différentes échelles (macro, méso et micro) [45]. Des synthèses par voie hydrothermale en présence d'agents structurants de type alkylamine permettent d'obtenir avec succès toutes les sortes de nanopoudres mentionnées au chapitre 1³. Des films architecturés qui ont l'allure de brosses, de nanopilliers ou de nanotubes, sont synthétisables par la voie du *hard-templating* en utilisant soit une matrice de polymère [17, 46, 47], soit une matrice de silice mésoporeuse [108] qui est ensuite dissoute. Une monocouche de billes de polystyrène peut aussi être utilisée comme moule pour obtenir un réseau d'oxydes interconnectés qualifié d'opal inverse [24]. Un exemple de film poreux par électrodéposition en présence de surfactant a également été reporté [127]. Les architectures obtenues à l'occasion de ces études présentent des tubes ou des pores dont les diamètres sont compris entre 50 et 800 nm.

Réduire ces dimensions exige de recourir à la méthode de *soft-templating* qui est décrite au chapitre 2. Toutefois, une simple transposition de cette technique à la synthèse d'oxyde de vanadium mésoporeux s'avère très délicate [33]. Le réseau hybride à base d'oxyde de vanadium est fragile. Cette fragilité est généralement attribuée au faible degré de condensation des réseaux inorganiques de métaux de transition, en particulier celui de l'oxyde de vanadium qui présente une chimie très complexe liée à ses différentes coordinations ou états d'oxydation, sans compter sur la présence de liaisons V=O qui ne participent pas à la formation du réseau inorganique [36, 37]. L'étape d'élimination du template pour permettre de libérer la porosité conduit hélas à l'écroulement de la mésostructure [33, 50, 52, 129].

³ Nanofibres [12, 20, 47], nanotubes [23, 48, 49], nanopilliers [22], nanooursins [20] et nanoceintures [27, 128]

Seul Liu et al. [51] ont rapporté, en 2003, la synthèse de films mésoporeux d'oxydes de vanadium VO_x présentant des pores de 3 à 4 nm répartis suivant un réseau vermiculaire. Le film a été obtenu par électro-dépôt en présence d'un surfactant de la famille des Pluronic, comme nous l'avons introduit au chapitre 2 et dont la partie organique a été extraite dans l'éthanol en prenant soin de proscrire tout traitement thermique subséquent.

En 2008, Mayes et al. ont choisi de contourner l'étape délicate d'élimination de l'agent structurant en utilisant comme surfactant un polymère conducteur des ions lithium qui joue le rôle d'électrolyte au sein de l'accumulateur [7, 11].

3.1 Le choix du système V₂O₅-Nb₂O₅

Rappelons que notre travail cherche à synthétiser des films minces mésoporeux à base d'oxyde de vanadium par *soft-templating*. Pour y parvenir, nous tentons de stabiliser le système à deux niveaux.

D'une part, au niveau de la synthèse en choisissant un agent structurant qui présente une haute stabilité thermique qui permettrait dès lors d'atteindre un plus haut degré de condensation du réseau inorganique avant le départ du template. Ce dernier serait dès lors plus résistant pour supporter cette étape d'élimination du surfactant. Cette option fait l'objet du point 4.2 du chapitre 4.

D'autre part, au niveau du réseau inorganique lui-même, en substituant partiellement le vanadium par du niobium pour obtenir un composé d'oxyde mixte de Nb-V. Le niobium est en effet un bon formateur de réseau tridimensionnel et qui présente une propension favorable à être obtenu sous forme mésoporeuse [36, 37, 53, 130]. Yuann et al. ont montré en 2005, dans le cadre de son application en catalyse, que le réseau poreux d'oxyde de niobium Nb₂O₅ pouvait souffrir l'ajout d'environ 28 % de vanadium sans être détruit [54]. Du point de vue électrochimique, on peut s'attendre à ce que le niobium participe également aux réactions électrochimiques [34, 35]. Chen et al., qui ont étudié des films minces amorphes non poreux d'oxydes mixtes de vanadium et de niobium, avancent que la présence majoritaire de niobium favoriserait la tenue du matériau en cours d'insertion-désinsertion d'ions lithium par rapport aux films non poreux de V₂O₅ amorphes [35].

Les composés d'oxydes de vanadium partiellement substitués par du niobium ont fait l'objet de recherches ponctuelles en tant que matériau d'électrode [34, 35, 55]. Toutefois, ces dernières années, ces composés ont suscité un vif intérêt en catalyse (typiquement oxydative) dans des réactions telles que la déshydrogénation oxydative des alcanes (ODH) [56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63]. Le composé V₂O₅ pur est un catalyseur très actif dans de

nombreuses réactions d'oxydation partielle, du fait du caractère oxydant très puissant de la liaison V-O, toutefois la sélectivité du produit obtenu est généralement faible. Des produits issus de l'oxygénation complète des alcanes en CO_x sont généralement produits. Par contre dans un composé mixte de type VNbO₅, si les liaisons Nb-O très stables ne participent pas à l'activation de la réaction proprement dite [59], la proximité d'un niobium par rapport au vanadium, suivant la liaison Nb-O-V confère une grande sélectivité à la réaction [61].

Ces recherches ont montré que pour obtenir un mélange homogène des espèces niobium et vanadium à l'échelle moléculaire, il est indispensable de recourir à des méthodes de synthèse de type sol-gel [60]. Les différentes phases cristallines d'oxydes mixtes existantes sont présentées dans la section suivante.

3.2 Description du diagramme de phases V₂O₅-Nb₂O₅

3.2.1 V_{2-2x}Nb_{2x}O₅

Les oxydes mixtes qui font intervenir le niobium et le vanadium dans leur état d'oxydation +5 peuvent être formulés V_{2-2x}Nb_{2x}O₅ où x varie de 0 (pour V₂O₅), à 1 (pour Nb₂O₅). La figure 3.1 illustre les principales phases cristallines du système V₂O₅-Nb₂O₅ : NbVO₅ (x = 0.5), Nb₁₈V₄O₅₅ (x = 0.8) et Nb₉VO₂₅ (x = 0.9). L'existence d'autres phases de type Nb₁₇V₃O₅₀ (x = 0.85) ou Nb₂₃V₂O₆₃ (x = 0.91) ont également été occasionnellement mentionnées en 1960 par Goldschmidt et en 1963 par Kovba, respectivement [34, 58, 63, 64, 65, 66, 67]. Lorsque le niobium est majoritaire au sein d'une phase et même dans la phase cristalline parfaitement stœchiométrique, il est courant de placer Nb en première position dans la formulation de la phase cristalline correspondante.

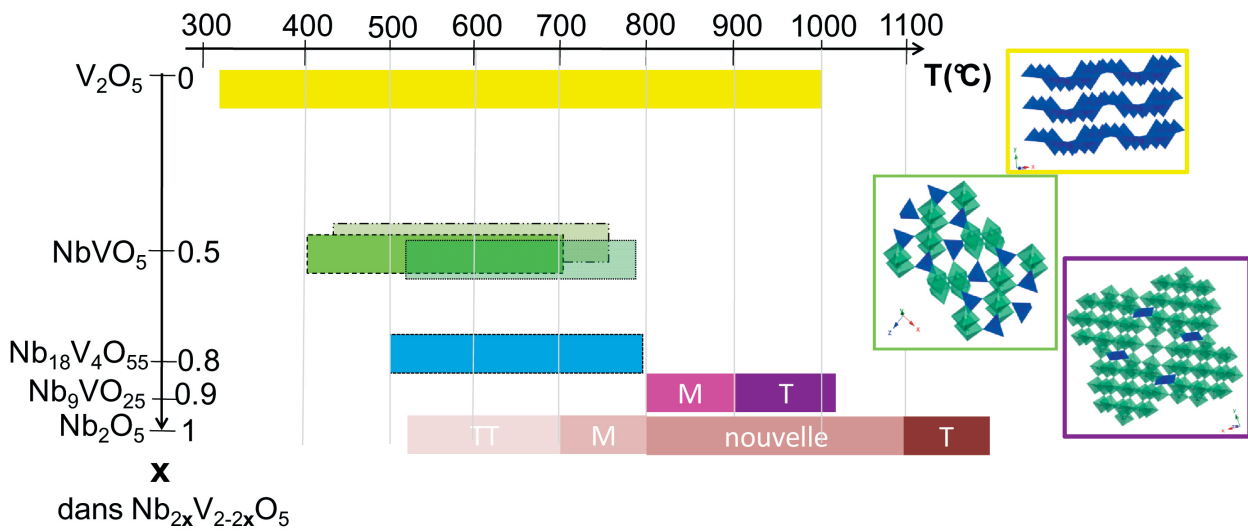


Figure 3.1. Diagramme de phases simplifié du système $V_2O_5 - Nb_2O_5$ représentant les zones de stabilité des phases cristallines d'oxydes mixtes de vanadium et de niobium. Ce schéma s'inspire des données rapportées dans les références [34, 63, 64, 66].

Parmi ces phases, seule la phase orthorhombique T- Nb_9VO_{25} découverte par Goldschmidt en 1960 est une phase thermodynamiquement stable qui peut être obtenue par voie solide classique à 1100°C en tenant compte du fait qu'à cette température de synthèse la vaporisation partielle de V_2O_5 est inévitable. La structure cristalline est formée par une combinaison de deux tétraèdres $[VO_4]$ et de 18 octaèdres $[NbO_6]$ par unité formulaire.

Les autres phases principales, à savoir $NbVO_5$, $Nb_{18}V_4O_{55}$ et M- Nb_9VO_{25} ($x = 0.9$), sont métastables. La figure 3.1 donne une idée de leur domaine de stabilité thermique qui dépend fortement des conditions de synthèse du matériau (nature de la poudre précurseur, vitesse de chauffe, mode de chauffage). Les domaines de température varient donc d'un auteur à l'autre [63].

Les points suivants présentent les caractéristiques essentielles des phases cristallines du système Nb-V-O, de la phase la plus riche en vanadium ($x = 0.5$) à la phase la plus appauvrie ($x = 0.9$).

3.2.2 $x = 0.5$

La phase $NbVO_5$ a été synthétisée en 1989 par Amarilla et al. par hydrolyse de $VO(OtBu)_3$ et de $NbCl_5$ [34]. La figure 3.2 montre différentes projections de la structure cristalline de $NbVO_5$. Cette structure contient des octaèdres $[NbO_6]$ reliés entre eux par un

sommet pour former des chaînes qui s'étalent suivant la direction [010]. Ces chaînes sont reliées entre elles par des tétraèdres [VO₄] via les sommets des polyèdres.

Un tel arrangement décrit une structure ouverte qui présente des canaux de deux types : (1) des canaux larges de section pentagonale (16.8 Å²) et (2) des canaux plus petits de section rhomboédrique (7.9 Å²) [34]. Ces sections sont évaluées à partir des arêtes des polyèdres des métaux de transition. Au vu de la présence de ses canaux et du haut potentiel de réduction du vanadium, Amarilla et son équipe ont, en 1996, envisagé la possibilité d'utiliser NbVO₅ comme matériau d'intercalation dans les accumulateurs au lithium. Ces travaux ont éveillé l'intérêt particulier pour ce type de composés dans le domaine des applications électrochimiques [34].

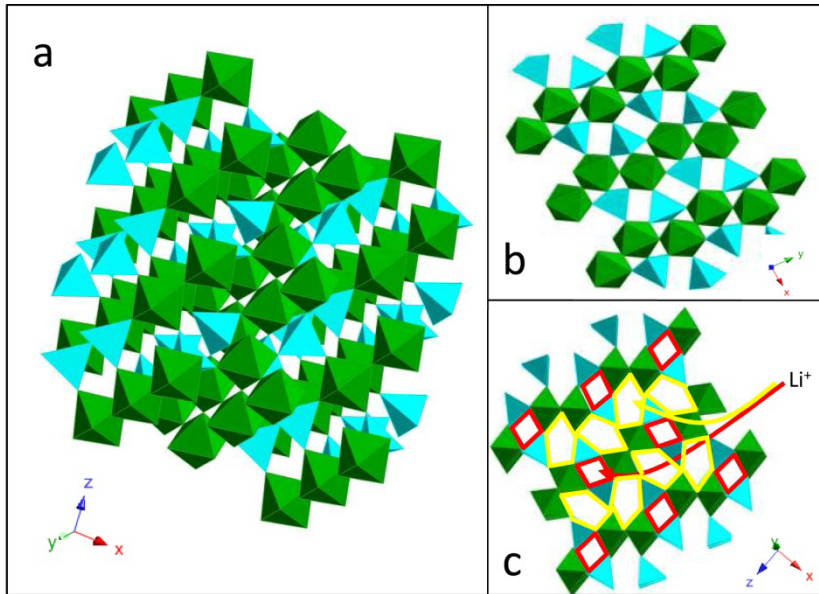


Figure 3.2. Représentations de la structure cristalline de $NbVO_5$, octaèdres de coordination NbO_6 (en vert), tétraèdres de coordination VO_4 (en bleu).

La synthèse de ce composé métastable exige généralement le recours à des voies de chimie douce de type sol-gel qui font intervenir les précurseurs alcoxydes ou chlorés du niobium et du vanadium dans différentes conditions d'hydrolyse et de condensation. Cette phase a toutefois été très longtemps difficile à obtenir avec un degré de pureté acceptable. Certaines modifications de la voie sol-gel classique ont été proposées afin de tenter d'augmenter la sélectivité de la réaction. En 2003, Sarzi-Amade et al. [56] ont montré que l'ajout d'acide citrique comme agent complexant tend à stabiliser la solution de précurseurs de niobium et de vanadium après ajout de l'eau ce qui favorise la formation de gel et conduit à l'obtention d'un système bien dispersé en niobium-vanadium. Toutefois, les phases correspondant à $x = 0.8$ et $x = 0.9$ sont également obtenues comme impuretés. En 2007 [57], la même équipe a eu recours aux matériaux hybrides organique-inorganique en tentant de disperser de façon homogène les précurseurs inorganiques ($H_8Nb_6O_{19} \cdot yH_2O$, NH_4VO_3) au sein d'une matrice polymère résultant de la copolymérisation d'un dérivé diallylamine et de l'acide maléique. Toutefois, après recuit, cette synthèse a abouti à un mélange de phases $x = 0, 0.8$ et 0.9 .

Ce n'est que très récemment, en 2009, que Mayer et Uhma [63] ont proposé deux méthodes qui conduisent toutes les deux à l'obtention de la phase $NbVO_5$ pure : (1) la voie du xérogel, qui met en œuvre l'hydrolyse de $NbCl_5$ et $VO(i-C_3H_7)_3$ en présence d'un très large excès d'eau et (2) le *freeze-drying*, pour une température de recuit entre 400 et 550°C.

Cette équipe allemande a également montré qu'il est possible d'obtenir cette phase à partir des oxydes, en chauffant un mélange stœchiométrique de V_2O_5 et de Nb_2O_5 au-dessus de la température de fusion de V_2O_5 pendant un temps court (680°C pendant 20 min), car V_2O_5 joue le rôle de fondant et assure l'homogénéité du mélange.

3.2.3 $x = 0.8$

La structure de $Nb_{18}V_4O_{55}$ ($x \sim 0.8$) reste encore méconnue. Cette structure fait actuellement en Allemagne l'objet d'une thèse dirigée par Mayer-Uhma. Les premiers résultats indiquent une structure orthorhombique dont les paramètres de mailles semblent conforter les résultats préliminaires de Yamagushi et al [65]. Elle peut être assez facilement obtenue sans impureté par voie solide ou xérogel à partir de 550 ou 600°C respectivement [63].

3.2.4 $x = 0.9$

La phase métastable $M-Nb_9VO_{25}$ ($x = 0.9$) a récemment été obtenue par Langbein et Mayer-Uhma [63] en traitant thermiquement un xérogel à 800°C . Sa structure est très proche de la phase $M-Nb_2O_5$, elle est présentée figure 3.3.

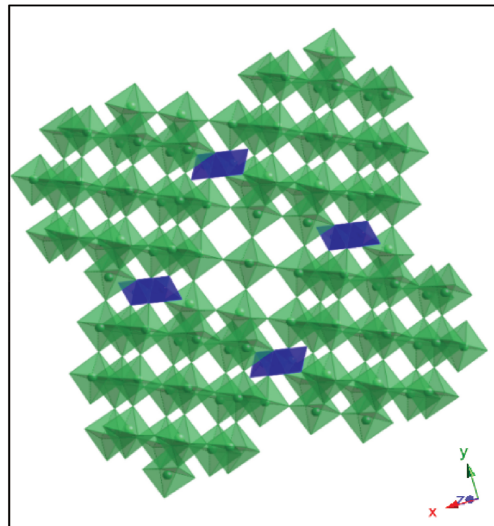


Figure 3.3. Représentation de la structure cristalline de $M-Nb_9VO_{25}$, octaèdres de coordination NbO_6 (en vert), tétraèdres de coordination VO_4 (en bleu).

Chapitre 3 : Choix du système V₂O₅ - Nb₂O₅

En conclusion, dans le système V₂O₅ - Nb₂O₅, seules trois phases cristallines mixtes de compositions différentes ($x = 0.5, 0.8$ et 0.9) sont susceptibles d'être formées. Ces dernières ne sont obtenues avec un haut degré de pureté que sous réserve de travailler dans des conditions expérimentales particulières qui conduisent à un mélange très homogène à l'échelle moléculaire.

Chapitre 4 : Synthèse des films hybrides d'oxydes mixtes de V-Nb

Ce chapitre constitue le début de la section expérimentale proprement dite de cette étude. Il présente la synthèse des films minces hybrides d'oxydes mixtes de vanadium et de niobium. Les films minces hybrides de composition nominale $V_{2-2x}Nb_{2x}O_5$, avec x qui varie de 0 à 1, sont préparés par *dip-coating* à partir d'une solution éthanolique contenant d'une part des précurseurs inorganiques et l'agent hydrolysant (eau) qui donnent naissance au réseau d'oxyde de vanadium et de niobium et d'autre part un agent structurant capable de s'organiser en micelles. Un schéma général de la procédure est présenté à la figure 4.1.

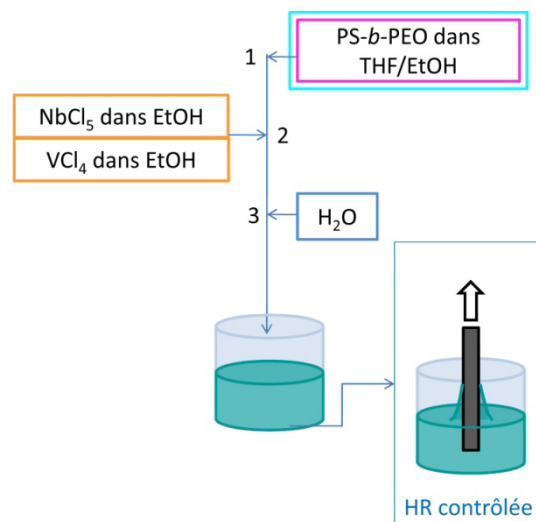


Figure 4.1. Schéma général d'addition des réactifs pour la préparation d'une solution de précurseurs qui sera utilisée pour le *dip-coating*.

Les trois premières sections de ce chapitre discutent du choix des précurseurs inorganiques, des surfactants et du substrat. Le mode opératoire adopté est ensuite exposé de façon détaillée. Enfin, les observations expérimentales aux différents stades de la préparation du film hybride sont décrites et le mécanisme de la synthèse est discuté en fonction des résultats de caractérisations et des informations disponibles dans la littérature.

4.1 Choix des précurseurs inorganiques

Les précurseurs inorganiques généralement utilisés sont les alcoxydes de métaux de transition ou les chloro-alcoxydes [68]. Ils présentent une haute acidité de Lewis et une coordination insaturée qui les rendent aptes à réagir rapidement avec des espèces nucléophiles ce qui conduit à des réactions rapides de polymérisation inorganique. Toutefois, si leur réactivité n'est pas contrôlée, des précipités comprenant des réseaux oxo-métalliques mal définis sont obtenus. Certaines stratégies utilisent des unités inorganiques pré-organisées bien définies appelées « *nanobuildingblocks* » (NBB) dont la taille doit être au moins quatre fois plus petite que la taille des micelles afin de pouvoir adopter la courbure de l'interface organique-solvant. [30].

Dans le cas présent, le choix des précurseurs inorganiques est d'autant plus important que la synthèse implique deux métaux de transition différents qui présentent des schémas d'hydrolyse et de condensation bien distincts, comme l'ont montré des études visant à synthétiser des gels de niobium et de vanadium purs [58]. Les précurseurs alcoxydes de vanadium se présentent sous la forme de monomères, alors que les alcoxydes de niobium (Nb^{5+}) se présentent majoritairement sous la forme de dimères [69] qui doit d'abord s'hydrolyser au niveau du groupe alcoxy pontant avant de polymériser selon un réseau ouvert à trois dimensions. Ces différences dans les cinétiques d'hydrolyse et de condensation rendent complexe la formation de gels mixtes V-Nb homogènes. Récemment, plusieurs groupes ont cherché à résoudre ce problème en utilisant différents types de précurseurs de vanadium et de niobium : NbCl_5 et alcoxydes de V [34, 56] ; alcoxyde de Nb et alcoxyde de V préhydrolysé en présence d'HCl à 20°C [58, 61] ; $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ et $\text{VO}(\text{Opr})_3$ en présence d'acide citrique (pour jouer le rôle d'agent chélatant et modifier les réactivités des précurseurs) [56]. Il ressort de ces études qu'un milieu acide est indispensable pour contrôler la cinétique d'hydrolyse et de co-condensation homogène des espèces. Le pH acide permet en effet de catalyser l'hydrolyse des espèces vanadium et niobium tout en empêchant leur condensation, comme décrit au chapitre 2 pour la synthèse de TiO_2 mésoporeux par EISA (point 2.5.3) et comme c'est le cas pour la plupart des métaux de transition.

En conséquence, les précurseurs choisis ici sont le chlorure de vanadium (4+) ($\text{VCl}_4(\text{l})$) et le chlorure de niobium (5+) ($\text{NbCl}_5(\text{s})$). En solution dans l'éthanol, ces précurseurs génèrent, in situ, un milieu très acide car l'échange partiel des ligands chlorures par des ligands éthoxy libère HCl, comme illustré dans les équations ci-dessous.



(Equation 4.1)



(Equation 4.2)

Le choix d'un précurseur de vanadium à l'état d'oxydation 4+, alors que les composés visés $V_{2-2x}Nb_{2x}O_5$ présentent un état d'oxydation 5+ pour le vanadium, est basé sur des résultats de la littérature [33, 70] qui ont montré que la présence d'une quantité significative de V^{4+} est indispensable pour obtenir un réseau inorganique mésoporeux à base de vanadium.

Indépendamment de tout caractère mésoporeux, pour obtenir un gel de V_2O_5 , il a été établi qu'au minimum un cinquième du précurseur hydrolysé de vanadium doit se trouver sous forme V^{4+} , le reste du vanadium se présente un état d'oxydation 5+ [70]. En effet, le groupe V^{4+} -OH étant moins acide que V^{5+} -OH, il joue le rôle d'initiateur de la polymérisation du réseau d'oxyde. Mais de la présence de V^{4+} dépend aussi l'obtention de films hybrides de VO_x dans des synthèses type EISA. Le rôle du V^{4+} est alors directement lié à la qualité de l'interface hybride surfactant-précurseurs inorganiques qui constitue un paramètre clé dans la synthèse de matériaux mésoporeux [33]. L'interaction privilégiée qui existe entre V^{4+} et l'agent structurant sera expliquée dans la section suivante après avoir évoqué la nature de l'interface hybride.

L'étude [33] a montré que dans un mélange V^{5+} - V^{4+} une teneur minimale de 70 % en V^{4+} est nécessaire pour obtenir un film hybride [33]. Afin d'assurer cette teneur minimale en V^{4+} , nous avons donc choisi de travailler avec le VCl_4 , un précurseur de vanadium qui contiendrait initialement 100 % de V^{4+} .

En pratique, les précurseurs chlorés sont malaisés à manipuler car, au contact de l'humidité de l'air, ils dégagent rapidement du HCl. C'est pourquoi des solutions-stocks de chloro-alcoxydes sont préparées, en ajoutant lentement les chlorures dans l'éthanol refroidi. Ces solutions-stocks de $VCl_{4-u}(OEt)_u$ et de $NbCl_{5-v}(OEt)_v$ ainsi obtenues dans un mélange d'éthanol et d'acide chlorhydrique sont faciles à manipuler et peuvent être conservées au réfrigérateur pendant plusieurs mois. La solution de chloro-éthoxyde de niobium est

Chapitre 4 : Synthèse des films hybrides d'oxydes mixtes de V-Nb

translucide, tandis que celle de chloro-éthoxyde de vanadium, initialement bleue, change de couleur après quelques jours pour virer au vert bouteille puis reste stable. Ce changement de coloration est attribué au changement d'état d'oxydation du V^{4+} (bleu) qui s'oxyde partiellement en V^{5+} (jaune) [33]. Les solutions de précurseurs seront préparées à partir de solution mère de chlorure de vanadium vieille de quelques jours et dont la coloration est constante.

4.2 Choix des surfactants

Le surfactant utilisé doit répondre à certains critères pour permettre, in fine, d'obtenir des films mésoporeux. Il doit être capable de former des micelles, sans quoi aucune mésophase à trois dimensions, par opposition à une organisation lamellaire, ne peut être obtenue. Il doit pouvoir interagir avec le précurseur inorganique afin de constituer les entités hybrides précurseurs à la base du concept des procédés EISA ou EIMP. Toutefois cette interaction ne doit pas être trop forte car elle doit autoriser la condensation des espèces inorganiques et le surfactant doit pouvoir être éliminé sans endommager le réseau inorganique fraîchement condensé [37]. Les surfactants chargés, de type ammonium quaternaire, qui donneraient lieu à des interactions électrostatiques sont donc proscrits.

Les agents structurants les plus couramment utilisés sont des copolymères amphiphiles, c'est-à-dire constitués d'une partie hydrophobe et d'une partie hydrophile non chargées. Généralement, la partie hydrophile est constituée d'oxyde de polyéthylène (PEO). Stucky et al. [71] ont en effet montré que les surfactants à base de PEO sont efficaces dans le *templating* de nombreux oxydes métalliques. Ainsi, la création de matériaux dits hybrides résulte de l'existence d'une interaction possible entre les précurseurs inorganiques et la partie hydrophile du surfactant (PEO). Cette interaction (M_T hydrolysé – PEO, M_T signifie métal de transition) peut s'opérer suivant deux mécanismes en fonction de la teneur en eau du milieu [68]. En l'absence d'eau ($H_2O/M_T < 1$), les interactions sont de type acide-base de Lewis. Les alcoxydes des métaux de transition, initialement tétracoordinés, sont de très bons acides de Lewis. Ils sont capables d'étendre leur coordination en acceptant un voire deux oxygène(s) de la chaîne PEO. Des synthèses de films hybrides sans eau comme agent hydrolysant ont été développées par Stucky et al. [37] aux prémices du développement des oxydes de transition mésoporeux afin de contourner le problème des réactions non contrôlées d'hydrolyse-condensation. Les réseaux d'oxydes se construisent alors par des processus de *cross-linking*. Dans les synthèses de type EISA, de l'eau est ajoutée à la solution des précurseurs modifiant le type d'interactions PEO-alcoxydes. En présence d'eau ($H_2O/M_T > 1$), l'interface surfactant-précurseurs inorganiques est dominée par des interactions plus faibles que les interactions de coordination que l'on rencontre en l'absence d'eau. Les interactions sont soit de nature dipolaire entre les espèces inorganiques hydrolysées qui présentent un caractère hydrophile marqué et les groupes EO, soit elles se traduisent par des liaisons hydrogènes entre l'O du PEO et un des ligands $-OH_2$ ou $-OH$ du métal de transition [31, 68, 72,].

La nature de l'interface hybride est à présent définie. Il est donc maintenant possible d'ouvrir une parenthèse afin d'expliquer pourquoi une interaction V^{4+} -surfactant est

Chapitre 4 : Synthèse des films hybrides d'oxydes mixtes de V-Nb

favorisée par rapport à une interaction V^{5+} -surfactant car cette information est à la base de notre choix pour un précurseur de vanadium de type VCl_4 et non $VOCl_3$. Dans une solution de précurseurs type contenant les espèces alcoxydes hydrolysées, V^{5+} se présente sous la forme d'une double pyramide (VO_{5+1}) à base carrée ($[VO(H_2O)_{5-u}X_u]^{(3-u)+}$ où $X = Cl-, EtO-, HO-$ ou encore H_2O-) [33]. Elle contient une liaison courte $V=O$. Tandis que l'espèce V^{4+} se trouve sous forme d'un octaèdre (VO_6) légèrement distordu $[VO(H_2O)_{5-v}X_v]^{(2-v)+}$ caractérisé par une liaison longue $V=O$. La molécule d'eau à l'opposé de la $V=O$ est celle qui donne lieu à la liaison H qui régit l'interface organique-inorganique. Cet $H(-O(H)-V)$ a un caractère plus acide dans le cas du V^{4+} que dans le cas du V^{5+} [33]. D'où les espèces V^{4+} vont former des liaisons hydrogène plus forte avec l'oxygène du PEO garantissant une meilleure stabilité des entités hybrides ainsi formées. Le caractère intrinsèquement faible de la liaison hydrogène assure toujours une interaction modérée avec l'agent structurant afin de permettre, par la suite, l'élimination aisée de l'agent structurant. C'est donc un bon compromis.

L'avantage de la présence de V^{4+} s'étend à l'étape de condensation du réseau inorganique autour de la phase organique formée par l'empilement des micelles d'agent structurant. Car si V^{5+} a tendance à former des structures de types lamellaires (Cf. V_2O_5) incompatibles avec la courbure des micelles, V^{4+} au contraire permet au réseau inorganique de se courber autour de la mésophase. Cette propriété est largement exploitée dans la synthèse de nanotubes [48, 23, 49] qui sont généralement de composition VO_x avec x compris entre 2 et 2.5. L'utilisation d'agents structurants plus grands qui donnent des micelles dont le rayon de courbure est plus large devrait autoriser la présence d'une grande quantité de V^{5+} .

La famille des « *Pluronic* », c'est-à-dire des copolymères triblocs amphiphiles de type PolyÉthylèneOxyde-PolyPropylèneOxyde-PolyÉthylèneOxyde (PEO-PO-PEO), est très couramment utilisée dans la synthèse de films minces mésoporeux. Citons par exemple, F127 ($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$) et P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) qui donnent naissance à des trous de 3 à 10 nm environ en fonction des conditions de synthèse [54].

Dans notre recherche, les premières tentatives de synthèse de films minces mésoporeux de $VNbO_5$ réalisées à l'aide de surfactant F127 n'ont pas permis d'accéder à un réseau mésoporeux. Ce dernier a donc rapidement été abandonné au profit d'autres plus adaptés à appréhender la susceptibilité des composés à base d'oxydes de vanadium et dont la caractéristique principale est d'être stable thermiquement.

L'étape critique identifiée par les auteurs dans la fabrication de films mésoporeux à base d'oxydes de vanadium est le passage d'un film hybride à un film mésoporeux [33]. Pour permettre au réseau inorganique de bien supporter l'étape d'élimination du surfactant, il est important qu'il soit résistant, c'est-à-dire que les espèces inorganiques soient fortement

condensées avant l'étape d'élimination de l'agent structurant. Comme la condensation du réseau inorganique est favorisée par un traitement thermique, il sera d'autant plus condensé que le surfactant se dégrade à haute température. Parmi des agents structurants dits « thermiquement stables » utilisés dans la synthèse de matériaux mésoporeux, on peut citer entre autres : le (*poly(ethylene-co-butylène)-b-poly(éthylène oxyde)*) appelé KLE, utilisé dans la synthèse de nombreux oxydes mésoporeux (Al_2O_3 [73], WO_3 [74], MoO_3 [36], Nb_2O_5 [36], Ta_2O_5 [36]) ainsi que les surfactants copolymères diblocs du type (*polystyrène-b-polyéthylèneoxyde*) dénommés couramment PS-*b*-PEO qui ont été utilisés entre autres par Brinker et al. [72] pour la synthèse de réseaux de silice mésoporeuse et plus récemment par Kuemmel et al. dans la préparation de nanocratères de TiO_2 [75]. A 300°C , par exemple, alors que les surfactants *Pluronic* sont complètement dégradés [37], ceux-ci ne le sont pas encore.

Des tests de synthèse à l'aide de KLE ont donc été réalisés dans le cadre de ce travail. Toutefois la solution des précurseurs obtenue n'était pas stable pendant plus d'une journée. Le polymère précipitait sans pouvoir se dissoudre à nouveau. En tenant compte du coût de ces produits, c'est la famille des PS-PEO, dont les solutions de précurseurs sont stables longtemps, qui a été investiguée en priorité.

Trois agents structurants amphiphiles diblocs du type polystyrène-*b*-polyoxydes d'éthylène (PS-*b*-PEO) de tailles différentes sont utilisés. Cette famille de polymère est représentée à la figure 4.2.

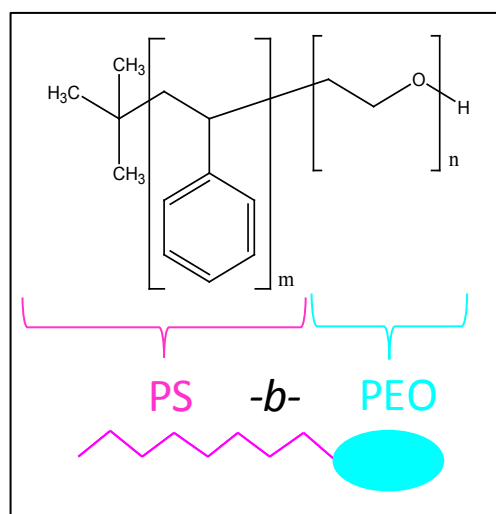


Figure 4.2. Formule semi-développée d'un agent structurant PS-*b*-PEO.

(En dessous) Une molécule de surfactant telle qu'elle sera schématisée dans la suite de ce document.

Chapitre 4 : Synthèse des films hybrides d'oxydes mixtes de V-Nb

Dans la suite de ce manuscrit, ces trois surfactants seront dénommés PSA, PSB et PSC. Les poids moléculaires des blocs PS et PEO sont présentés dans le tableau 4.1. Ces surfactants sont disponibles commercialement mais sont coûteux (environ 300 USD le gramme).

Tableau 4.1. Caractéristiques des trois surfactants PS-*b*-PEO utilisés, MM signifie Masse Molaire

Dénomination	MM chaîne PS (g/mol)	MM chaîne PEO (g/mol)	Nom commercial (Polymer Source)
PSA	17000	39000	P367-SEO
PSB	40000	110000	P4718-SEO
PSC	105000	190000	P4378-SEO

Les longueurs des chaînes PS et PEO augmentent de PSA à PSC. La partie PS est hautement soluble dans le tétrahydrofurane (THF), faiblement soluble dans l'éthanol et insoluble dans l'eau, tandis que la partie PEO est très soluble dans le THF, l'éthanol et l'eau.

4.3 Choix du substrat

Le substrat est choisi en fonction de la technique de caractérisation envisagée. Un substrat de silicium monocristallin orienté [100] est idéal pour les caractérisations microstructurales, en particulier pour les analyses ellipsométriques car il est très réflecteur. Cette caractéristique permet également de pouvoir juger en un coup d'œil de l'homogénéité de l'épaisseur du film car des films de différentes épaisseurs sont caractérisés par des couleurs différentes. Avant dépôt, le substrat de silicium doit subir un prétraitement afin d'améliorer la mouillabilité de la solution à son égard. Pour ce faire, il est oxydé en surface par un traitement de quelques heures dans une solution d'acide nitrique 2 mol/l. La couche superficielle hydrophile de SiO₂ ainsi formée favorise l'interaction avec les espèces inorganiques hydrophiles et la portion hydrophile du surfactant.

En revanche, les caractérisations électrochimiques exigent l'utilisation d'un substrat conducteur pour tenir le rôle de collecteur de courant. Dans ce cas, le substrat est constitué de verre recouvert d'une fine couche (10 nm) d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO pour « *Fluorine doped Tin Oxide* ») sur une de ses faces.

4.4 Mode opératoire

Dans une synthèse typique (figure 4.3), 100 mg de surfactant (PSA, PSB ou PSC) sont dissous dans 1,5 g de tétrahydrofurane (THF). La solution est chauffée pendant quelques minutes à 70°C afin de solubiliser complètement l'agent structurant. Une fois cette solution refroidie, nous ajoutons $2x$ ml de solution de NbCl_5 (0.9 mol/l dans l'éthanol) et $(2-2x)$ ml de VCl_4 (0.9 mol/l dans l'éthanol). La proportion surfactant / métal de transition (M_T) est ajustée de telle sorte que la solution contienne approximativement 1 unité EO/ M_T [31]. Nous ajoutons ensuite 1,4 g d'éthanol. Les proportions molaires M_T : solvant (EtOH + THF) sont à ce moment 1 : 50. La solution est ensuite équilibrée pendant 1 heure avant d'ajouter 0,32 g d'eau distillée, soit un rapport $\text{H}_2\text{O}/M_T = 10$ afin d'induire l'hydrolyse partielle [33] des espèces vanadium et niobium. La solution est ensuite conservée au réfrigérateur (à 10°C).

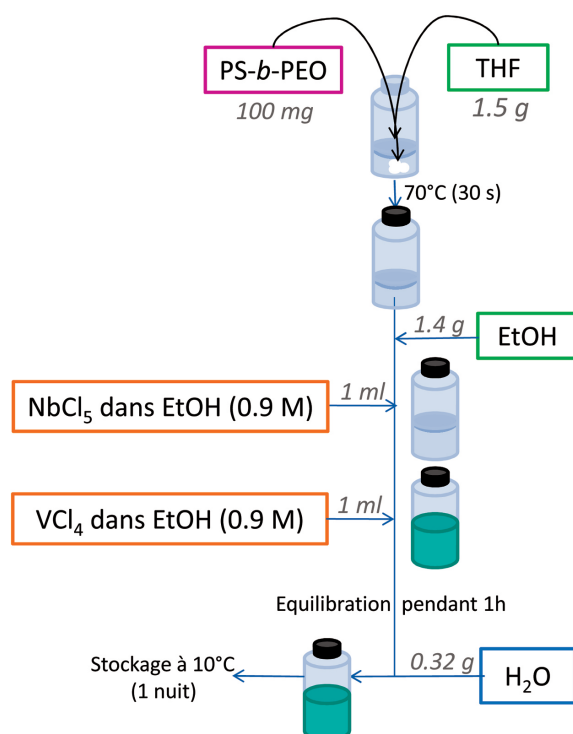


Figure 4.3. Schéma détaillé de la procédure de préparation de la solution précurseur destinée à la synthèse de films minces mésoporeux de VNbO_5 par dip-coating. M , pour molaire désigne des mol/l.

Chapitre 4 : Synthèse des films hybrides d'oxydes mixtes de V-Nb

Juste avant de réaliser le dépôt, la solution des précurseurs est chauffée pendant trois minutes à 70°C puis refroidie à la température ambiante. Ce cycle chauffage-refroidissement est répété trois fois afin de favoriser l'obtention de l'état d'équilibre entre les espèces organiques en solution. Une fois refroidie, une portion de la solution est versée dans une cellule en téflon qui a été usinée de telle sorte que la géométrie de son contenant soit calquée sur celle du substrat, de façon à pouvoir utiliser de petits volumes de solution.

Le processus de dépôt des films est illustré à la figure 4.4.

Le substrat fraîchement nettoyé, à l'aide d'un papier imbibé d'éthanol puis d'acétone, est alors trempé dans la solution de précurseurs puis retiré (processus de *dip-coating*). Cette dernière a été préalablement versée dans une cellule en téflon de faible contenance, à une vitesse qui varie de 1 à 2,5 mm/s dans une enceinte fermée. La vitesse de retrait fixe l'épaisseur du film, plus elle est élevée, plus le film est épais. L'humidité relative est fixée à 8 - 12% (atmosphère sèche).

Cette faible humidité relative permet une évaporation rapide des différents solvants : dans l'ordre, THF, éthanol et HCl. Dans ces conditions, le film obtenu présente une bonne qualité optique, autrement dit une couleur uniforme sur toute sa surface (à l'exception du bord inférieur), qui indique une épaisseur uniforme.

Après trempage, les films sont immédiatement stabilisés à 200°C pendant 5 à 10 min sur une plaque chauffante.

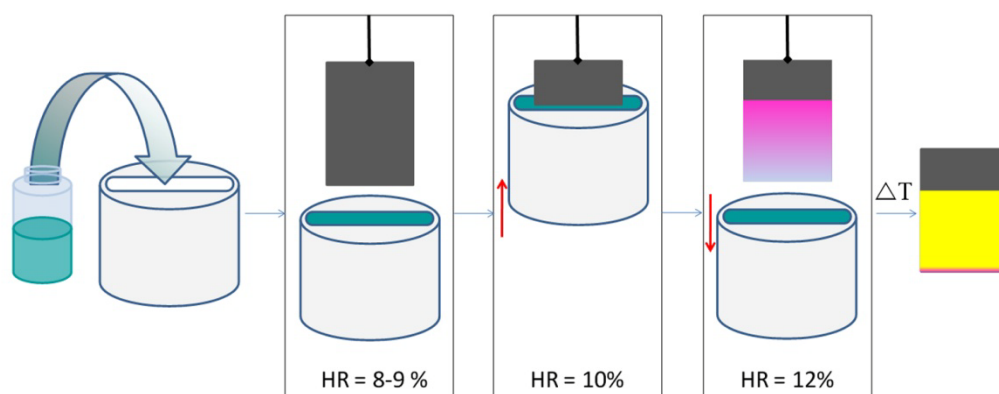


Figure 4.4. Schéma du processus de *dip-coating* sous atmosphère contrôlée suivi de la stabilisation du film. (En gris) représentation du substrat de silicium monocristallin.

Les films denses sont préparés dans les mêmes conditions mais sans ajouter l'agent structurant PS-*b*-PEO à la solution précurseur. Une petite quantité (environ 1 mg) de

surfactant de type *Pluronic* F127 est néanmoins ajoutée à la solution car elle améliore de façon significative la mouillabilité de celle-ci vis-à-vis du substrat et rend dès lors possible le dépôt d'une couche dense et homogène de solution.

4.5 De la solution aux films hybrides : observations et discussion

4.5.1 Solution de précurseurs (EISA ou EIMP ?)

Au chapitre 2, deux techniques de dépôt de type Soft-Templating de films minces mésoporeux ont été introduites, les méthodes EISA et EIMP. Elles diffèrent par le type d'entités hybrides surfactant-précurseur inorganique présentes dans la solution des précurseurs. Pour la technique EISA, l'entité hybride renferme une molécule de surfactant, tandis que dans le cas de l'EIMP, la partie organique de l'entité hybride est une micelle. Pour déterminer suivant quel mécanisme les films hybrides, dont la procédure de synthèse est décrite aux figures 4.3 et 4.4, se forment, il est nécessaire d'identifier la présence ou non de micelles en solution.

Au départ, les solutions de précurseurs à base de PSA et PSB sont turbides, ce qui donne une bonne indication de la présence de micelles en solution. La solution de PSC quant à elle est laiteuse et n'a pas tendance à sédimenter.

Pour autant que leurs tailles soient comprises entre 2 nm et 10 μm , la présence de micelles en solution peut être plus formellement mise en évidence grâce à la technique de diffusion lumineuse dynamique (DLS ou *Dynamic Light Scattering*⁴) qui permet d'en estimer le diamètre. Le principe consiste à faire passer un faisceau laser au travers d'une cellule contenant la solution des précurseurs. Si des micelles sont présentes elles vont diffuser la lumière. L'intensité diffusée suivant un certain angle est enregistrée. Celle-ci varie en fonction du temps car ces micelles sont soumises au mouvement brownien. De l'ajustement de cette évolution par une fonction d'auto-corrélation, la vitesse des micelles en solution est obtenue et peut-être reliée à leur diamètre. Le diamètre des micelles, mis en évidence par les mesures DLS, dépend des paramètres de viscosité et d'indice de réfraction du solvant. Dans cette étude, il s'agit d'un mélange EtOH – THF - H₂O, les paramètres de ce solvant ne sont donc pas connus. Les mesures de diamètres présentées dans cette section

⁴ Le dispositif utilisé au laboratoire est de la marque VISCOTEK (Modèle 802 DLS). Le programme de traitement des résultats est Omnisize (Version 3.1).

sont obtenues à partir des paramètres de l'éthanol pur. Elles sont donc à considérer avec prudence et sont mentionnées à des fins de comparaison.

Les solutions de précurseurs préparées suivant le mode opératoire schématisé à la figure 4.3 en utilisant les surfactants PSA, PSB et PSC ont été caractérisées par DLS. Cette méthode permet de confirmer la présence de micelles dont le diamètre moyen augmente lorsque la taille de l'agent structurant augmente. Il est évalué à 40 nm pour PSA, 100 nm pour PSB et 350 nm pour PSC. Il présente une distribution en taille très étroite pour PSA et PSB tandis que la distribution est plutôt polydisperse dans le cas de la solution à base de PSC. L'utilisation du THF qui est un bon solvant des deux chaînes de polymères permet de solubiliser le polymère, tandis que l'ajout d'éthanol qui est un mauvais solvant du bloc PS engendre la formation de micelles constituées d'un cœur de polystyrène et d'une couronne de PEO [75].

Quel que soit le surfactant utilisé, c'est donc le mécanisme EIMP qui régirait la formation de films hybrides à partir de ces solutions de précurseurs. Les entités en solution seraient donc constituées de micelles dont la partie hydrophile de PEO interagirait avec les précurseurs inorganiques. Si c'est le cas, la morphologie des micelles s'en trouverait affectée car leur taille dépend non seulement du taux d'encombrement du bloc de cœur mais également de l'existence de forces interfaciales entre la couronne et les molécules de solvant et de précurseurs inorganiques environnantes [42]. Afin de mettre en évidence l'existence de ces interactions qui prouverait la présence en solution d'espèces hybrides micellaires, des solutions de référence ont été préparées sans précurseur inorganique. Dans ce cas, le mode opératoire présenté figure 4.3 a été modifié en substituant les 2 ml de solutions mères de niobium et de vanadium prévues dans le mélange, par 2 ml d'EtOH pur. L'analyse DLS de ces solutions de référence révèle une nouvelle fois la présence de micelles mais dont les diamètres sont plus petits que pour les solutions contenant les précurseurs inorganiques, 20 nm pour la solution de référence à base de PSA, 60 nm pour PSB et 100 nm pour PSC. L'augmentation significative du diamètre des micelles en présence de précurseurs inorganiques (de 20 à 40 nm pour PSA, de 60 à 100 nm pour PSB et de 100 à 350 nm pour PSC) tend à prouver que ces derniers interagissent avec les micelles pour former les entités hybrides micellaires requises dans le procédé EIMP. La formation de ces entités est illustrée figure 4.5.

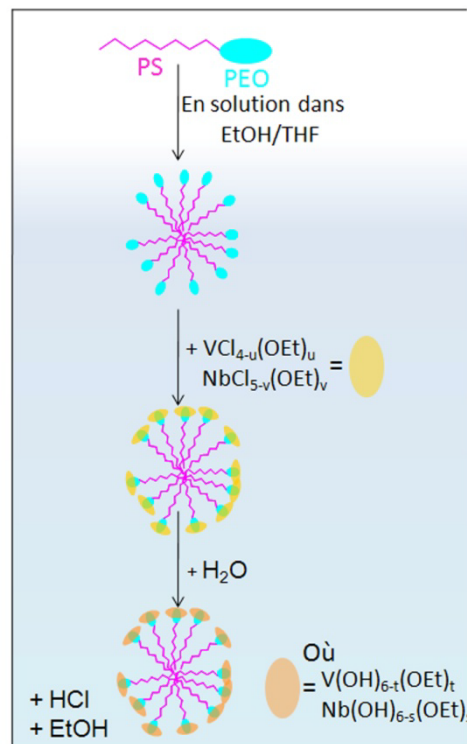


Figure 4.5. Schéma de formation des entités micellaires hybrides présentes dans les solutions de précurseurs à la base du procédé EIMP de formation de films minces hybrides.

Les interactions précurseurs hydrolysés-PEO sont des interactions dipolaires faibles ou des liaisons H [33], car la quantité d'eau ajoutée n'est pas négligeable et répond à la condition $H_2O / M_T > 1$ ($= 10$).

4.5.2 Les films hybrides

Après le *dip-coating*, les films sont immédiatement stabilisés à 200°C pendant 5 à 10 minutes sur une plaque chauffante.

Une micrographie prise en microscopie électronique à transmission⁵ (TEM pour *Transmission Electron Microscopy*) d'un film stabilisé de $VNbO_5$ qui a été obtenu à partir d'une solution de précurseurs contenant le surfactant PSA est présentée figure 4.6.

⁵ Les analyses de microscopie électronique sont réalisées au Centre d'Appui Technologique de Microscopie (CAT μ) de l'Université de Liège. Les micrographies TEM sont obtenues à partir de films grattés et dispersés dans l'éthanol, à l'aide du microscope électronique TECNAI G2 TWIN (source d'électrons LaB₆, tension d'accélération 200 kV).

Chapitre 4 : Synthèse des films hybrides d'oxydes mixtes de V-Nb

Cette image montre qu'il est possible d'obtenir un réseau hybride de type vermiculaire organisé à longue distance dans les conditions de synthèse décrites à la section 4.4 pour la composition stœchiométrique VNbO_5 . Cet agencement vermiculaire non ordonné courte distance est le résultat d'un *dip-coating* réalisé sous atmosphère sèche et d'une stabilisation qui vient très rapidement après le retrait, à savoir, dès que le premier front de séchage des solvants très volatiles (THF et EtOH) est terminé. Le réseau ne dispose donc ni du contenu en eau, ni du temps nécessaire à son organisation. Un dépôt réalisé à plus haute humidité relative dans la chambre du *dip-coater* conduit toujours à un film de mauvaise qualité optique, c'est-à-dire dont la couleur est très inhomogène sur toute la surface, soit un film dont l'épaisseur varie. Toutefois, l'accès à une structure *wormlike* est satisfaisante dans le cadre de l'application visée.

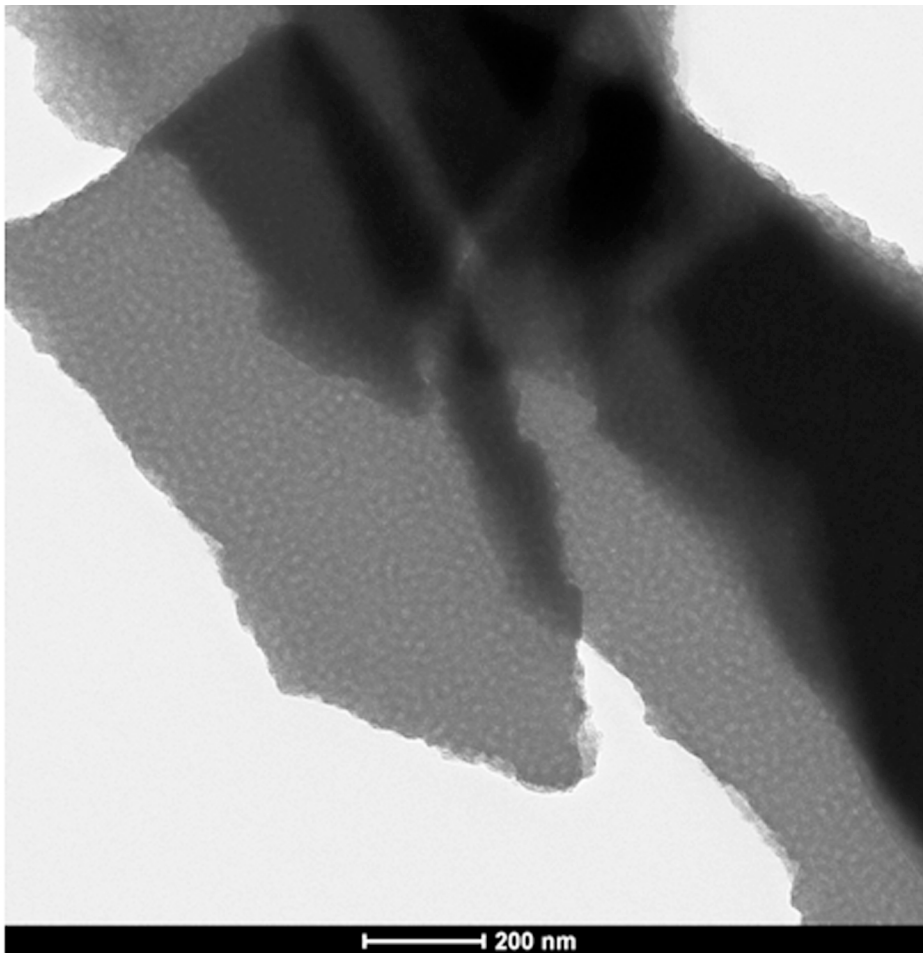


Figure 4.6. Micrographie TEM d'un film hybride à base de surfactant PSA de composition VNbO_5 obtenu à partir de la procédure illustrée figure 4.4 (vitesse de retrait 2.5 mm/s) et stabilisé à 200°C (10 min).

Au cours de ce traitement thermique, le film change de couleur. Lorsqu'une vitesse de retrait de 2.5 mm/s est utilisée, la couleur d'un film type de VNbO₅ passe du rose au jaune, ce qui signifie que l'épaisseur du film diminue. Cette contraction s'opère perpendiculairement au substrat et entraîne la fusion des cœurs de micelles au sein du film [75], comme schématisé sur la figure 4.7.

La figure 4.7A illustre l'agencement des micelles hybrides après l'évaporation du premier front de solvants organiques très volatils, le THF et l'éthanol. Le traitement thermique de stabilisation conduit à un réseau hybride dont les futurs pores, encore remplis d'agent structurant, seraient connectés (figure 4.7B). Ce dernier point sera vérifié au chapitre 6.

L'obtention d'un film mésoporeux à partir du film hybride présentée à la figure 4.6 ou schématisée par la figure 4.7B nécessite donc d'éliminer la partie organique. Dans le cas de composés à base d'oxydes de vanadium cette étape est particulièrement délicate. En effet, l'échec de l'élimination du surfactant conduit à un film « écroulé » comme présenté par la figure 4.7D pour lequel le réseau poreux s'est effondré. Si, au contraire, on parvient à éliminer le surfactant avec succès, comme montré à la figure 4.7C, le film obtenu est alors mésoporeux dans les trois dimensions.

Le chapitre suivant traite précisément du passage du film hybride au film mésoporeux, en justifiant le choix du processus d'élimination de l'agent surfactant.

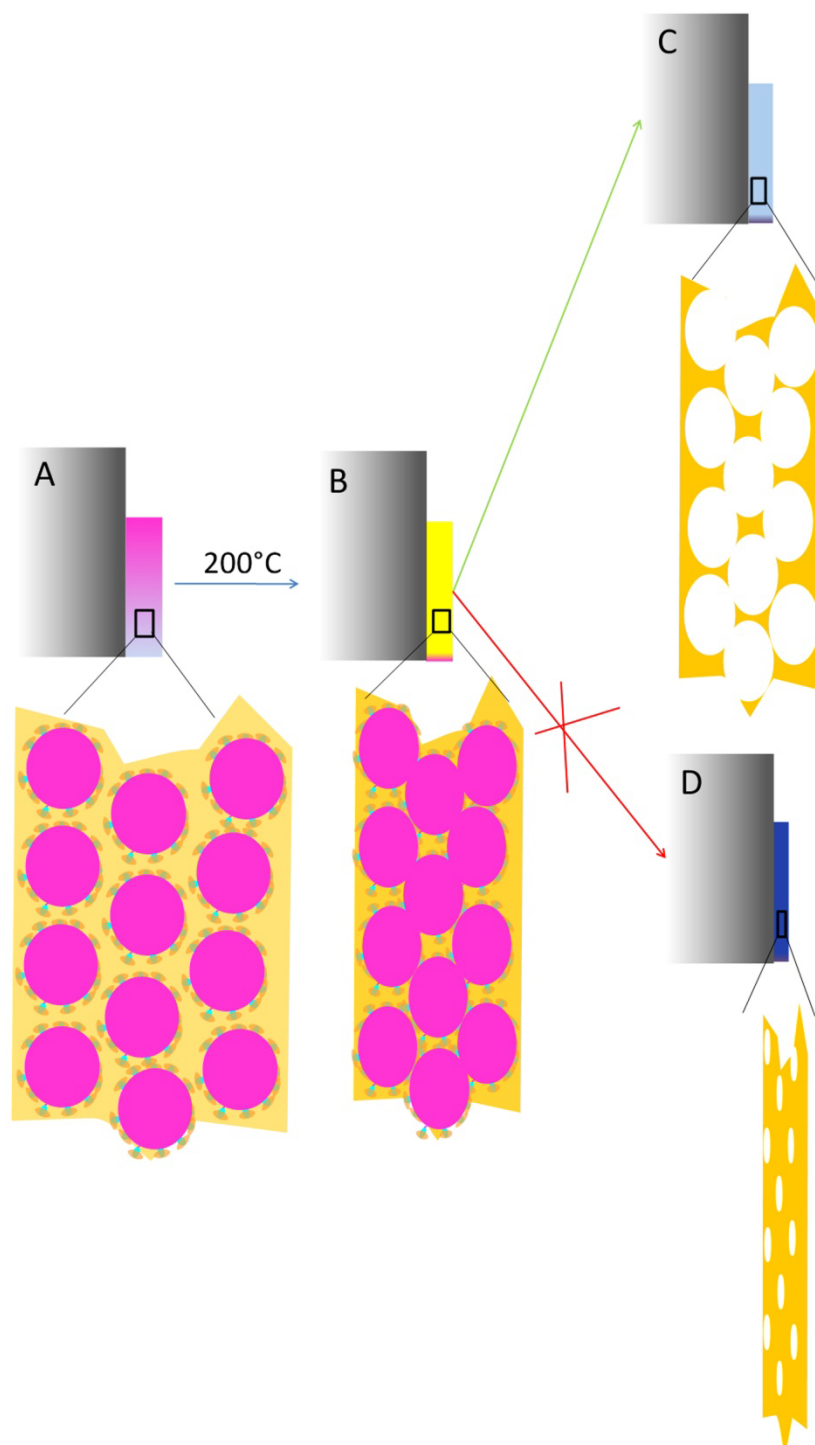


Figure 4.7. Schéma de sections de films minces et zooms obtenus à partir d'une solution de précurseurs préparée dans les conditions résumées figure 4.3.
(A) juste après le dépôt et l'évaporation des solvants organiques (THF, EtOH)
(B) après stabilisation à 200°C (5 min)
(C) après une étape d'élimination réussie du surfactant
(D) après une étape d'élimination échouée du surfactant.

Chapitre 5 : Du film hybride au film mésoporeux

Après stabilisation à 200°C, les films sont qualifiés d'hybrides car ils comportent à la fois une phase organique, l'agent structurant qui remplit les pores et une phase inorganique, le réseau peu condensé d'oxyde mixte de V-Nb. Le passage du film mince hybride au film mince mésoporeux nécessite l'élimination du surfactant. Ce dernier peut être enlevé par différentes méthodes, par exemple : l'extraction par un solvant, un traitement UV ou un traitement thermique. Cette étape est influencée par la configuration template-précurseurs inorganiques. Par exemple, des surfactants très fortement liés demandent des traitements thermiques très énergétiques avec un risque de destruction du réseau poreux inorganique peu condensé et encore fragile. C'est la raison pour laquelle les surfactants de type ionique sont proscrits dans le cas des métaux de transition. Lorsque les interactions template-réseau inorganique sont faibles, des processus d'extraction peuvent suffire.

Dans ce travail, le traitement thermique a été préféré à l'extraction ou au traitement UV car cet apport d'énergie permet de poursuivre le phénomène de déshydratation et donc de condensation des murs inorganiques qui conduit à leur renforcement mécanique. Au-delà de la consolidation du squelette inorganique, le traitement thermique peut aussi conduire à la cristallisation de nanoparticules au sein des murs inorganiques. Une étude cristallographique sur des poudres analogues de différentes compositions a également été conduite et permet de montrer les phases cristallines susceptibles d'être obtenues à partir des solutions de précurseurs présentées figure 4.3, elle est reportée au chapitre 9 (appendice A).

Ce chapitre a pour but d'étudier l'évolution de la mésostructure et de la cristallinité des films minces soumis à un traitement thermique. Pour ce faire, les films sont caractérisés par une combinaison de techniques : microscopies électroniques à balayage, à transmission et d'imagerie de force atomique (SEM⁶, TEM, AFM⁷), diffraction de rayons X en incidence rasante⁸ et thermo-ellipsométrie⁹. Dans la première partie, l'accent est mis sur la

⁶ Les analyses par microscopie électronique à balayage (SEM) sont réalisées à l'aide d'un microscope Philips XL30 FEG-SEM disponible à la CAT μ (ULg).

⁷ Les images AFM sont obtenues à l'aide du dispositif Veeco DI-CPII en mode non contact.

⁸ Les diffractogrammes de rayons X en incidence rasante sont obtenus à l'aide du diffractomètre Bruker D8 (Source de RX : CuK α). Ils sont enregistrés avec un incidence de 1° pour le tube de RX, un pas de 0.04 °/s, et sont accumulés à raison de 3 s/step. Cette méthode de caractérisation est disponible dans notre laboratoire LCIS-CMI (ULg).

composition $x = 0.5$ (VNbO_5), il s'agit de la composition dont la phase cristalline correspondante est, dans le système V-Nb-O, la plus riche en vanadium. Dans la seconde partie, l'étude est élargie aux autres compositions. Une remarque préliminaire s'impose en ce qui concerne les températures mentionnées dans le texte. On constate en effet que selon les techniques de caractérisation employées, des températures caractéristiques différentes peuvent être déterminées pour un même phénomène. Ceci résulte des différentes méthodes de chauffage utilisées : dans la cavité d'un four ou par conduction thermique via le substrat.

5.1 Composition VNbO_5 ($x = 0.5$)

5.1.1 Faisabilité du passage d'un film hybride à un film mésoporeux (VNbO_5)

Comme mentionné ci-dessus, la transformation des films minces hybrides stabilisés en films minces mésoporeux nécessite l'élimination de l'agent structurant organique par un traitement thermique. Pour obtenir la mésoporosité recherchée, il est nécessaire que l'architecture inorganique soit suffisamment résistante pour éviter un effondrement lors de la décomposition du surfactant en produits gazeux.

La résistance de l'architecture inorganique par rapport à l'élimination de l'agent structurant peut rapidement être testée en soumettant le film à un chauffage de type trempe à une température suffisamment élevée que pour dégrader, au moins partiellement, l'agent structurant. Ainsi, des films préparés avec chacun des surfactants PSA, PSB et PSC selon le mode opératoire détaillé au chapitre 4 (section 4.4, vitesse de retrait de 1 mm/s) sont placés pendant 10 minutes dans un four préchauffé à une température de 350°C.

Les résultats des caractérisations AFM et TEM des films à l'issue de ce traitement thermique sont présentés sur la figure 5.1. Les micrographies TEM mettent en évidence la présence d'un réseau inorganique architecturé soit poreux soit hybride mais en tous les cas pas effondré. L'existence de pores proprement dit, c'est-à-dire vidés, du moins partiellement, de la matière organique, peut être déduite du relief observé en AFM. L'existence de cette architecture poreuse constitue donc une première preuve que le réseau inorganique est suffisamment résistant pour supporter l'élimination du surfactant, ce qui est très encourageant.

⁹ Toutes les mesures ellipsométriques présentées dans ce travail ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) de l'Université Pierre et Marie Curie. L'ellipsomètre utilisé est un spectromètre UV-Visible (240-1000 nm) à angle variable de Woollam (Logiciel WVase32).

A partir de ces images, il est possible d'estimer le diamètre des pores et l'épaisseur des murs inorganiques. Les résultats sont résumés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1. Taille des pores et épaisseurs des parois inorganiques en fonction du type d'agent structurant pour des films minces mésoporeux de $VNbO_5$ ($x = 0.5$) à base de PSA, PSB et PSC recuits à 350°C (10 min).

Agent structurant	Diamètres des pores (nm) (AFM)	Diamètres des pores (nm) (TEM)	Épaisseur des murs (nm) (AFM)	Épaisseur des murs (nm) (TEM)
PSA	~20	~15	~20	~15
PSB	~45	~50	~50	~30
PSC	De 90 à 140	De 100 à 200	De 70 à 90	~80

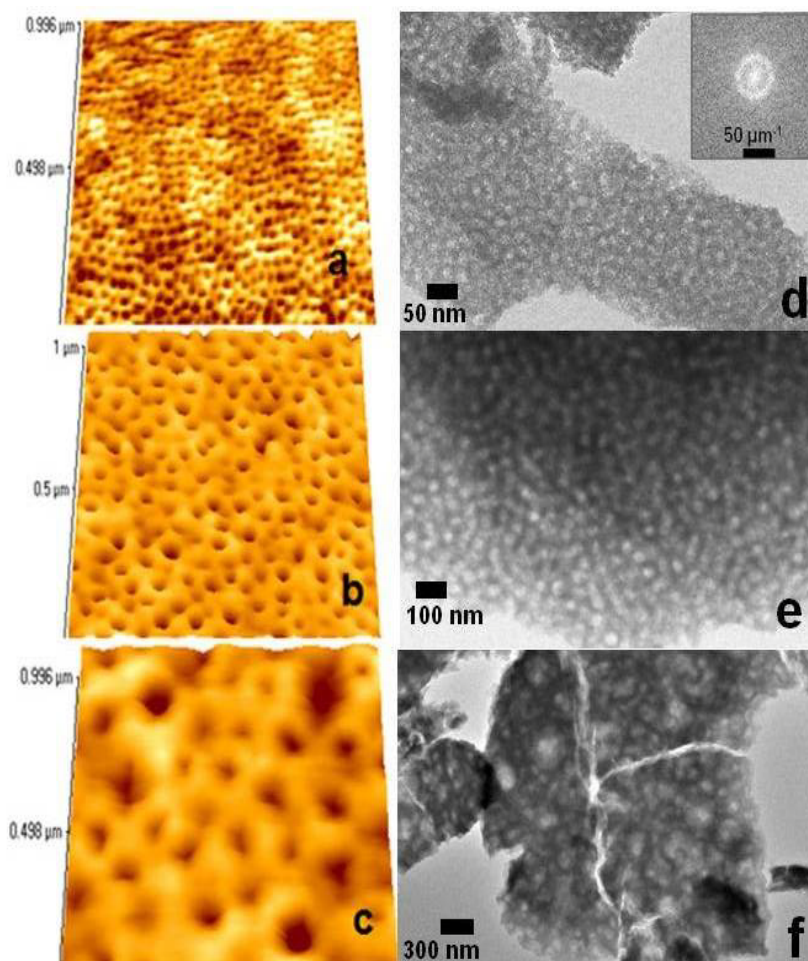


Figure 5.1. Caractérisations AFM (a,b,c) et TEM (d, e, f) de films minces mésoporeux de $VNbO_5$ ($x = 0.5$) à base de PSA (a, d), PSB (b, e) et PSC (c, f), recuits à 350°C (10 min).

Encart de la figure 5.1d : transformée de Fourier de la micrographie correspondante.

Chapitre 5 : Du film hybride au film mésoporeux

Les caractérisations TEM et AFM s'accordent sur le fait que la taille des pores et des parois inorganiques a tendance à augmenter avec la taille du surfactant. Notons également que la distribution en taille des pores est étroite pour les films à base de PSA et de PSB, alors qu'elle est très large dans le cas des films à base de PSC, conformément à ce qui avait été observé, au chapitre 4 (point 4.5.1) pour la distribution en taille des micelles dans la solution des précurseurs.

La taille des pores serait dictée principalement par la taille du cœur de polystyrène de la micelle [30]. Dans notre cas, le diamètre moyen des pores augmente dans un rapport PSA : PSB : PSC de **1 : 2.7 : 6.8** (Cf. 17.5 nm : 47.5 nm ; 120 nm (tableau 5.1)). Cette relation est en effet très proche du rapport observé pour les longueurs des chaînes de polystyrène : **1 : 2.35 : 6.2** (pour PSA : PSB : PSC) (Ce dernier rapport est obtenu à partir du rapport des MM (g/mol) des chaînes PS des surfactants 17000 (PSA) : 40000 (PSB) : 105000 (PSC), tableau 4.1).

L'épaisseur des murs inorganiques dépend, en revanche, de la longueur des chaînes de PEO [30]. Pour chaque surfactant, la longueur de la chaîne de PEO (Cf. MM (g/mol) 39000 (PSA) : 110000 (PSB) : 190000 (PSC), tableau 4.1) est environ deux fois plus grande que la chaîne PS (Cf. 17000 (PSA) : 40000 (PSB) : 105000 (PSC), tableau 4.1). Toutefois, la taille des murs inorganiques reste généralement du même ordre de grandeur que le diamètre des pores correspondants. Cette observation est en accord avec le fait que les chaînes de PEO adoptent une configuration repliée qui permet d'ailleurs la condensation des espèces métalliques complexées.

Sur base des figure 5.1a et d, on remarque que dans le cas du film à base de PSA, la distribution en taille des pores semble homogène. La structure poreuse présente une périodicité isotrope à longue distance caractéristique d'un réseau de type vermiculaire ou *wormlike* et qui est mis en évidence par le cercle présent dans la transformée de Fourier illustrée en encart dans la figure 5.1d.

Les films mésoporeux ont, par définition, des pores compris entre 2 et 50 nm. Les films à base de PSA font donc incontestablement partie de la classe mésoporeuse, les films PSB sont à la limite du domaine méso tandis que les films à base de PSC sont classés dans la catégorie des films minces macroporeux. Il est anecdotique de noter que, dans le cas des films PSC, le diamètre moyen des pores (environ 90 nm) est supérieur à l'épaisseur du film obtenu par ellipsométrie classique (50 nm), ce qu'on pourrait expliquer par le fait que le film est perforé c'est-à-dire que les trous donnent accès directement au substrat.

5.1.2 Evolution thermique de la mésostructure

La section qui suit étudie en deux étapes l'évolution de la mésostructure des films hybrides en fonction de la température.

Une première approche attaque le sujet, sur base d'informations ponctuelles collectées sur une série de films recuits à des températures discrètes, par des techniques de microscopie électronique à balayage et de diffraction de rayons X en incidence rasante.

Dans un second temps, un suivi en continu par thermo-ellipsométrie, du comportement des films en cours de chauffage permet d'affiner les résultats obtenus lors de l'approche initiale.

5.1.2.1 Analyses XRD et SEM

Le comportement de la mésostructure d'un film hybride stabilisé de VNbO_5 , en fonction d'un traitement thermique visant à éliminer l'agent structurant voire à cristalliser le réseau inorganique, est tout d'abord examiné. Pour ce faire, une série de films de composition $x = 0.5$, à base de PSB, stabilisés quelques minutes à 200°C , sont traités dans un four à moufle avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Ces films sont ensuite analysés par diffraction des rayons X (XRD) et par microscope électronique à balayage (SEM). Le croisement des résultats obtenus pour cinq représentants de ces films, qui ont été traités à 472 , 520 , 530 et 600°C , est présenté à la figure 5.2.

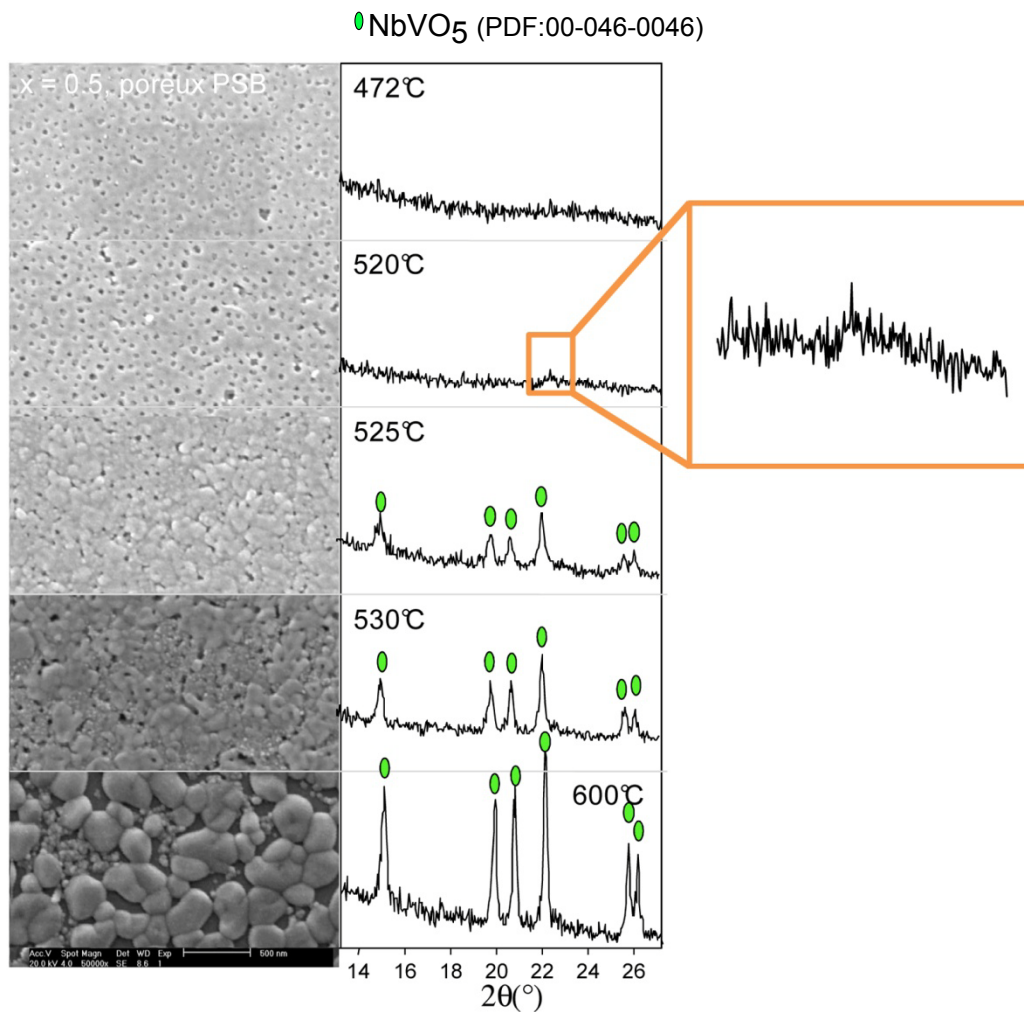


Figure 5.2. Micrographies SEM (à gauche) et diffractogrammes de RX correspondants (à droite) de films minces à base de PSB de composition VNbO₅ ($x = 0.5$) stabilisés à 200°C (5 min) puis traités thermiquement à 10°C/min à différentes températures (472, 520, 525, 530 et 600°C),

Jusqu'à 520°C, une structure poreuse est observée sur les analyses SEM. Lorsque la température augmente au-delà de 520°C, des sortes de grains lisses s'étalent sur les pores et comblent ces derniers. A partir de 600°C, la microstructure du film se présente sous forme de gros grains agglomérés qui coexistent avec de très petits grains et laisse entrevoir des portions de substrat nu. L'analyse des diffractogrammes de RX en fonction de la température de recuit révèle l'apparition de réflexions caractéristiques de la structure cristalline de NbVO₅ à partir de 525°C. C'est précisément à partir de cette température que le réseau poreux est détruit. La taille moyenne des cristallites, évaluée à l'aide de la formule

de Scherrer¹⁰ appliquée au diffractogramme à 525°C, est d'environ 350 nm, soit la taille des grains lisses observés en surface qui est supérieure à la taille des parois inorganiques. L'effondrement de la mésostructure semble donc intimement lié au phénomène de frittage diffus des grains une fois cristallisés. Ce processus de frittage diffus consiste en la diffusion de matière des grains cristallisés les plus petits vers les grains cristallisés les plus gros afin de diminuer l'énergie de surface du système [76]. Dans la littérature, une destruction de la mésostructure suite à la cristallisation du réseau inorganique est mentionnée pour certains oxydes de métaux de transition [36, 37, 74]. Le film traité à 600°C présente la situation extrême où la réorganisation des grains cristallisés par un mécanisme de frittage diffus a permis de minimiser l'énergie de surface du film.

Toutefois, une observation minutieuse du diffractogramme du film traité à 520°C fait apparaître une petite réflexion qui pourrait correspondre à la présence de petites cristallites, de l'ordre d'une vingtaine de nm. Cette taille est inférieure à la taille des murs inorganiques, ce qui pourrait expliquer le fait que le réseau poreux est préservé (figure 5.2, image SEM à 520°C). Si de petites cristallites sont observées dès 520°C, cela signifie que la température de cristallisation est légèrement inférieure à 520°C dans les conditions de cette étude (chauffage dans un four à moufle à 10°C/min). En à peine 30 secondes, temps nécessaire pour passer de 520°C (= température d'apparition des premières cristallites) à 525°C (= température où la taille des cristaux atteint 350 nm), les cristaux ont crû de manière significative. Dans le cas de ce système VNbO₅, une fois activé, le phénomène de nucléation-croissance des grains est donc extrêmement rapide. De ce fait, une taille de grains cristallisés compatible avec la taille des parois est d'autant plus difficile à obtenir.

Dans le cas de films de PSB, pour lesquels le diamètre des parois inorganiques est d'environ 50 nm, une issue favorable à l'obtention de films mésoporeux et cristallisés peut être envisagée. De cette issue est née la recherche d'un traitement thermique qui tend à apporter l'énergie suffisante pour cristalliser, c'est-à-dire induire le phénomène de nucléation et de croissance des grains, sans atteindre des tailles de grains importantes : 520°C (1 min) - 530°C (30 s) - 540°C (30 s) - 550°C (30 s). Ce traitement a été contrôlé à chaque étape par diffraction des rayons X. A l'issue de la dernière étape du recuit, une réflexion qui correspond au début de la cristallisation de NbVO₅ apparaît sur le diffractogramme de rayons X illustré sur la figure 5.3(C).

La micrographie TEM correspondante est présentée figure 5.3(A). Des pores sont toujours visibles. Un zoom de cette image est présenté figure 5.3(B1). Lorsque cette portion

¹⁰ Formule de Scherrer utilisée : Taille des cristallites = $(0.89 \times 1.5406) / (\cos(2\theta) \times FMWH \text{ réel})$; où 2θ (radian) et FMWH réel (radian) est la largeur à mi-hauteur d'une réflexion du diffractogramme de rayons X corrigée pour tenir compte de la largeur instrumentale.

Chapitre 5 : Du film hybride au film mésoporeux

poreuse de l'échantillon est observée en chambre sombre (figure 5.3(B2)), des points très brillants apparaissent sur les parois inorganiques. Or lorsque l'on examine en transmission l'image formée par le faisceau diffracté (image en champ sombre), comme les cristaux diffractent les électrons de manière constructive, les zones cristallisées apparaissent en taches très claires. Ces points très brillants sur la figure 5.3(B2) suggèrent donc bien la présence de cristallites détectés en XRD. Il est donc possible en choisissant des tailles de parois inorganiques suffisamment épaisses et en contrôlant le recuit d'obtenir un film mince mésoporeux de NbVO_5 partiellement cristallisé.

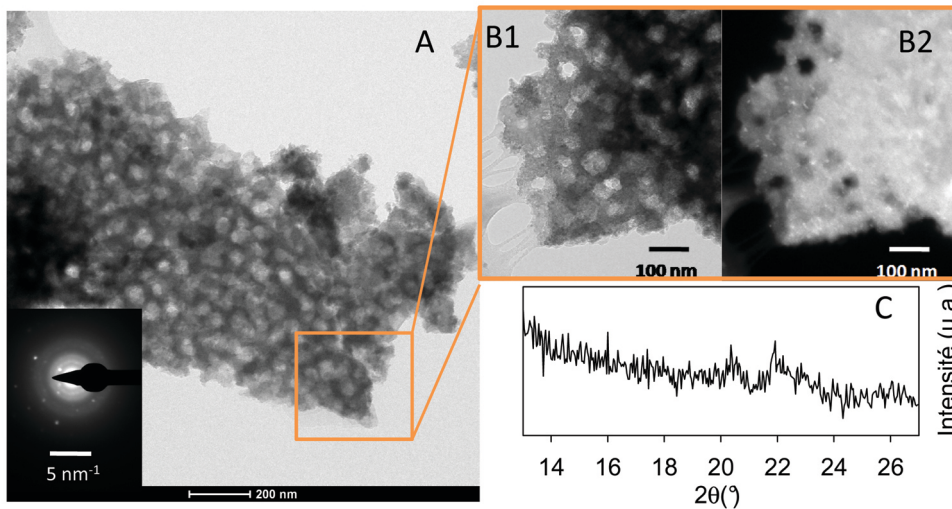


Figure 5.3. (A) Micrographies TEM (champ clair) d'un film mince de VNbO_5 ($x = 0.5$) à base de PSB stabilisé à 200°C (5 min), calciné à 350°C (10 min) puis recuit suivant le cycle 520°C (1 min) - 530°C (30 s) - 540°C (30 s) - 550°C (30 s). (B) Zoom sur la partie encadrée du film en (A) (B1) en champ clair et (B2) en champ sombre. (C) Diffractogramme de RX en incidence rasante du film en (A). Encart (A). Figure de diffraction électronique de (B)

5.1.2.2 Thermo-ellipsométrie

Ces analyses ont pu être affinées par une analyse in situ du comportement de la mésostructure d'un film mince en fonction de son traitement thermique. Ce suivi particulier fait appel à une technique très performante développée récemment par D. Grosso de l'équipe de C. Sanchez du « Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris » (LCMCP) [77]. Elle permet de caractériser un film en cours de chauffage, en termes d'épaisseur et d'indice de réfraction, par ellipsométrie. Cette méthode porte le nom de

thermo-ellipsométrie. L'analyse de l'évolution des paramètres épaisseur et indice de réfraction en fonction de la température de recuit permet d'identifier les processus chimiques thermiquement activés tels que le départ du surfactant ou encore la cristallisation du réseau.

Le principe de la mesure est donc précisément celui d'une mesure ellipsométrique classique. En bref, il consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau lumineux polarisé et à en analyser le changement de la polarisation après réflexion sur la surface plane. Le déphasage de la polarisation, caractérisé par les paramètres Ψ et Δ , résulte de la présence de la couche superficielle du film d'oxyde dont les propriétés optiques diffèrent de celles du substrat réflecteur de silicium. A partir de l'ajustement de ces données expérimentales sur une large gamme de longueur d'onde (typiquement de 400 à 1000 nm), il est possible de déduire l'épaisseur et l'indice de réfraction de films minces [77]. Comme la mesure ellipsométrique classique est très rapide, à peine quelques secondes, et surtout non destructive, il est possible de réaliser ces mesures à intervalle régulier in situ. Cela peut se faire : soit, en cours de chauffage ce qui ouvre la voie à la thermo-ellipsométrie ; soit, en faisant varier l'atmosphère ambiante (c'est-à-dire la pression partielle en eau) ce qui donne naissance à la poro-ellipsométrie qui sera abordée dans la caractérisation microstructurale proprement dite des films au chapitre 6.

Une analyse thermo-ellipsométrique peut se pratiquer en équipant un dispositif d'ellipsométrie classique d'une plateforme chauffante contrôlée par un régulateur de température. Le film étudié est déposé sur cette plaque. Il est important de veiller à ce que l'échantillon soit bien placé contre le thermocouple afin d'avoir une bonne précision sur sa température réelle au cours de la manipulation, la température étant un paramètre particulièrement critique dans cette étude. Une rampe de température de 10°C/min est imposée à l'échantillon par le biais de la plaque chauffante, tandis que les mesures ellipsométriques s'enchaînent à raison de 1 mesure toutes les 25 secondes.

Les films hybrides stabilisés de $\text{Nb}_{2x}\text{V}_{2-2x}\text{O}_5$ (où $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7$ et 0.9) étudiés par cette technique ont été obtenus conformément au mode opératoire décrit précédemment (substrat de silicium, vitesse de retrait 1 mm/s) à partir d'une solution de précurseurs contenant un agent structurant : PSA, PSB et PSC pour $x = 0.5$. Le film non poreux ou dense correspondant est également étudié par cette technique pour servir de référence. Ces mesures ont été réalisées par J. D. Bass du LCMCP.

Notons que le substrat de silicium prétraité est recouvert d'une couche superficielle native de SiO_2 réfléchissante. Celle-ci va donc également contribuer au déphasage du faisceau lumineux incident. Il est donc indispensable, connaissant les paramètres optiques du substrat nu, de déconvoluer les contributions du substrat et du film d'oxyde mixte de

Chapitre 5 : Du film hybride au film mésoporeux

vanadium et de niobium. De plus, si les propriétés optiques du film d'oxyde mixte évoluent en fonction de la température, c'est aussi le cas pour celles du substrat nu. Afin de tenir compte de cette évolution avec la température des paramètres optiques liés au substrat, les paramètres utilisés pour modéliser les profils de déphasage expérimentaux résultent de la combinaison des paramètres obtenus pour le substrat nu à basse température (65°C) et à haute température (630°C).

L'ensemble des résultats thermo-ellipsométriques obtenus pour les films denses et mésoporeux de type PSA de VNbO_5 sont présentés et illustrés sur la figure 5.4.

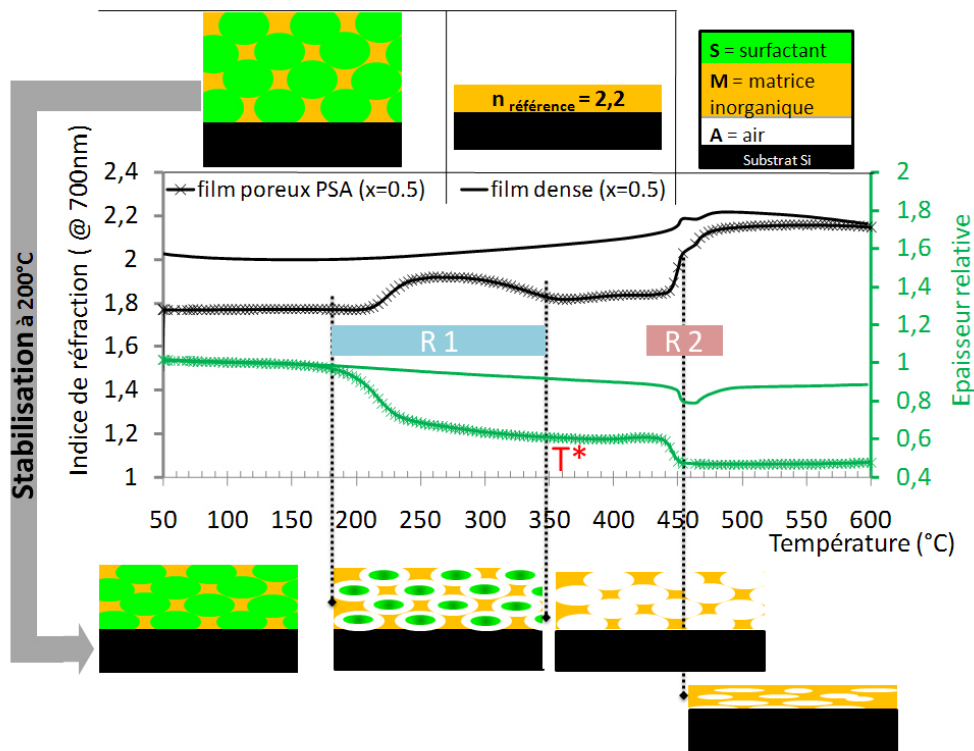


Figure 5.4. Thermo-ellipsométrie (10°C/min).

(En haut, en noir) Evolution de l'indice de réfraction du film à 700 nm en fonction de la température.

(En bas, en vert) Evolution de l'épaisseur relative du film en fonction de la température.

Films minces, à base de PSA et dense, de composition VNbO_5 ($x = 0.5$) stabilisés à 200°C pendant 5 min.

Schémas illustrant une coupe dans le film perpendiculairement au substrat :

(en haut, de gauche à droite : film hybride après dépôt, film non poreux de référence ;

en bas, de gauche à droite : film hybride après stabilisation, film avec résidus de surfactant, mésoporeux et écroulé).

Les profils des indices de réfraction de ces films sont présentés dans la partie supérieure du graphique. Les évolutions correspondantes de leurs épaisseurs normalisées constituent la partie inférieure. Notons que les mesures sont enregistrées pour une lumière polarisée pour chaque longueur d'onde comprise entre 400 à 1000 nm. Les indices de réfraction sont obtenus par ajustement de la dispersion sur toute cette gamme de longueurs d'onde, alors que l'indice reporté sur le graphique correspond à 700 nm, c'est-à-dire la longueur d'onde moyenne pour laquelle l'échantillon n'absorbe de préférence pas.

L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température est dictée, à chaque température, par la nature des différents constituants du film, à savoir la matrice inorganique, l'agent structurant et/ou l'air. Chaque constituant influence d'autant plus la valeur de l'indice de réfraction n du film que sa proportion au sein du film est élevée. L'approximation de mélange de Bruggemann (équation 5.1) est une approche qualitative qui permet de déterminer les proportions de deux composantes constitutives d'un film. Ce modèle prévoit que lorsqu'un matériau est constitué de deux composantes (A et B, par exemple), il est possible de relier l'indice de réfraction (n) du matériau considéré à celui de ces deux composantes (n_A et n_B) en fonction des fractions partielles de chaque constituant (f_A et f_B), suivant la relation ci-dessous (équation 5.1) [77] :

$$f_A \left(\frac{n_A^2 - n^2}{n_A^2 + 2n^2} \right) + f_B \left(\frac{n_B^2 - n^2}{n_B^2 + 2n^2} \right) = 0, \quad (\text{Equation 5.1})$$

avec $f_A + f_B = 1$

Sachant que l'indice de réfraction de l'air est inférieur à celui du polymère, lui-même plus faible que celui des oxydes de métaux de transition amorphes et cristallisés, il est possible de dégager deux régions très remarquables (R1 et R2) des graphes de thermo-ellipsométrie, sur base des évolutions avec la température des indices de réfraction et de l'épaisseur des films poreux et dense.

La première région (R1) est celle située aux basses températures, de 180 à 350°C. Dans cette gamme de température, le profil de l'indice de réfraction du film poreux présente une large bosse centrée sur 280°C qui s'accompagne d'une importante diminution de l'épaisseur du film. Ces caractéristiques ne sont pas présentes dans les courbes qui correspondent au film dense, il est donc plausible d'attribuer ce phénomène, dans un premier temps, à la densification du réseau inorganique ce qui donne lieu à l'augmentation de n , puis, dans un deuxième temps, à la calcination de l'agent structurant organique ce qui provoque la diminution de n , comme illustré schématiquement dans le bas de la figure 5.4. De plus, l'épaisseur du film diminue en deux étapes : (1) une première diminution rapide et

importante à basse température ($\sim 220^\circ\text{C}$) et (2) une autre, plus progressive, à plus haute température ($\sim 300^\circ\text{C}$). Ces deux contractions sont associées à deux comportements différents des indices de réfraction dans l'allure du profil : (1) une rapide augmentation de l'indice de réfraction, suivie (2) d'une diminution plus lente de cet indice, ces deux tendances opposées donnent naissance à la bosse mentionnée précédemment. Une nouvelle fois, la première étape (1) de contraction du film et d'augmentation de l'indice de réfraction suggère une densification des murs inorganiques causée par des processus de déshydratation-condensation induits thermiquement, tandis que la partie extérieure PEO coordinatrice des métaux de transition est éliminée. La diminution de l'indice qui accompagne l'étape de contraction plus progressive (2) indique la génération de pores qui résulte de la calcination du cœur PS de la micelle.

Alors que le chauffage du film se poursuit, l'indice de réfraction et l'épaisseur restent constants jusqu'à environ 430°C . Lorsque la température atteint 450°C , un deuxième phénomène se produit, ce qui définit la deuxième région caractéristique du graphe (R2). Ce phénomène se traduit par une contraction importante et très rapide de l'épaisseur. Celle-ci s'accompagne d'une augmentation importante et très abrupte de la valeur de l'indice de réfraction qui rejoint celle qu'a le matériau dense à 600°C . Ce comportement révèle donc une densification rapide du matériau. Cette densification traduit l'effondrement de la structure poreuse. L'écroulement à 450°C pourrait traduire l'incapacité du matériau poreux à supporter le processus de frittage diffus qui suit le processus de nucléation-croissance de grains cristallisés [76]. Ces observations confortent les résultats préliminaires obtenus grâce aux analyses ponctuelles combinées SEM-XRD (figure 5.2) : l'effondrement très rapide (en l'espace d'une dizaine de $^\circ\text{C}$) de la structure poreuse serait donc lié à la cristallisation de NbVO_5 . L'examen des courbes de l'échantillon dense finit de confirmer cette hypothèse. Il révèle également une augmentation d'indice de réfraction dans la région R2. Celle-ci ne peut être imputée au retrait de l'air du système puisque le matériau est supposé non poreux. Elle ne peut donc provenir que d'une modification de l'indice de réfraction du matériau inorganique lui-même. Or des matériaux identiques, sous forme amorphe ou cristallisée, présentent généralement des indices de réfraction différents.

Des schémas de coupes dans le film poreux perpendiculairement au substrat sont illustrés figure 5.4 afin de faciliter la visualisation des différentes étapes.

Une analyse complémentaire, au microscope électronique à transmission et en diffraction des rayons X en incidence rasante, d'une série d'échantillons analogues, c'est-à-dire à base de PSA, stabilisés quelques minutes à 200°C et traités dans un four à moufle avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, permet de conforter le lien établi entre la cristallisation des murs inorganiques et la destruction de la mésoporosité.

La figure 5.5 montre les micrographies TEM de trois films minces différents : (A) un film hybride, juste après sa stabilisation à 200°C pendant quelques minutes, (B) un film mésoporeux amorphe traité jusque 500°C et (C) un « mésoporeux » cristallisé traité à 520°C.

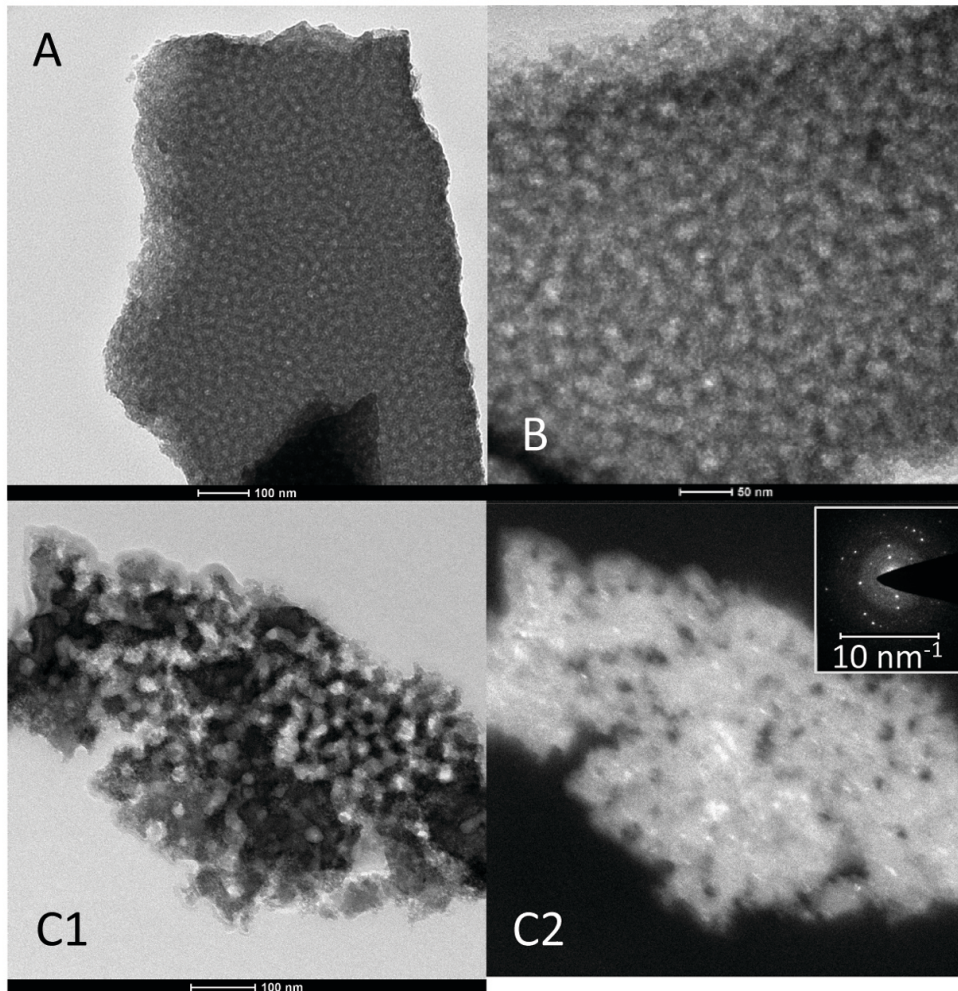


Figure 5.5. Micrographies TEM (champ clair pour A, B et C1 / champ sombre pour C2) des films minces à base de PSA de composition $VNbO_5$ ($x = 0.5$) stabilisés à 200°C (5 min) (A) ensuite recuit à 10°/min jusque 500°C (B) et 520°C (C).
Encart C2 : figure de diffraction électronique pour (C)

Ces images montrent que la mésostructure de type vermiculaire obtenue après stabilisation de films créés par EIMP (figure 5.5(A)) est conservée après un traitement thermique à plus haute température tant que le réseau inorganique est amorphe (figure 5.5(B)). Toutefois, lorsqu'une phase cristalline est détectée, par diffraction des rayons X à incidence rasante (figure 5.6), la micrographie TEM (C1) correspondante montre

que le réseau poreux vermiculaire est partiellement détruit. Les parties très sombres correspondent à des zones au sein desquelles le réseau poreux apparaît dépourvu de trou, ce qui pourrait résulter d'un effondrement de la mésostructure. La même image prise en champ sombre permet de mettre en évidence la présence de zones cristallisées matérialisées par les taches très brillantes.

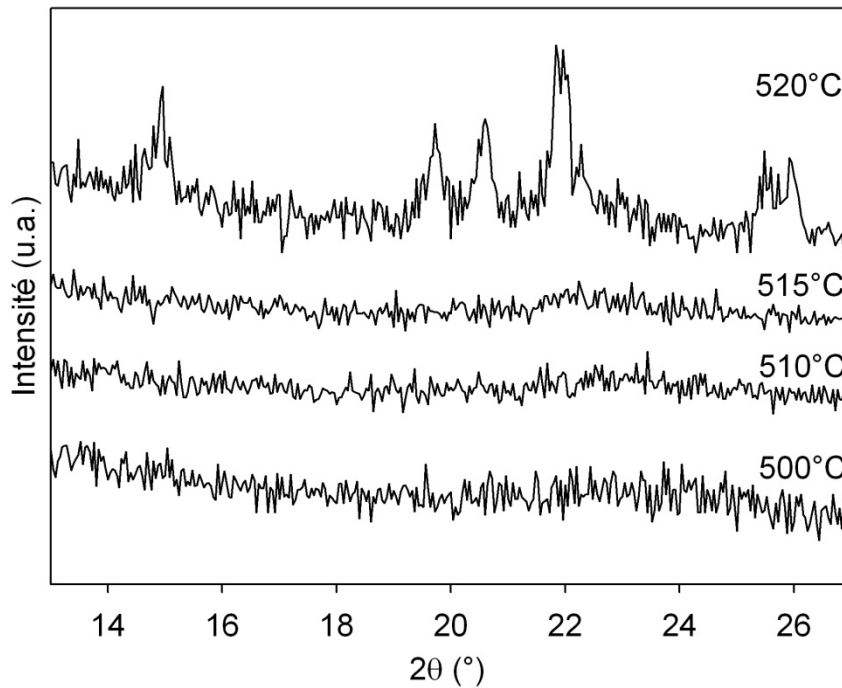


Figure 5.6. Diffractogrammes de RX en incidence rasante de films minces à base de PSA de composition $VNbO_5 (x = 0.5)$ stabilisés à 200°C (5 min) ensuite recuit à $10^\circ/\text{min}$ jusqu'à (de bas en haut) 500 , 510 , 515 et 520°C .

Sur la figure 5.5(C2), on peut ainsi distinguer de nombreuses cristallites réparties sur toute la surface de l'échantillon examiné et dont la taille varie de quelques nm à une vingtaine de nanomètres. La présence de phases cristallines est également mise en évidence par la présence de taches de diffraction dans l'encart placé de la figure 5.5(C2). Cette partie de l'échantillon est très intéressante car, sur une même surface, des zones mésoporeuses et des zones effondrées cohabitent. La comparaison de ces zones sur les images obtenues en champ clair (figure 5.5(C1)) et en champ sombre (figure 5.5(C2)), révèle que les plus gros amas de petites cristallites et les plus grosses d'entre-elles se situent dans les zones effondrées. Les zones où la mésoporosité est préservée ne comprennent que des petites cristallites bien dispersées.

Sur base des diffractogrammes de rayons X, le contraste entre l'absence de signal RX à 515°C et l'apparition de réflexions bien définies à 520°C met encore une fois en évidence la rapidité du phénomène nucléation-croissance. La température de cristallisation de NbVO₅ se situe donc entre 515 et 520°C pour les films à base de PSA, ce qui concorde avec celle obtenue dans l'étude précédente pour le PSB. La température de cristallisation dépend peu de la taille de l'agent structurant utilisé. Rappelons également que les différentes températures de cristallisation obtenues dans le cas de la thermo-ellipsométrie ($T_{\text{crist}} = 450^\circ\text{C}$) et dans celui de l'étude TEM-XRD ($T_{\text{crist}} = 515\text{-}520^\circ\text{C}$) résultent des différentes méthodes de chauffage.

En conclusion, dans le système mésoporeux NbVO₅, une fois la barrière d'activation de l'étape de cristallisation franchie grâce à un apport suffisant d'énergie thermique, les cristallites tentent de diminuer leur énergie interfaciale. La matière diffuse donc des grains les plus petits vers les grains les plus gros, c'est le processus de frittage diffus, ce que les parois inorganiques très minces supportent mal et cela entraîne l'écroulement de la mésostructure. Il est dès lors inutile de tenter d'obtenir un réseau poreux parfaitement cristallisé par cette méthode de synthèse. Par contre, l'obtention d'un réseau poreux dont les parois inorganiques contiennent des petites cristallites est envisageable.

Afin d'étudier l'influence de la taille des murs sur la stabilité du réseau poreux vis-à-vis de la cristallisation, les comportements thermiques des films ($x = 0.5$) à base de PSB et de PSC, stabilisés à 200°C sont évalués par thermo-ellipsométrie. Sur la figure 5.7, les résultats sont présentés et comparés à ceux des films denses et à base de PSA.

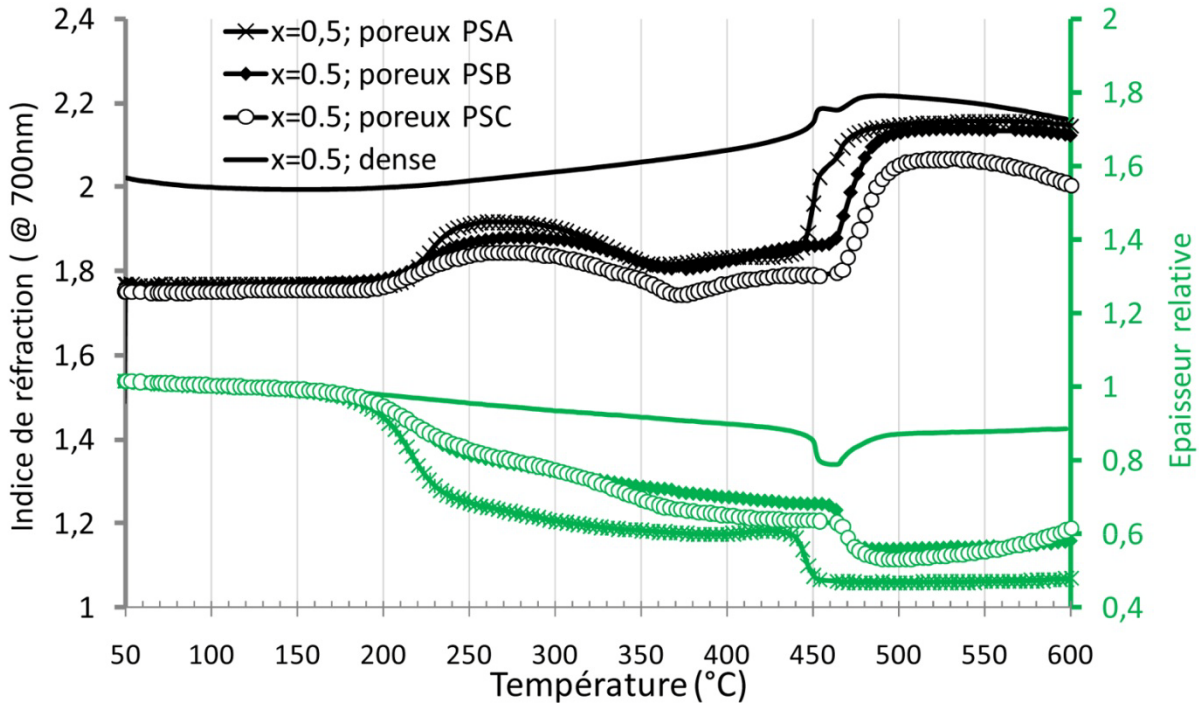


Figure 5.7. Thermo-ellipsométrie (10°C/min). Films minces mésoporeux (à base de PSA, PSB PSC) et dense de composition $VNbO_5$ stabilisés à 200°C (5 min).

Les régions (R1) des courbes correspondant au départ des surfactants PSA et PSB coïncident. L'élimination de PSC se poursuit au-delà de 350°C jusqu'à environ 370°C. La zone de destruction de la mésosstructure (R2) tend à se déplacer vers des températures plus hautes lorsque la taille des agents structurants augmente, de 440°C pour PSA à 460°C pour PSB et à 465°C pour PSC.

Il a été établi précédemment que la température de cristallisation de $NbVO_5$ était indépendante du type d'agent structurant utilisé. Le déplacement de la zone de destruction de la mésosstructure vers les hautes températures, lorsque la taille de l'agent structurant augmente, traduit donc un retard à l'effondrement lorsque l'épaisseur des parois inorganiques augmente. Des murs inorganiques plus épais pourraient donc accueillir des cristallites plus larges et résisteraient ainsi plus longtemps avant de s'effondrer suite au frittage diffus des cristallites.

5.2 Influence de la composition sur l'évolution thermique

Cette étude de l'évolution de la microstructure en fonction du traitement thermique a été étendue aux échantillons présentant une teneur en vanadium plus ou moins élevée que celle du composé stoechiométrique VNbO_5 .

Les caractérisations thermo-ellipsométrique des films $\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$ ($x = 0.0, 0.3, 0.7$ et 1) ont été réalisées sur des échantillons à base de PSB et sont présentées figure 5.8.

Pour chaque graphe associé à un échantillon poreux, nous avons repéré les températures correspondant aux deux régions caractéristiques d'élimination du surfactant (R1) et de cristallisation (R2). Nous avons également noté la température de cristallisation du film dense. Ces données sont récapitulées dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2. Récapitulatif de l'analyse des courbes thermo-ellipsométriques des figures 5.7 et 5.8.

Film poreux	R 1 - T(départ surfactant) PEO / PS (°C)	R 2 - T(cristallisation) (°C)	Film dense	T(cristallisation) (°C)
x = 0.0, PSB	150-250 / 250-370(?)	330	x = 0.0	(?)
x = 0.3, PSB	180-230 / 230-350	350	x = 0.3	350
x = 0.5, PSA	180-240 / 240-350	440	x = 0.5	460
x = 0.5, PSB	200-240 / 240-360	460		
x = 0.5, PSC	200-240 / 240-370	465		
x = 0.7, PSB	220-250 / 250-390	550	x = 0.7	530 - 550
x = 1.0, PSB	280-300 / 300-460	570	x = 1	(?)

L'analyse des zones de température de départ du surfactant PSB, fait apparaître que la température de décomposition de PS-*b*-PEO dépend fortement de la teneur en vanadium de l'échantillon car la zone de calcination du template, qui s'étale en moyenne sur 180°C, se trouve déplacée vers les hautes températures quand la teneur en vanadium diminue. L'élimination de la partie PEO du surfactant est initiée dès 150°C pour $x = 0.0$ (100 % de vanadium). Lorsque la teneur en vanadium par rapport au niobium diminue de 70 à 30 % au sein du film, cette température augmente de façon continue : 180°C (pour $x = 0.3$), 200°C (pour $x = 0.5$) et 220°C (pour $x = 0.7$). Une augmentation très abrupte est observée pour l'échantillon exempt de vanadium : elle s'élève à 280°C (pour $x = 1.0$) soit 130°C de plus que le film d'oxyde de vanadium pur. Cette différence significative illustre le pouvoir

catalytique oxydant du vanadium, en particulier du V^{5+} , vis-à-vis de l'oxydation des composés carbonés en CO_2 [78, 56].

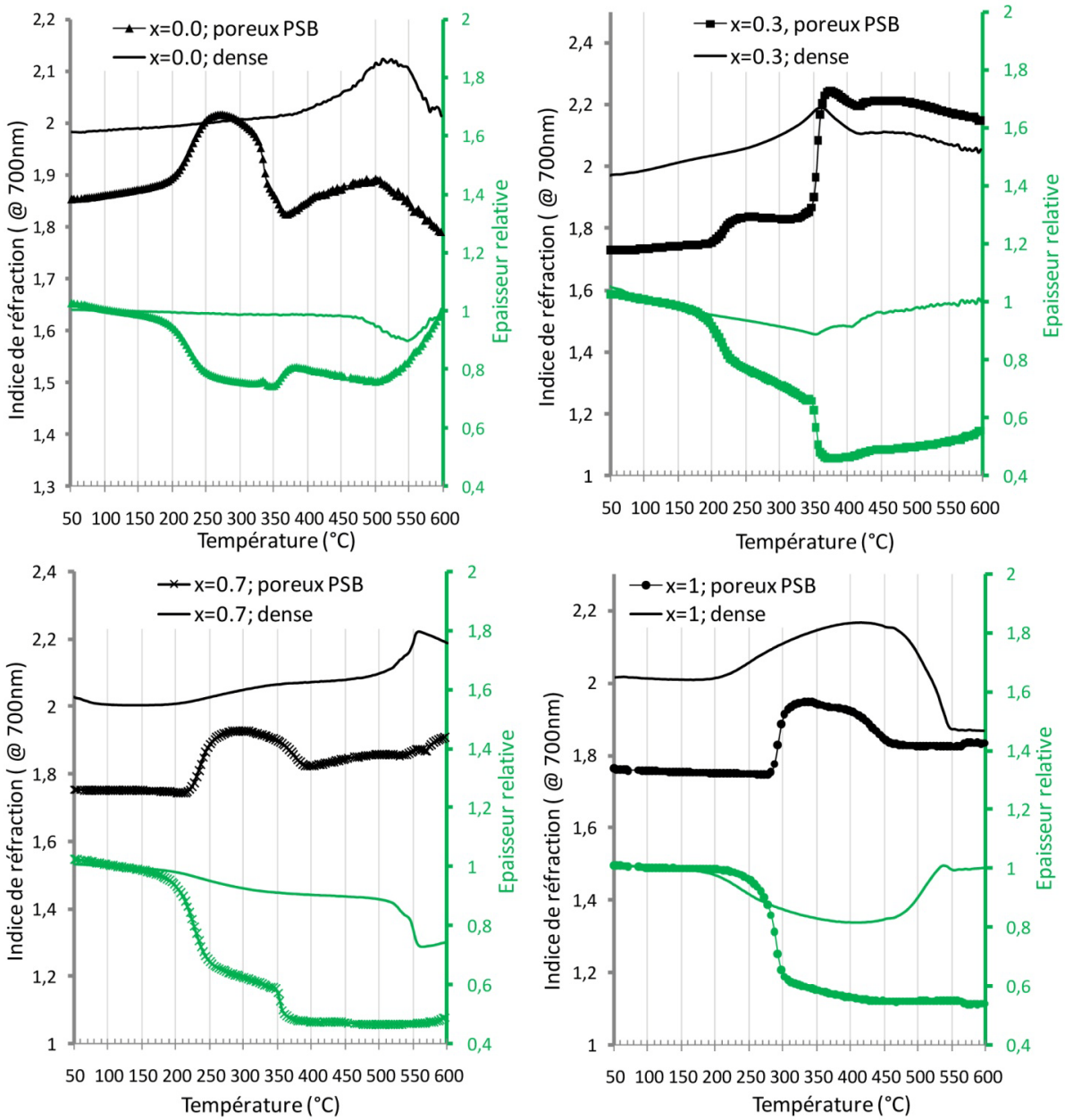


Figure 5.8. Thermo-ellipsométrie (10°C/min).
 Films minces mésoporeux (à base de PSB) et dense,
 de composition $V_{2-2x}Nb_{2x}O_5$ stabilisés à 200°C (5 min) avec :
 $x = 0.0$ (en haut à gauche),
 $x = 0.3$ (en haut à droite),
 $x = 0.7$ (en bas à gauche) et
 $x = 0.9$ (en bas, à droite),

Ce résultat est très intéressant car il permet de constater la difficulté d'essayer de mettre en œuvre des composés mésoporeux à base de vanadium. En effet, en plus d'être fragile (présence de V=O non pontant) et de nécessiter de hautes températures de traitement thermique pour atteindre un degré de condensation suffisant, le réseau inorganique à base de vanadium détruit prématurément le template très stable thermiquement qui est censé lui servir de support pour ne pas s'écrouler. La suite de cette section permettra de juger de la quantité de niobium qui sera nécessaire pour stabiliser le réseau poreux.

Sur la figure 5.8, l'identification de la région dite de cristallisation (R2) s'avère plus délicate. Idéalement les phénomènes liés à la cristallisation devraient pouvoir être mis en évidence à partir des courbes des films denses de façon à pouvoir éliminer la contribution de l'effondrement de la structure poreuse. Toutefois, les indices caractéristiques d'une cristallisation, à savoir une rupture dans l'évolution de l'indice de réfraction (petite bosse), combinée à une légère contraction du film, ne sont observées distinctement que pour les échantillons denses qui correspondent à $x = 0.3$ (350°C) et $x = 0.7$ (530°C et 550°C). L'échantillon dense pour $x = 1$ présente vraisemblablement un problème et ne sera donc pas pris en compte dans la discussion. Il en est de même pour l'échantillon dense correspondant à $x = 0.0$ dont les mesures ellipsométriques ne sont valides que pour une température inférieure à 400°C, température au-delà de laquelle l'échantillon diffuse. Toutefois, dans tous les cas, il est possible d'identifier les stigmates de la « cristallisation » dans toutes les courbes des échantillons poreux correspondants.

Pour $x = 0.0$ (PSB), on observe un changement anormal dans la pente de l'évolution de l'indice de réfraction vers 330°C. Il correspond à un très petit pic sur la courbe d'évolution de l'épaisseur. Ce changement tend à indiquer un phénomène de cristallisation. Dans ce cas, la cristallisation et l'étape finale de calcination du cœur de polystyrène ont lieu en même temps. A partir de cette seule mesure thermo-ellipsométrique, il est impossible de savoir si la contraction du film observée est liée à l'élimination classique du surfactant ou à l'effondrement du réseau poreux. On ne peut dès lors pas présager, a priori, de la possibilité d'obtenir une phase mésoporeuse et cristallisée d'oxyde de vanadium dans ce système. Toutefois, l'instabilité du réseau d'oxyde de vanadium étant bien connue [33, 50] et comme le cœur de PS est en phase terminale de dégradation au moment de la cristallisation, il ne peut plus jouer un rôle de template à proprement parlé. L'hypothèse suivant laquelle le réseau poreux cristallisé est effondré semble donc plausible, elle sera discutée par la suite sur la base de nouveaux résultats.

- V_2O_5 (PDF:04-0071156) ● $Nb_{18}V_4O_{55}$ (PDF:00-046-0087)
- $NbVO_5$ (PDF:00-046-0046) ■ Nb_9VO_{25} (PDF:00-049-0289)

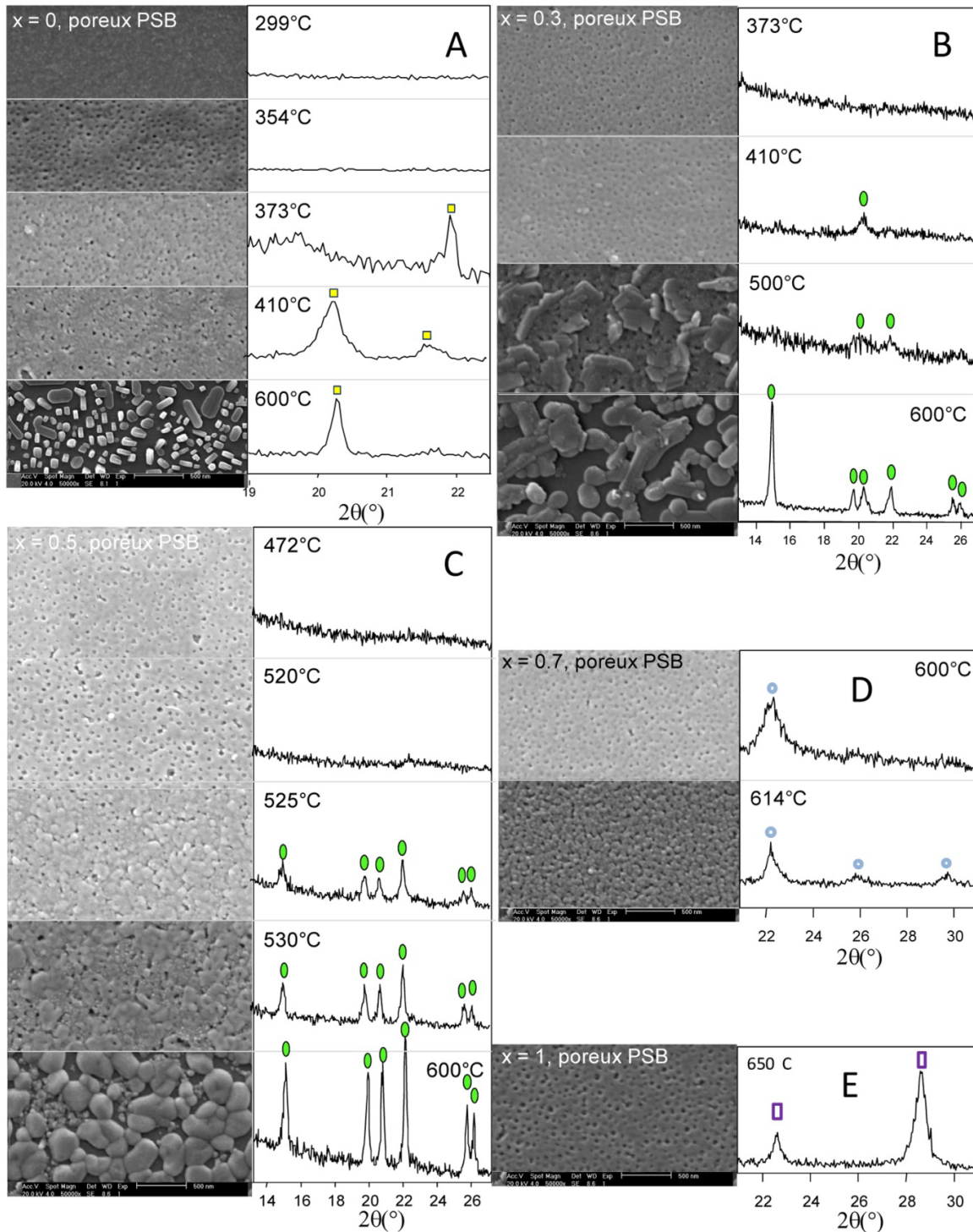


Figure 5.9. Micrographies SEM (à gauche) et diffractogrammes de RX correspondants (à droite) de films minces à base de PSB, de composition $V_{2-2x}Nb_{2x}O_5$ avec

(A) $x = 0.0$, (B) $x = 0.3$, (C) $x = 0.7$, (D) $x = 1$,

stabilisés à 200°C (5 min) puis traités thermiquement à 10°C/min à différentes températures propres à chaque film et dont les valeurs en °C sont indiquées dans les diffractogrammes correspondants.

Pour $x = 0.3$ (PSB), les processus d'élimination de l'agent structurant jusque 350°C et de cristallisation, identifié à 350°C environ pour l'échantillon dense, s'enchaînent. A la température de cristallisation, une très nette augmentation de l'indice de réfraction en relation avec une contraction importante du film est observée, comme pour les films $x = 0.5$ (PSA/PSB/PSC). On s'attend dès lors à observer un effondrement du réseau poreux rapidement après la cristallisation.

Dans le cas des échantillons contenant une plus grande quantité de niobium, $x = 0.7$ (PSB) et $x = 1.0$ (PSB), les températures des régions de calcination de PS-*b*-PEO (R1) et de cristallisation (R2) sont bien séparées l'une de l'autre. Les phases riches en niobium cristallisent donc à plus haute température comme attendu sur base des données de la littérature présentées figure 3.1. De plus, aucune contraction drastique du film n'est observée, une structure cristalline mésoporeuse peut donc être attendue.

En vue de conforter les premières impressions données par l'analyse thermo-ellipsométrique, des analyses SEM et XRD (figure 5.9) ont été réalisées sur des films identiques de $\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$ ($x = 0.0, 0.3, 0.7$ et 1) à base de PSB stabilisés quelques minutes à 200°C puis traités dans un four à moufle avec une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Dans le cas des échantillons $x = 0.7$ (PSB) et $x = 1.0$ (PSB), des films mésoporeux et cristallisés de $\text{Nb}_{18}\text{V}_4\text{O}_{55}$ et Nb_2O_5 respectivement sont aisément obtenus (figure 5.9(C) et (D)) comme prévu par les mesures thermo-ellipsométriques. Ces compositions riches en niobium présentent donc une grande capacité à s'accommoder au frittage des grains cristallisés. Des films mésoporeux de Nb_2O_5 avaient également été obtenus en 2006 à l'aide d'un autre surfactant stable thermiquement : le KLE présenté précédemment au point 4.2 [36]. Il est donc intéressant de noter que le surfactant PS-*b*-PEO permet également d'obtenir de tel réseau mésoporeux.

Pour $x = 0.0$ (PSB) (figure 5.9A), la micrographie SEM à 299°C de l'échantillon rempli de surfactant donne une idée du faible contraste obtenu lorsque les pores sont remplis. Le film recuit à 354°C est toujours amorphe, des pores sont visibles tandis que d'autres sont soit déjà rebouchés ou encore remplis par le surfactant. Dès l'apparition d'une réflexion de V_2O_5 , sur le diffractogramme RX à 373°C (à peine 20°C au dessus), la structure poreuse est clairement détruite. Même si un léger doute persiste sur le rôle joué par le processus de cristallisation ou plus précisément de frittage diffus des grains cristallisés, entre celui d'initier ou de poursuivre la destruction du réseau poreux, le résultat quant à l'obtention d'un réseau poreux cristallisé est que l'on n'obtient pas de réseau poreux cristallisé.

Dans le cas du film $x = 0.3$ (PSB) (figure 5.9B), une phase cristalline apparaît à 410°C tandis qu'une structure mésoporeuse peut être observée. Ce résultat est très encourageant car il montre qu'il serait possible, tout en diminuant la teneur en niobium jusqu'à 30%, d'obtenir un réseau mésoporeux partiellement cristallisé. Rappelons qu'aucune phase cristalline ne correspond à la composition $x = 0.3$. La cristallisation de cette phase devrait conduire à une démixtion en V_2O_5 (lamellaire) et en $NbVO_5$ (3D) (Cf. Chapitre 9, appendice A). Or sur toute la gamme de températures étudiées (jusqu'à 600°C), aucune phase cristalline de V_2O_5 n'est détectée. Notons également que la cristallisation de la phase $NbVO_5$ commence à 410°C pour $x = 0.3$ alors qu'elle commence à 520°C pour les films stœchiométriques $x = 0.5$. Sa cristallisation est donc favorisée par la présence d'un excès de vanadium. L'excès de vanadium se trouverait donc sous forme amorphe au sein du film.

En conclusion : un **film hybride** peut être synthétisé par EIMP dans les conditions décrites précédemment quelle que soit la composition de l'oxyde mixte de vanadium et de niobium. Un **film mésoporeux amorphe ou partiellement cristallisé** peut être obtenu lorsque la teneur en niobium est supérieure ou égale à 30 % ($x = 0.3$). Un **film mésoporeux bien cristallisé** sera accessible uniquement aux teneurs en niobium supérieures ou égales à 70 % ($x = 0.7$). Autrement dit, les phases V_2O_5 et $NbVO_5$ ne supportent pas ou mal le mécanisme de frittage diffus, contrairement aux phases $Nb_{18}V_4O_{55}$ et Nb_2O_5 qui se réorganisent à souhait et conservent un réseau mésoporeux.

Le rôle du niobium dans la synthèse de composés mésoporeux amorphes à base de vanadium est donc double. Il permet d'une part de retarder la calcination du template en permettant au réseau inorganique d'atteindre un plus haut degré de condensation et donc d'acquérir une meilleure tenue mécanique lors du départ de l'agent structurant. D'autre part, il favorise la formation d'un réseau poreux condensé dans les trois dimensions de l'espace (par opposition à la structure lamellaire de type V_2O_5), ce qui est bénéfique pour l'obtention d'un réseau poreux stable [52].

Chapitre 6 : Caractérisation des films mésoporeux amorphes VNbO₅

Ce chapitre est entièrement consacré aux films minces mésoporeux amorphes de composition correspondant à $x = 0.5$ (dans $\text{Nb}_{2x}\text{V}_{2-2x}\text{O}_5$). Cet intérêt particulier pour la phase stœchiométrique Nb:V (1:1) se justifie par le fait que, d'une part cette composition correspond à l'oxyde mixte Nb-V le plus riche en vanadium qui existe sous forme cristalline et d'autre part si des matériaux mésoporeux amorphes d'oxydes mixtes Nb-V ont déjà été synthétisés auparavant [54] jamais, à notre connaissance, la teneur en vanadium n'a été aussi élevée. Cette section s'organise en trois volets : (1) l'optimisation de la synthèse d'un film type, (2) la synthèse de films multicouches et (3) la description de l'organisation structurale du réseau d'oxyde inorganique des murs.

Ce premier volet présente un traitement thermique, qui, appliqué aux films stabilisés, permet d'obtenir rapidement et de façon reproductible des films minces mésoporeux amorphes et stables mécaniquement. L'efficacité de cette méthode s'appuie sur les résultats de la caractérisation des films quant au pourcentage poreux, d'accessibilité des pores et de tenue mécanique. Ces informations sont accessibles grâce à la technique de poro-ellipsométrie dont le principe et les potentialités sont brièvement exposés dans cette partie.

6.1 Traitement thermique

La discussion exposée au chapitre précédent a révélé que la garantie de stabilité des films mésoporeux de composition $x = 0.5$ est le caractère amorphe du réseau inorganique, jusqu'à une température de 515°C . Ces résultats ont été obtenus pour une montée en température progressive ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). La capacité des films hybrides de VNbO₅ à résister au choc thermique provoqué par un traitement de type trempe dans un four préalablement chauffé à 350°C y a également été démontrée.

Le film hybride stabilisé est à présent soumis à un traitement thermique de 350°C pendant 10min puis de 520°C pendant 1 min. Ce recuit flirte avec la limite de cristallisation et met à l'épreuve la résistance de l'architecture poreuse par rapport au choc thermique. L'analyse de diffraction des rayons X d'un film qui a subi ce traitement thermique confirme son caractère amorphe tandis que la micrographie TEM, présentée figure 6.1, montre la présence d'une structure mésoporeuse vermiculaire.

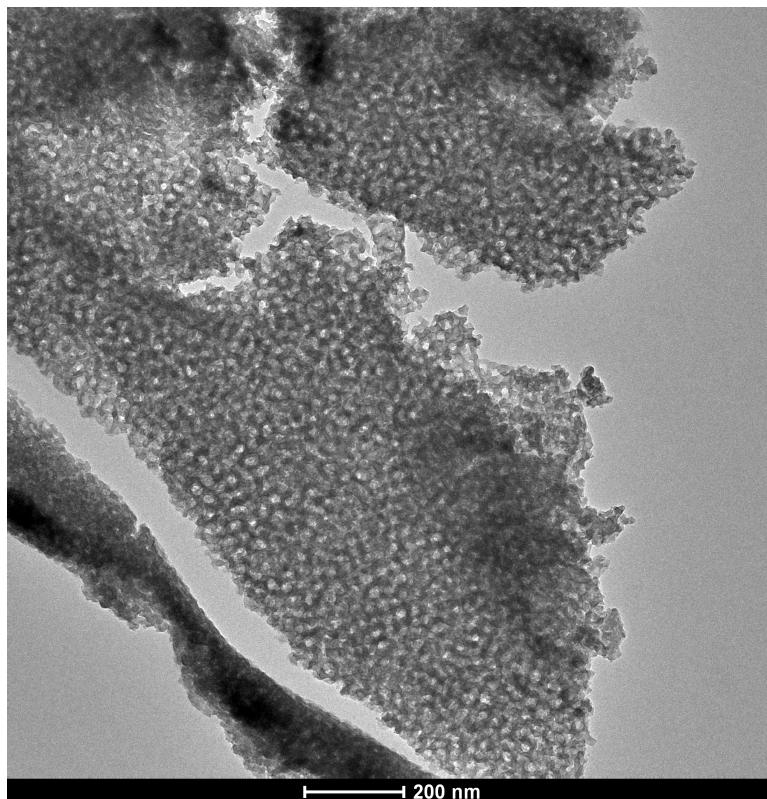


Figure 6.1. Micrographie TEM (champ clair) d'un film mince mésoporeux à base de PSA de composition VNbO₅ ($x = 0.5$) stabilisé à 200°C (5 min) recuit à 350°C (10 min) puis à 520°C (1 min).

6.2 Caractérisation microstructurale

L'objectif de la section suivante est de démontrer l'intérêt d'un traitement thermique par rapport à l'autre ((a) 350°C ou (b) jusque 520°C) sur base d'une analyse microstructurale approfondie par la technique d'ellipsométrie porosimétrie environnementale.

6.2.1 Ellipsométrie Porosimétrie Environnementale

L'ellipsométrie porosimétrie classique est une technique fiable et non destructive de caractérisation des films minces mésoporeux en matière de géométrie et de taille des pores. Elle consiste à enregistrer l'évolution de l'indice de réfraction d'un film, au-dessus duquel on fait varier la pression partielle d'un gaz donné (généralement un solvant organique) [79]. Toutefois, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre des pressions à chaque point de l'isotherme est très long. Ainsi, afin de palier à ce désagrément et d'obtenir rapidement et à pression ambiante de tels isothermes d'adsorption-désorption, D. Grosso et C. Boissière, de l'équipe de C. Sanchez, ont introduit le concept d'ellipsométrie porosimétrie environnementale (EEP pour *Environmental Ellipsometric Porosimetry*) [80]. Dans ce cas, la molécule adsorbée est la molécule d'eau. Dès lors, l'équilibre est atteint instantanément car la surface des oxydes adsorbe préférentiellement l'eau comparativement aux molécules d'air. La pression relative peut donc être assimilée à l'humidité relative. Le dispositif expérimental de l'EEP, schématisé à la figure 6.2, se compose d'un ellipsomètre qui travaille dans la gamme de l'UV-VIS (de 240 à 1000 nm) sur lequel est fixée une cellule qui permet de confiner le film dans un environnement humide contrôlé. Une isotherme d'adsorption-désorption peut être enregistrée en 45 min à peine [30, 80].

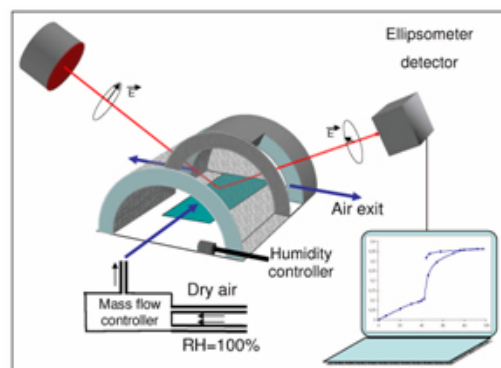


Figure 6.2. Schéma du dispositif d'EEP (Source du schéma : SOPRALAB, fournisseur d'EEP).

Chapitre 6 : Caractérisation des films mésoporeux amorphes VNbO5

L'isotherme obtenue pour le film à base de PSA de composition $x = 0.5$ recuit pendant 10 min à 350°C (figure 6.2) présente l'évolution de l'indice de réfraction du film en fonction de l'humidité relative de la chambre. Cette figure présente également une série d'informations (Infos 1 à 4) qu'il est possible d'obtenir à partir de la caractérisation du film par EEP. Elles sont détaillées ci-après.

L'abscisse du graphe peut être exprimée de façon équivalente soit en termes d'humidité relative (HR) soit en termes de pression partielle en eau ($P/P_0 = HR/100$). Quant à l'ordonnée, la correspondance indice de réfraction - porosité est aisément accessible grâce à la formule de Bruggemann (équation 5.1) en assimilant le film obtenu pour toute valeur de HR à la somme de deux composantes : le film plein d'eau et le film vide, comme illustré schématiquement à la figure 6.2. Les indices de réfraction de ces deux films (plein d'eau et vide) sont directement déduits des mesures ellipsométriques à HR proches de 100 % et de 0% respectivement (figure 6.2 – Info 2).

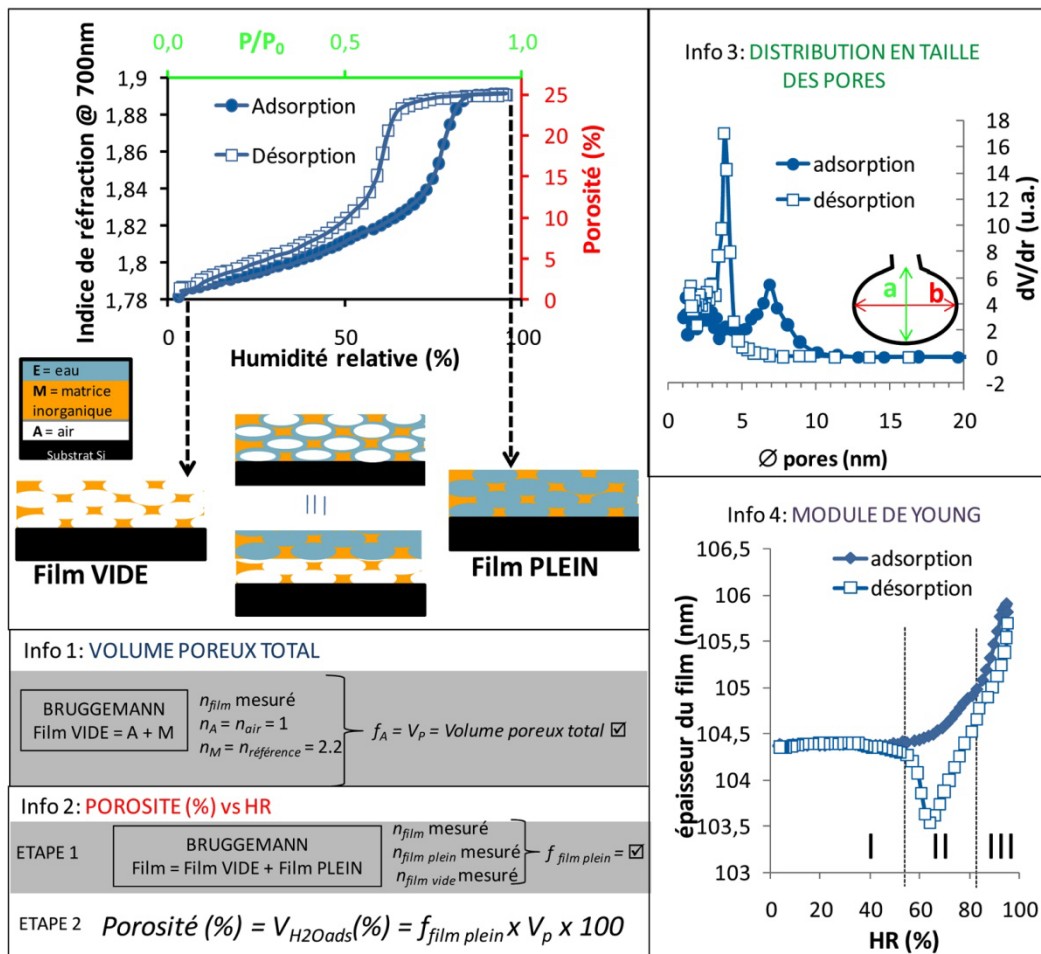


Figure 6.3. Ellipsométrie Porosimétrie Environnementale (EEP).

(En haut à droite) Isothermes d'adsorption-désorption d'un film mince mésoporeux à base de PSA de composition VNbO₅ (x = 0.5) stabilisé à 200°C (5 min) puis recuit à 350°C (10 min) et schémas illustrant une coupe du film perpendiculairement au substrat.

Les autres encarts présentent en bref différentes informations qu'il est possible d'obtenir par EEP :

Info 1- Formules donnant accès au volume poreux total
(n = indice de réfraction, f = fraction d'un composant)

Info 2 – Formules donnant accès à l'évolution de la porosité en fonction de l'humidité relative.

Info 3 – Distribution en taille des pores avec schéma d'un pore ellipsoïdal
(grand axe = b et petit axe = a).

Info 4 – Evolution de l'épaisseur du film en fonction de l'humidité relative de la chambre donnant accès au module de Young du film.

De plus, la valeur de l'indice de réfraction du film vide (HR proche de 0 %) donne accès, via l'équation de Bruggemann, au volume poreux total (figure 6.2 – Info 1), connaissant l'indice de réfraction du matériau dense correspondant. Dans le cas de ce film, le volume poreux total est de 25 %.

A l'adsorption, une augmentation très rapide de l'indice de réfraction pour une humidité relative d'environ 80% est observée. Elle correspond au phénomène de condensation capillaire lié au remplissage très rapide et complet des pores par l'eau.

Au cours de la désorption, les pores se vident pour des valeurs d'humidité relative plus faibles, ce qui donne naissance à une hystérèse dans la courbe d'adsorption-désorption. Cette allure de courbe est caractéristique de pores qui s'étranglent suivant un col (ou restriction) [81, 82].

La distribution en taille des pores peut être obtenue en dérivant la courbe du volume poreux en fonction de l'humidité relative, sachant qu'à chaque valeur de l'humidité relative (ou pression relative) un diamètre de pore peut être associé. Notons que comme la valeur de l'humidité relative varie d'environ 0 à 98 %, la taille des pores, analysable par EEP, varie de 1 à 30 ou 40 nm en fonction de la mouillabilité du film, ce qui limite dès lors cette étude aux films à base de PSA. Le rayon d'un pore ($\frac{\phi_{\text{pores}}}{2}$, équation 6.1) est obtenu en ajoutant à l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée avant la condensation capillaire ($b_{t\text{-plot}}$, équation 6.2) le rayon de la « sphère » d'eau qui remplit le trou au moment de la condensation capillaire qui est donné par le rayon de Kelvin ($b_{\text{KELVIN MODIFIE}}$, équation 6.3). Ce rayon de Kelvin est modifié de façon à tenir compte de l'anisotropie p des pores (équation 6.3, encart de la figure 6.2 – Info 3). Ceux-ci ne sont en effet pas sphériques car ils ont subi, au cours du traitement thermique, une contraction unidirectionnelle du film suivant une direction perpendiculaire au substrat et ont de ce fait une forme ellipsoïdale.

La relation du rayon de Kelvin-modifié (équation 6.3), permet également, par correction de Tolmann, de tenir compte du fait que l'adsorbat, ici H₂O, ne conserve pas, dans un environnement confiné, ses propriétés massiques de polarisabilité, de volume et de tension de surface. De même la mouillabilité qui est un paramètre crucial dans le phénomène de condensation capillaire intervient par le biais de l'angle de contact liquide-solide (θ) qui caractérise l'énergie de surface.

$$\Phi_{pores}(nm) = b_{t-plot} + b_{KELVIN\ MODIFIE} \quad (\text{Equation 6.1})$$

Avec :

$$b_{t-plot}(nm) = 0,2657 \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 + 0,1929 \left(\frac{P}{P_0}\right) + 0,001 \quad (\text{Equation 6.2})$$

Cette relation résulte de la modélisation (t-plot) de l'épaisseur d'une couche d'eau adsorbée sur un réseau d'oxyde de silicium recuit à 500°C. Son utilisation peut, en première approximation, être étendue au cas d'autres oxydes.

Et :

$$b_{KELVIN\ MODIFIE}(nm) = \left(\frac{\gamma_{0,H_2O} V_{m,H_2O(l)} G \cos(\theta)}{RT \ln(P/P_0)} + 2\Delta_{TOLLMAN} \right) 10^9 \quad (\text{Equation 6.3})$$

Où :

γ_{0,H_2O} = tension de surface air/liquide de l'eau = 0.0717 N/m

$V_{m,H_2O(l)}$ (après condensation capillaire) = $1.8 \cdot 10^{-5}$ m³/mol

$\Delta_{TOLLMAN}$ = correction de Tollman pour tenir compte des propriétés de tension de surface de l'eau

dans le cas d'interfaces très incurvées = 10^{-10} m

θ = angle de mouillage

$$G = 1 + \ln \left(\frac{1 + \frac{(p^2-1)^{1/2}}{p}}{1 - \frac{(p^2-1)^{1/2}}{p}} \right) (2p(p^2-1)^{1/2})^{-1}; \text{ avec } p = b/a = \frac{h_{film, 25^\circ C}}{h_{film, T}} \cdot \left(\frac{h_{référence, T}}{h_{référence, 25^\circ C}} \right)^{1/3}$$

h représente l'épaisseur du film considéré

La distribution en diamètre des pores obtenue pour ce film est présentée à la figure 6.2 - Info 3. Le petit axe (a , direction contractée du pore, encart figure 6.2 – Info 3) est d'environ 7 nm (Cf. courbe d'adsorption), tandis que le goulot du pore (restriction ou col) a environ 4 nm de diamètre (Cf. courbe de désorption).

L'analyse du gonflement ou de la contraction du film au cours du cycle adsorption-désorption permet quant à elle, d'une part de mieux comprendre ces mécanismes et d'autre part de juger des propriétés mécaniques du film en évaluant son module de Young. La courbe de désorption de la figure 6.2 – Info 4 révèle clairement trois zones distinctes dans l'évolution de l'épaisseur du film mésoporeux.

(ZONE I) Avant la condensation capillaire, l'épaisseur du film n'est pas modifiée car la couche d'eau adsorbée est trop fine pour influencer les propriétés mécaniques du réseau inorganique. Notons que si le film comprenait des micropores, leur présence se manifesterait dans cette zone par un léger gonflement lié au remplissage de ces micropores suivant un mécanisme d'adsorption moléculaire.

(ZONE II) La condensation capillaire a lieu, ce qui se traduit par un remplissage brusque des mésopores, de ce fait l'action collective des forces capillaires de toutes les molécules adsorbées forme un ménisque liquide qui oblige le film à se contracter.

(ZONE III) La courbure du ménisque diminue, le film se détend, de l'eau se condense en surface ce qui entraîne une augmentation de l'épaisseur mesurée par ellipsométrie.

Les propriétés mécaniques du film mésoporeux sont donc affectées dans les zones II et III. A partir de ces zones, il est possible d'obtenir le module de Young à l'aide des formules présentées dans le tableau 6.1.

Le module de Young approché pour le film de notre étude est de 9,5 Gpa (déterminé à partir de la ZONE II) et 4 Gpa (déterminé à partir de la ZONE III), soit environ 6.5 GPa en moyenne.

Tableau 6.1. Expressions du module de Young obtenues sur base des courbes EEP d'épaisseurs vs HR

EVALUATION DU MODULE DE YOUNG, E	
ZONE II	ZONE III
<p style="text-align: center;">Calcul</p> $E(\text{GPa}) = \frac{\gamma_{\text{TOLMAN CORRIGE}}}{\frac{\phi_{\text{pores}}}{2} - r_{\text{H}_2\text{O ads,t-plot}}} \frac{(1+p)p}{\frac{h_{\text{initial}} - h_{\text{final}}}{h_{\text{final}}}} \cdot 10^{-9}$ <p>$r_{\text{H}_2\text{O ads,t-plot}} = 1 \text{ à } 1.5 \text{ nm}$; et $\gamma_{\text{TOLMAN CORRIGE}} = 0.06$</p> $\bar{E} = \frac{E_{\text{adsorption}} + E_{\text{désorption}}}{2}$	<p style="text-align: center;">Graphe de h vs P/P₀</p> <p>Equation de Young Laplace –Kelvin</p> $h = h_{\text{initial}} + k \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$ <p>Où la pente k est reliée à E suivant :</p> $E = \frac{h_{\text{initial}} RT(1+p)p}{V_{m,\text{H}_2\text{O}(l)} \cos(\theta) G} k^{-1}$

Chapitre 6 : Caractérisation des films mésoporeux amorphes VNbO5

Les résultats EEP et TEM obtenus pour les films mésoporeux amorphes d'oxyde mixte de VNbO₅ pour les deux traitements thermiques étudiés, pour rappel (a) 350°C pendant 10 min et (b) 10 min à 350°C puis à 520°C pendant 1 min, sont comparés à la figure 6.4.

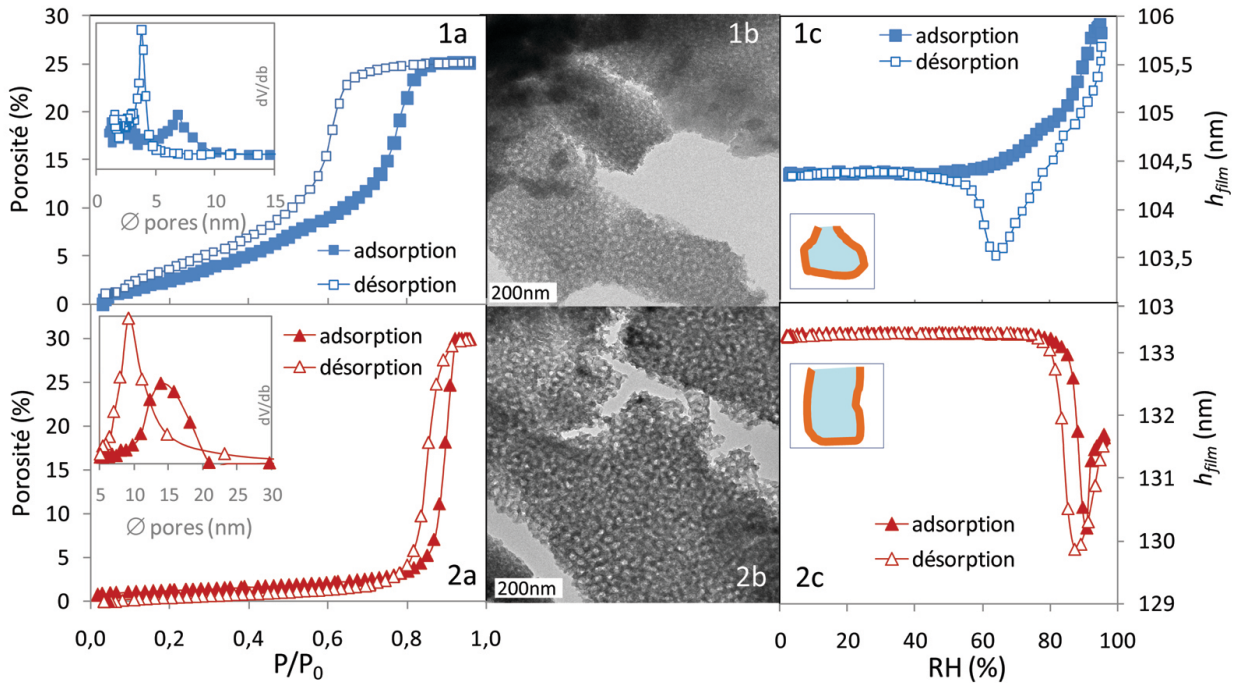


Figure 6.4. Analyses poro-ellipsométriques rapportant
 (a) les isothermes d'adsorption-désorption et
 (c) l'évolution de l'épaisseur des films (h_{film}) en fonction de l'humidité relative (HR)
 ainsi que (b) les micrographies TEM (champ clair)

de films minces mésoporeux à base de PSA de composition VNbO₅ ($x = 0.5$) stabilisés à 200°C (5 min) puis recuits (1) à 350°C (10 min) ou (2) à 350°C (10 min) puis à 520°C (1 min).

Encarts 1a. et 2a. Distributions en taille de pores

Encarts 1c et 2c. Géométrie du pore déduite de l'allure de l'hystérèse 1a et 2a.

En résumé, l'analyse des résultats poro-ellipsométriques du film recuit à 350°C (figure 6.3 - 1abc) révèle : une porosité totale de 25 %, une distribution en taille de pores (petit axe) centrée sur 7 nm, une géométrie de pores étranglée et un module de Young moyen de 6,5 Gpa.

Pour le film recuit à 520°C (figure 6.3 - 2abc), on déduit une porosité totale de 30 %, une distribution en taille de pores (petit axe) centrée sur 15 nm. La géométrie de pores se rapproche de celle du cylindre fermé car les courbes d'adsorption et de désorption sont très proches, ce qui signifie que le diamètre de la restriction (11 nm, Cf. désorption) est du même ordre de grandeur que celui du pore (15 nm, Cf. adsorption). Un module de Young

de 0,9 GPa est calculé quelle que soit la zone d'humidité relative considérée (II ou III). Cette grandeur est légèrement inférieure à celle d'environ 1.5 GPa rencontrée dans le cas des films de silice mésoporeuse [80].

La comparaison des réseaux poreux de ces deux films tend à montrer que le recuit à haute température induit une augmentation du diamètre des pores des échantillons de 7 à 15 nm. Or la taille des pores déduite des images des micrographies TEM varie seulement sensiblement avec la température de recuit : elle est proche de 15 nm pour le film recuit à 350°C, tandis qu'elle est comprise entre 15 et 20 nm pour l'échantillon recuit à 520°C. Cette dernière mesure correspond parfaitement à la distribution obtenue par poro-ellipsométrie. Si les pores apparaissent plus petits en poro-ellipsométrie pour le film recuit à 350°C, on peut imaginer que ces pores sont encore partiellement obstrués par des résidus d'agents structurants. Cette technique ne peut en effet tenir compte que de la porosité accessible par l'eau alors qu'en microscopie électronique, il est malaisé de distinguer pores et résidus organiques. La présence de résidus de surfactant au sein des futurs pores tendrait d'une part à stabiliser mécaniquement la structure, ce qui permettrait aussi d'expliquer la tenue mécanique particulièrement élevée du film (Cf. module de Young), d'autre part l'augmentation du pourcentage poreux total (de 25 à 30 %) après recuit trouverait son origine dans le départ du surfactant résiduel.

En ce qui concerne l'évolution de la géométrie du pore après traitement à haute température, l'ouverture de la restriction s'opère par un mécanisme thermique de frittage visqueux du réseau inorganique amorphe qui minimise l'énergie de son interface avec l'air [76, 83]. Or le fait d'obtenir une géométrie cylindrique des pores est compatible avec un réseau vermiculaire dit aussi *wormlike*.

6.2.2 Films multicouches

Jusqu'ici, il a été peu question de l'importance de l'épaisseur du film. Or, il est évident que dans le cadre de l'utilisation de ces films pour fabriquer une l'électrode positive d'un accumulateur au lithium, l'épaisseur du film est essentielle car elle régit la quantité de matière active et joue donc un rôle essentiel dans l'obtention de bonnes performances du matériau en termes de capacité. Il est donc intéressant de synthétiser des films très épais.

Il est aisé d'augmenter l'épaisseur du film en jouant sur la vitesse de retrait du substrat pendant le *dip-coating*. Retirer le substrat de plus en plus vite permet d'obtenir des films de plus en plus épais. Avec le dispositif expérimental de *dip-coating* disponible au laboratoire, la vitesse maximale de retrait est de 2.5 mm/s. Celle-ci permet d'atteindre des épaisseurs de l'ordre de 110 à 130 nm en fonction de la viscosité de la solution des précurseurs.

Pour accroître de manière significative l'épaisseur des films déposés, il est nécessaire de synthétiser des films multicouches. Le processus de déposition multicouches qui a été mis au point est présenté à la figure 6.5.

Le point clé de ce procédé est de veiller à stabiliser chaque couche à 200°C pendant une dizaine de minutes avant d'effectuer le dépôt suivant. Cette étape de stabilisation est cruciale. Elle permet d'une part de sécher la couche de manière à éviter sa redissolution dans la solution des précurseurs au cours du *dip-coating* suivant. D'autre part, à cette température, la partie PEO du surfactant commence à se dégrader tandis que la condensation du réseau inorganique induite par le départ d'eau lui permet de se renforcer, la partie PS reste elle intacte et empêche la solution des précurseurs de remplir les pores de la couche précédente pendant le dépôt.

Des films de 2 à 9 couches sur substrat de silicium ont ainsi été préparés dans les conditions de *dip-coating* suivantes : vitesse de retrait 2.5 mm/s, dépôt sous atmosphère sèche (10 %), recuit final à 350°C pendant un laps de temps de 30 min à 5 h, suivant le nombre de couches, afin de permettre l'élimination du surfactant. Des films de très bonnes qualités optiques sont ainsi obtenus.

La caractérisation ellipsométrique de ces films révèle leur homogénéité car ils peuvent facilement être modélisés comme une seule couche de matériau. De cette modélisation est déduite l'épaisseur de la couche dont l'augmentation linéaire est présentée figure 6.6A.

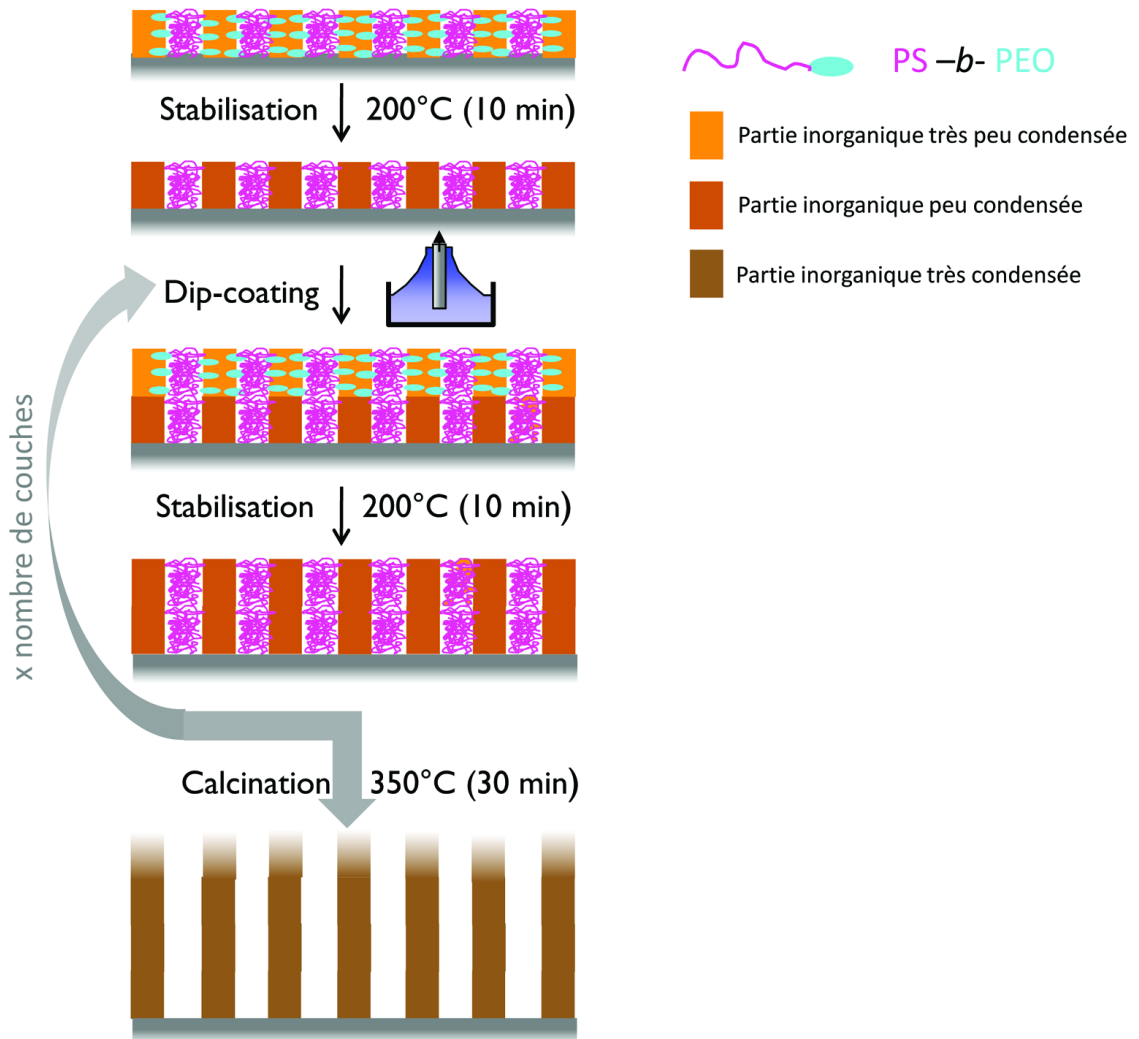


Figure 6.5. Schéma du processus de dépôt d'un film multicouches

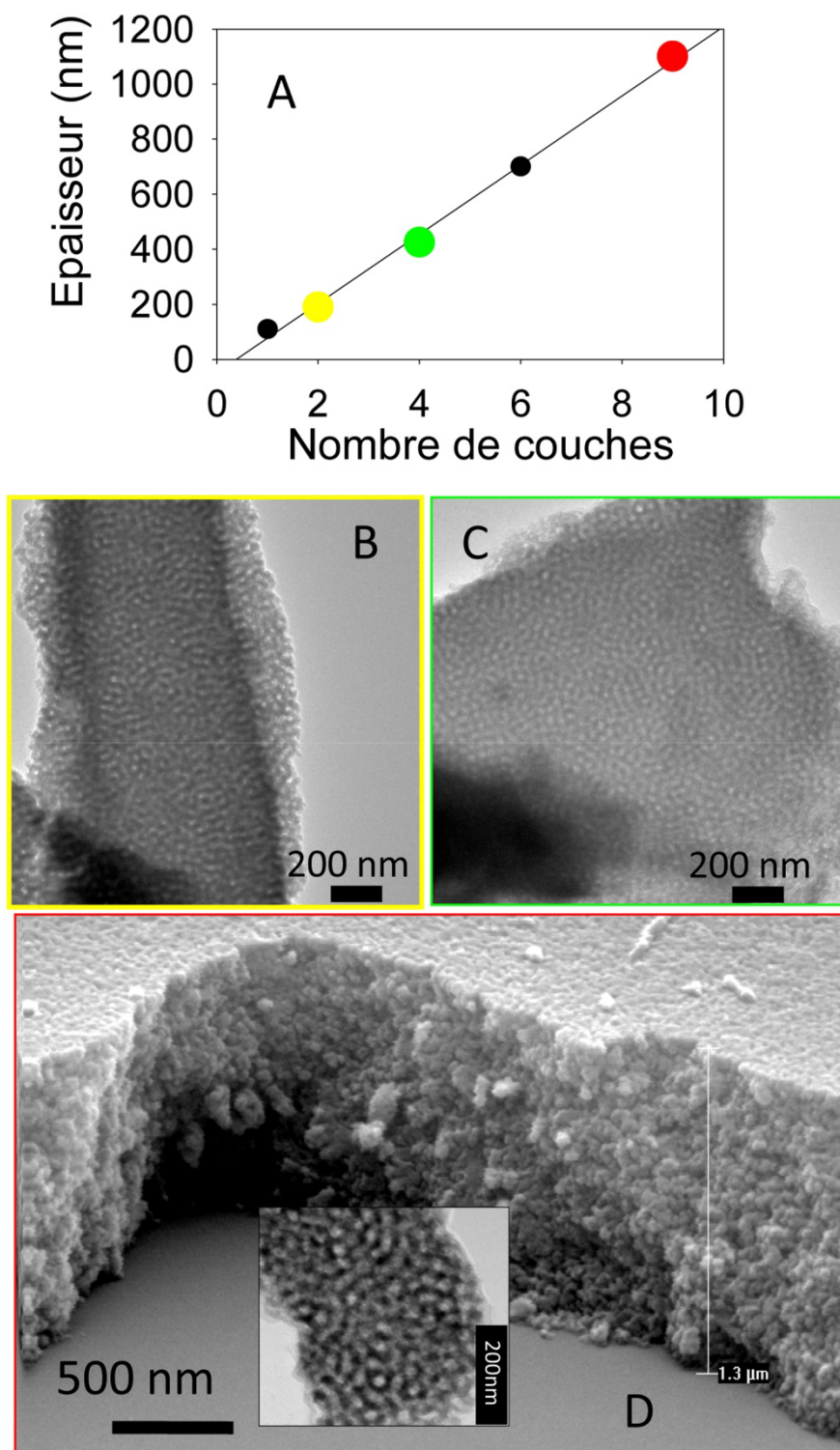


Figure 6.6. (A) Evolution de l'épaisseur de films multicouches à base de PSA, de composition VNbO₅ ($x=0.5$) obtenus par le procédé schématisé figure 6.5 en fonction du nombre de couches. (B, C, encart D) Micrographies TEM (champ clair) de ces films, en particulier ceux présentant 2 (B), 4 (C) et 9 (encart D) couches. (D) Micrographie SEM d'un film analogue à 9 couches

Un dépôt de 9 couches permet ainsi d'atteindre une épaisseur de film supérieure au micron (de l'ordre de 1200 nm). Les micrographies des échantillons à 2, 4 et 9 couches sont présentées figure 6.6 (B, C, D et encart, respectivement). Elles mettent en évidence la conservation d'un réseau mésoporeux similaire à celui obtenu pour une couche, c'est-à-dire de type vermiculaire et dont le diamètre des pores est d'environ 15 nm. D'une couche à l'autre, les murs inorganiques s'empileraient donc bien, comme illustré dans la figure 6.5.

La caractérisation poro-ellipsométrique du film à 9 couches recuit pendant 5 h à 350°C est présentée figure 6.7.

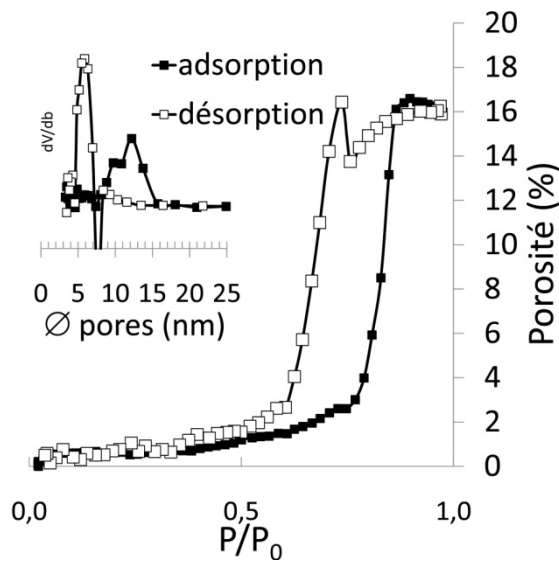


Figure 6.7. Isothermes d'adsorption-désorption d'un film mince mésoporeux à 9 couches à base de PSA de composition VNbO₅ ($x = 0.5$) obtenu par le procédé décrit figure 6.5 et recuit 5 h à 350°C. En encart, la distribution en taille de pores.

L'isotherme d'adsorption-désorption révèle une porosité totale de 17% pour un diamètre moyen de pores d'environ 13 nm. Ces pores présentent une restriction d'environ 6 nm. L'allure accidentée de la courbe de désorption aux hautes valeurs de pressions relatives résulte sans doute d'un problème expérimental. Le pourcentage poreux est donc fortement réduit par rapport aux films monocouches (25%) alors que la taille des pores est sensiblement identique. Cette diminution peut s'expliquer par le fait qu'il est très difficile de se débarrasser du surfactant présent dans les couches inférieures du film car dans un réseau vermiculaire l'accès très sinueux à la surface pourrait faire obstacle à l'élimination du surfactant qui a alors tendance à former du carbone au sein des pores. Les tentatives d'extraction des résidus de surfactant par le solvant (THF) n'ont pas conduit à un abaissement de l'indice de réfraction du film qui révélerait la libération des pores. De plus, si on se réfère au processus de synthèse des multicouches, les couches inférieures subissent

un grand nombre d'étapes de stabilisation successives et donc de contractions successives qui peuvent mener à un certain effondrement de la structure. Ce phénomène a déjà été reporté pour les films mésoporeux multicouches de TiO₂ [84].

Une autre piste qui permettrait d'expliquer cette diminution importante de la porosité est un éventuel remplissage partiel des pores d'une couche lors du dépôt de la couche suivante. Cette hypothèse est appuyée par le fait que la droite de la figure 6.6(A) ne passe pas par le point (0,0). Dans ce cas, il serait pour le futur important de diminuer la température de stabilisation de 200 à 150°C, par exemple.

Toutefois, cette section a permis de mettre en évidence la faisabilité de la synthèse de films multicouches mésoporeux amorphes de composition NbVO₅. De plus l'accessibilité, même partielle, des pores par l'eau est de très bon augure pour son application en tant que matériau d'électrode dont la surface de contact avec l'électrolyte liquide doit être maximisée.

6.2.3 Tomographie électronique

La microstructure des films minces mésoporeux de VNbO₅ a pu être décelée par différentes techniques de caractérisation comme, entre-autres, la microscopie électronique à transmission et la poro-ellipsométrie (Cf. section 6.2.1).

L'analyse TEM classique fournit une image du film à deux dimensions, alors qu'une mesure poro-ellipsométrique sonde les pores dans les trois dimensions de l'espace. De la combinaison des résultats de ces deux techniques, appliquées à un film mince mésoporeux typique, à base d'agent structurant PSA et traité à 520°C, il ressort que les pores ont une géométrie elliptique, caractérisée par un grand axe d'environ 20 nm (Cf. TEM) et un petit axe d'environ 15 nm (Cf. EEP). Ces pores sont interconnectés par un goulot dont la taille est de l'ordre de grandeur de celle du petit axe (Cf. EEP). Il en résulte un réseau poreux sous forme de canaux de géométrie cylindrique. A l'aide de la tomographie électronique, il est désormais possible de visualiser l'architecture poreuse dans les trois dimensions. Cette technique sophistiquée d'imagerie en haute résolution permet de reconstruire l'échantillon en 3D à partir d'une série d'images TEM à deux dimensions.

La procédure qui aboutit à la visualisation en 3D de l'objet se décompose en quatre étapes : l'acquisition des images, leur alignement, la reconstruction du volume et enfin sa visualisation. Il est également possible d'extraire de la structure 3D des éléments particuliers afin de les examiner indépendamment de l'objet. Nous décrivons ici les

résultats obtenus à l'issue de chaque étape de cette procédure appliquée à un film mésoporeux 4 couches à base d'agent structurant PSA et traité à 520°C.

Cette étude a été menée au sein de la cellule d'appui technologique de microscopie de l'ULg (CAT μ) par le Dr. C. Henrist. Les micrographies ont été prises à l'aide d'un microscope électronique à transmission Tecnai G2 Twin (2007), la tension d'accélération du faisceau électronique était fixée à 200 kV. Les tomogrammes ont été enregistrés par le programme *Suite Explore 3D* (de FEI Company) et leur exploitation a été réalisée à l'aide du programme *Amirar* (de Mercury).

La première étape de ce procédé, dite d'acquisition, est illustrée par la figure 6.8(1). Elle consiste à prendre une série de clichés micrographiques de l'échantillon incliné. Dans notre cas, le spécimen effectue une rotation, de -60° à $+60^\circ$, autour d'un axe fixe et une image est enregistrée tous les 1.5° . Un angle d'inclinaison plus grand n'apporterait pas d'information supplémentaire, car l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau électronique serait alors trop importante [85, 86].

Une fois acquises, les images qui correspondent aux différentes inclinaisons doivent être minutieusement alignées de sorte qu'elles tournent toutes autour d'un seul et même axe. Cet alignement permet de corriger différents artefacts tels que ceux provoqués par le déplacement de l'échantillon pendant l'acquisition, la modification du grossissement liée à la défocalisation de l'échantillon après rotation ou encore le fait que le faisceau électronique ne soit plus perpendiculaire à l'axe de rotation. Cette étape est cruciale dans l'obtention d'un volume reconstruit de qualité. Pour ce faire, le logiciel recourt à une fonction dite de corrélation croisée qui consiste à chercher les similitudes entre deux images pour pouvoir les positionner l'une par rapport à l'autre [87]. A partir de cet alignement des micrographies, il est possible de reconstruire le volume de l'objet en utilisant des algorithmes de rétroprojection [88, 89].

Le résultat est présenté figure 6.8(3). On peut remarquer des distorsions de l'objet reconstruit selon certains axes. Ces distorsions sont le résultat d'un échantillonnage incomplet du volume ($\pm 60^\circ$ au lieu de $\pm 90^\circ$). La rétroprojection est donc imparfaite puisque l'objet ne peut être incliné à 90° (particulièrement selon les axes perpendiculaires à l'axe optique de la colonne du microscope).

C'est l'étape de visualisation de l'objet qui est la plus lente. Alors que la procédure nécessite environ deux heures pour l'acquisition des images et la reconstruction du volume, le traitement de ce dernier peut prendre de nombreuses heures, pour permettre une visualisation pertinente de l'échantillon.

Si la meilleure méthode pour visualiser un objet en 3D est propre à chaque échantillon, on peut malgré tout dégager trois démarches principales pour parvenir à une visualisation des informations dans les trois dimensions.

- **Première démarche**

Elle consiste à découper le volume reconstruit en tranches suivant une direction définie. Il n'est toutefois pas possible de sélectionner cette direction au hasard car la qualité de la reconstruction ne sera pas équivalente dans toutes les directions de l'espace.

- **Deuxième démarche**

Elle est présentée sur la figure 6.8(4). Elle fait appel à la construction de surfaces. Ces surfaces dessinent les interfaces pores/parois inorganiques. Le logiciel reconnaît ces interfaces et leur attribue une couleur (en l'occurrence le jaune) dans la mesure où l'utilisateur précise le seuil d'intensité qui permet d'identifier la limite entre un pore et un mur inorganique. Dans ce cas, la taille des pores reste très subjective car elle dépend fortement du choix du seuil qui est opéré par l'utilisateur. Pour s'assurer de la validité du résultat, il est donc essentiel d'ajuster le seuil de transition « parois/trou » de telle sorte que le diamètre des pores obtenu soit comparable à celui mesuré à partir d'une micrographie à 2D. Le rendu en surface pose néanmoins des problèmes pour visualiser notre réseau poreux car dans cette configuration les pores apparaissent effectivement incolores mais l'intérieur des parois inorganiques coupées aux extrémités de l'objet également, il est alors difficile de les distinguer.

- **Troisième démarche**

Pour résoudre ce problème, nous avons choisi de recourir à la troisième méthode de visualisation. Cette dernière consiste à créer un rendu des pores en volume (aussi appelé *vortex*). Le volume de l'échantillon reconstitué initialement est divisé en voxels¹¹. La couleur de chaque voxel est fixée en attribuant à chaque gamme déterminée de blanc, de gris ou de noir de l'objet initial, une nouvelle couleur. Ainsi, afin de visualiser le réseau poreux, nous avons choisi de binariser les voxels en imposant du blanc légèrement transparent aux pores et aucune couleur au mur, le seuil de la transition pore/paroi inorganique restant identique à celui défini dans l'approche par rendu en surface.

En combinant la démarche du rendu en surface avec celle du rendu en volume (figure 6(5)), l'architecture poreuse a pu être mise en évidence. Il est également possible

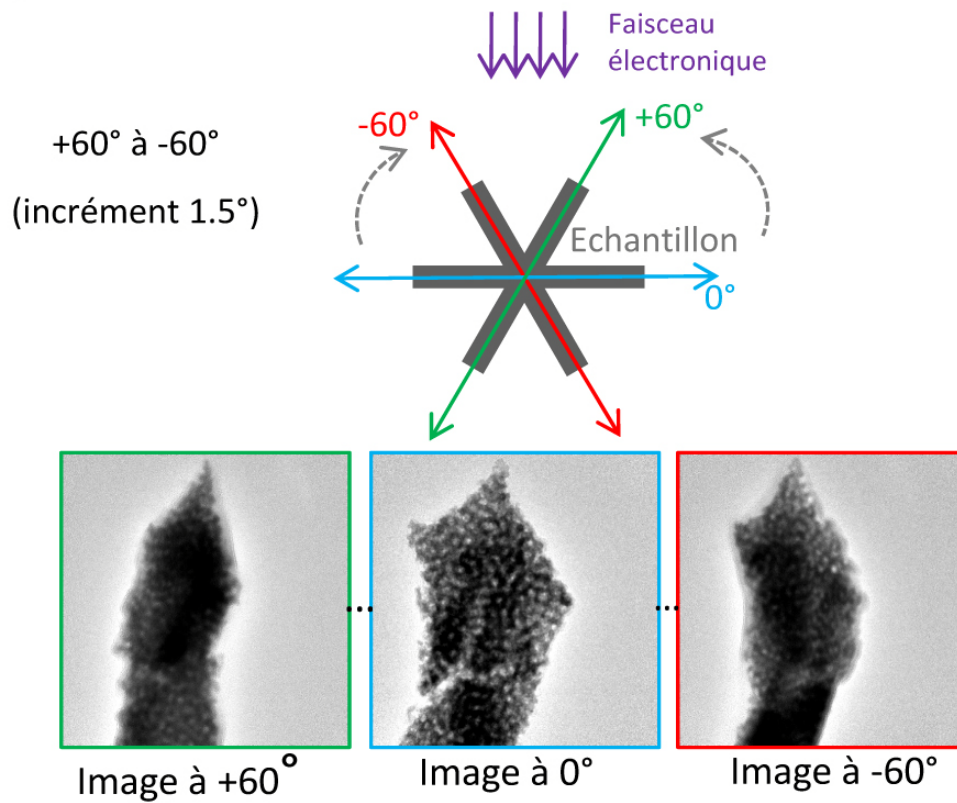
¹¹ Le **voxel**, contraction d'origine anglaise de « **volumetric pixel** », est en quelque sorte un pixel en 3D.

d'examiner l'échantillon sous différents points de vue. Sur ces représentations du film en 3D, il apparaît que le réseau inorganique (en jaune) délimite une architecture poreuse qui semble interconnectée au vu de la présence de canaux orientés dans la direction [011] qui sont visibles à la surface. Cette direction est définie par rapport au repère fixé arbitrairement sur la figure 6.8(4).

Nous pouvons aussi extraire manuellement des éléments isolés de la structure afin de les examiner de manière indépendante. Nous avons par exemple choisi de mettre en évidence les canaux présents dans une portion de l'échantillon. Pour ce faire, nous avons extrait un volume réduit du volume reconstruit. Sur différentes coupes 2D réalisées suivant des plans d'orientations différentes, les pores ont été repérés manuellement. Le logiciel a ensuite recoupé ces informations ce qui a permis de délimiter les zones poreuses qui ont été représentées figure 6.8(5). A partir de cette reconstitution, on observe que les pores ont fusionné et forment des canaux orientés selon la direction [010]. Ces canaux ont une forme cylindrique, comme le prédisaient les mesures ellipsométriques. Ils sont parallèles entre eux et ponctuellement reliés par des ponts transversaux.

Le programme qui gère le traitement de l'information permet également à l'utilisateur de se déplacer virtuellement à l'intérieur de ce réseau poreux. Ce point de vue permet encore mieux de se rendre compte de l'interconnexion tridimensionnelle qui existe au sein de ce type d'architecture vermiculaire, que les micrographies à 2D ne laissaient pas voir.

(1) Acquisition



(2) Alignement des images

(3) Reconstruction du volume

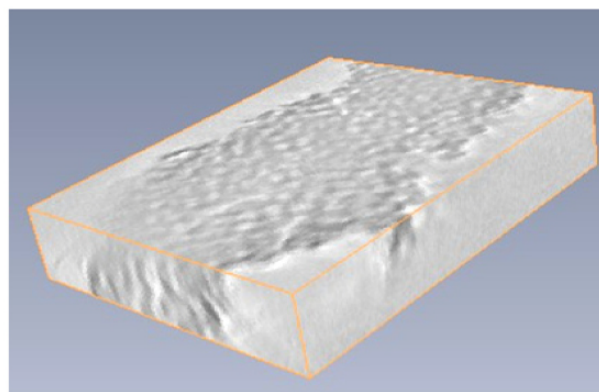
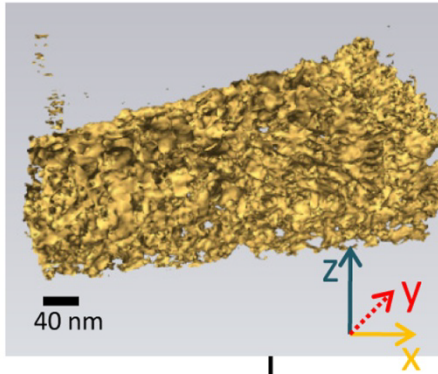


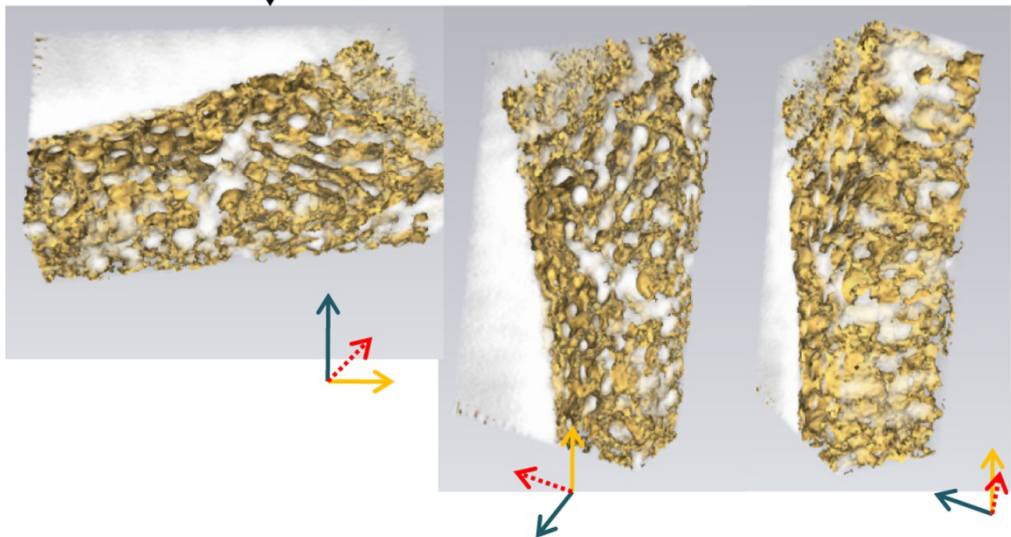
Figure 6.8. Tomographie électronique :
Étapes 1 à 3 : reconstruction du volume de l'échantillon
Étapes 4 et 5 : visualisation et extraction des informations

(4) Visualisation

isosurface

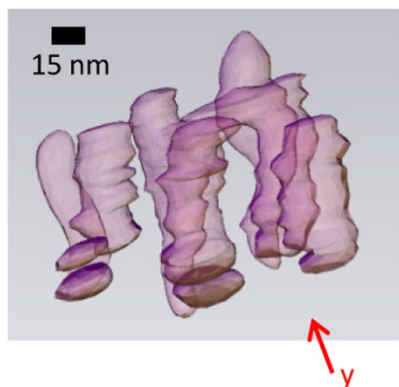


+vortex (pore)



(5) Extraction d'informations

Volume et connectivité des pores



6.3 Caractérisation structurale des parois inorganiques

Dans cette section, la structure du réseau inorganique qui constitue les parois de l'architecture poreuse des films minces de VNbO₅ est examinée.

Les résultats précédents ont montré que l'obtention de parois inorganiques amorphes de VNbO₅ mécaniquement stables autour du réseau poreux organisé suivant une structure vermiculaire dépend de la nature de l'agent structurant, de la présence d'une quantité de niobium égale à celle du vanadium et du caractère amorphe des murs. Ce caractère amorphe permet d'éviter les dommages dus au phénomène de frittage diffus qui suit la cristallisation du film. La stabilité thermique de l'agent structurant et la présence du niobium agiraient donc sur le degré de condensation du réseau inorganique. Ce réseau doit en effet être suffisamment condensé pour pouvoir supporter l'élimination du surfactant organique lors du passage du film hybride au film mésoporeux.

Jusqu'à présent, l'évolution du film hybride en fonction de la température de recuit a été examinée du seul point de vue de la création et de la préservation de mésopores. Nous envisageons ici le comportement du réseau inorganique du film en tentant de rendre compte des modifications structurales qui peuvent être induites au sein des parois inorganiques par le traitement thermique.

La très faible quantité de matière dont nous disposons pour l'analyse réduit considérablement l'éventail des techniques utilisables. De plus, les films présentent une structure amorphe. La large distribution caractéristique des environnements oxygène des espèces vanadium et niobium élargit donc fortement le signal obtenu pour certaines analyses structurales, de résonance magnétique nucléaire par exemple, ce qui rend complexe l'interprétation.

Toutefois, en corrélant les résultats obtenus par différentes techniques d'analyse : spectroscopique, vibrationnelle (ATR-IR pour *Attenuated Total Reflectance - Infrared*), électronique (RPE pour *Résonance Paramagnétique Electronique*) et de photoélectrons (XPS pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), il devient possible de rassembler des indices intéressants sur l'évolution au cours du traitement thermique des caractéristiques du réseau inorganique qui constitue les parois des pores. Les films qui font l'objet de ces analyses sont des films minces mésoporeux de type PSA, présentés à la Section 6.1, après chaque étape du traitement thermique : (a) la stabilisation à 200°C pendant 5 min, (b) la calcination à 350°C pendant 10 min et (c) le recuit à 520°C pendant 1 min. Les différentes étapes du recuit sont rappelées figure 6.9.

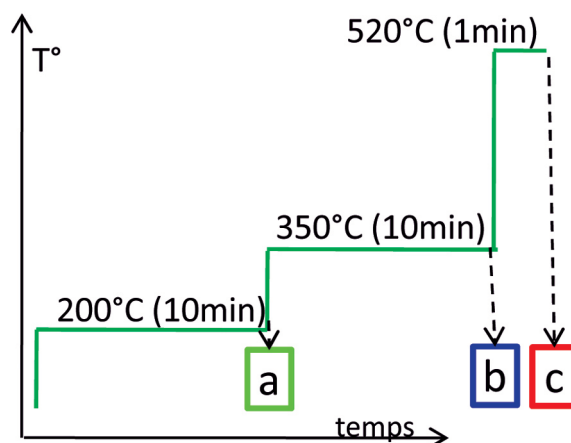


Figure 6.9. Résumé des différents traitements thermiques (a), (b), (c).

Les résultats obtenus par les techniques d'ATR-IR, de RPE et d'XPS sont exposés dans trois sous-sections indépendantes. Chacune décrit brièvement le principe de la méthode utilisée, puis en présente les résultats et les discute. Toutes ces informations sont recoupées dans la quatrième et dernière partie.

6.3.1 Spectroscopie infra-rouge

L'application de la spectroscopie infrarouge aux différents stades du traitement thermique des films de VNbO₅ permet d'étudier l'évolution de l'état de condensation du réseau inorganique en suivant l'évolution du signal de la liaison Nb-O-V. La présence de résidus de surfactant pourrait également être mise en évidence par IR car les fréquences de vibrations des liaisons C-C sont généralement aisément identifiables.

6.3.1.1 Partie expérimentale

La technique ATR-IR est très utile car elle permet d'obtenir le spectre IR de films minces, dont le signal serait indétectable en spectroscopie classique par transmission. La clé du dispositif expérimental est la présence, à la sortie de la source IR, d'un cristal de germanium parfaitement transparent aux IR et d'un très haut indice de réfraction. Celui-ci est placé en contact avec le film à étudier comme schématisé à la figure 6.10.

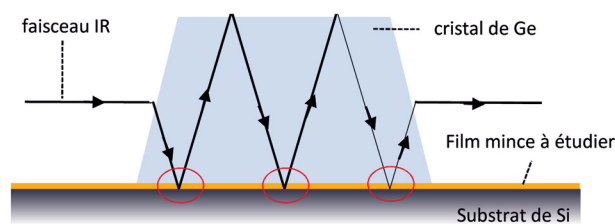


Figure 6.10. Principe de la spectroscopie ATR-IR

Au cours de la mesure, le faisceau IR focalisé traverse le cristal pour arriver sur la face en contact avec l'échantillon avec un angle tel qu'il subit une première réflexion totale. Le phénomène se poursuit jusqu'à ce que le faisceau sorte du cristal. A chaque réflexion une portion du faisceau traverse environ 1 μm du film à étudier. Comme dans notre cas l'épaisseur de chaque film est de l'ordre de 100 nm, ceux-ci sont complètement traversés par le faisceau. En fonction de la taille du cristal, on peut généralement observer deux à trois réflexions. De cette façon, le signal résultant est multiplié par 2 ou 3 par rapport au signal obtenu par transmission classique. Ces mesures ont été réalisées au laboratoire de « Chimie Analytique et d'Electrochimie » du Pr. B. Gilbert de l'Université de Liège, à l'aide d'un spectromètre *Thermo-Nicolet Nexus 670 FTIR ESP* couplé à un microscope *Continuum Spectra-Tech*.

Les films minces de VNbO₅ à base de PSA caractérisés par ATR-IR sont déposés sur des substrats de silicium car ces derniers sont transparents aux IR. Ils sont ensuite recuits suivant le traitement thermique en trois étapes (a) 200°C pendant 10 min, (b) 350°C pendant 10 min et (c) 520°C pendant 1 min, résumé à la figure 6.9.

6.3.1.2 Résultats et discussion

Les spectres vibrationnels de ces films sont présentés figure 6.11, ci-dessous.

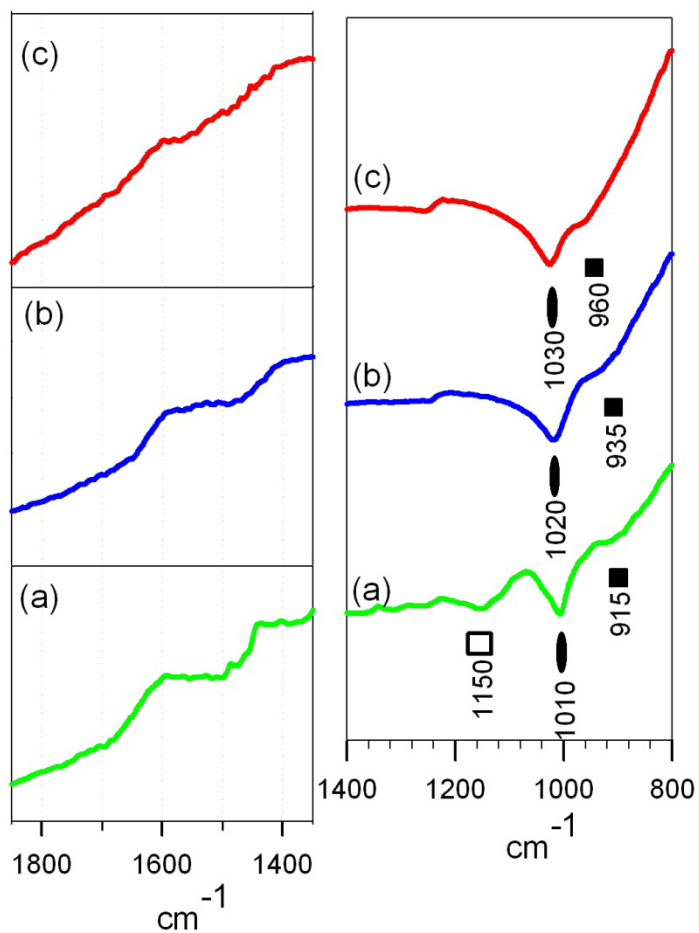


Figure 6.11. Spectres ATR-IR de films minces de VNbO₅ à base de PSA recuits à (a) 200°C (10 min), (b) 350°C (10 min) et (c) 520°C (1 min). (A gauche) de 1850 à 1350 cm⁻¹, (A droite) de 1400 à 800 cm⁻¹.

Les trois spectres présentent une bande intense juste au-dessus de 1000 cm^{-1} . Elle est centrée sur 1010 cm^{-1} pour le film recuit à très basse température (a) et sur 1030 cm^{-1} pour celui recuit à 520°C . Cette bande est caractéristique de la vibration de la liaison V=O double terminale [33, 90]. Le déplacement du signal vers les grands nombres d'onde, lorsque la température de recuit augmente, peut être associé à l'élongation ou/et à la distorsion de cette liaison induite par l'extension de la polymérisation des espèces VO_x [90].

Ces spectres révèlent également la présence de signaux très élargis centrés sur 915, 935 et 960 cm^{-1} , respectivement pour les étapes (a), (b) et (c) du traitement thermique. Cette bande rend compte de la liaison de pont V-O-Nb. Son déplacement vers des grands nombres d'onde lorsque la température du traitement thermique augmente témoigne du renforcement du réseau inorganique d'oxyde mixte [90].

De même, le rapport des intensités de ces bandes (Nb-O-V/V=O) augmente avec la température du traitement thermique. Cette observation conforte l'hypothèse de l'extension du réseau inorganique même au-delà de l'étape (b) de traitement à 350°C .

La présence de liaisons V-O-V se manifesterait entre 650 et 800 cm^{-1} . Elle témoignerait d'une homogénéité relative du mélange vanadium/niobium. Toutefois, aucun signal significatif n'est observé dans cette zone.

Le spectre du film traité à 200°C présente une bande large à 1150 cm^{-1} . Cette dernière n'est pas observée dans le cas des films recuits à plus haute température. Elle correspond à la vibration de la liaison C-O, présente dans la chaîne de PEO (polyoxyde d'éthylène) de l'agent structurant PSA. Un traitement thermique à 350°C est donc suffisant pour éliminer la partie PEO de l'agent structurant. [77]. En ce qui concerne la partie PS (polystyrène) de l'agent structurant PSA, les liaisons C=C des cycles aromatiques sont caractérisées par la présence de bandes de vibration d'élongation autour de 1500 cm^{-1} . Ces bandes sont effectivement observées dans les spectres (a) et (b) des films recuits à 200 et 350°C . Elles ne sont plus visibles dans le spectre (c) du film traité à 520°C [91].

La spectroscopie infrarouge a donc permis de montrer que l'expansion du réseau inorganique s'étendait au-delà de 350°C d'une part et, d'autre part, que les deux blocs, PEO et PS, de l'agent structurant sont totalement éliminés à des températures différentes. Le PEO l'est à l'issue de l'étape (b) après le traitement à 350°C alors que le PS est seulement éliminé complètement après le traitement à 520°C de l'étape (c). L'hypothèse d'une élimination du surfactant en deux étapes a déjà été émise au chapitre 5 dans l'étude de l'évolution thermique du film par ellipsométrie.

6.3.2 Résonance Paramagnétique Electronique

La technique de Résonance Paramagnétique électronique (RPE) permet de mettre en évidence la présence d'une espèce paramagnétique via l'interaction Zeeman de son spin (S) avec un champ électrique extérieur (H) [92]. Dans le cas des films minces de VNbO₅, un signal en RPE traduirait la présence de vanadium sous l'état d'oxydation +4 car c'est la seule espèce qui présente un électron non apparié dans l'orbitale d (3d¹) et qui lui confère un spin non nul (S = 1/2). L'évolution de la concentration de cette espèce V⁴⁺ en fonction de la température éveille un intérêt tout particulier dans le cadre de ce travail non seulement du point de vue du processus de synthèse du matériau poreux proprement dit mais également au regard de ses propriétés électrochimiques.

Les études consultées dans la littérature concernant les matériaux poreux à base d'oxydes de vanadium, tels que les films hybrides [33] ou les nanotubes [48] de VO_x s'accordent sur le fait que le matériau n'est stable que lorsque la teneur en V⁴⁺ représente au minimum 30 à 40 % de la quantité totale de vanadium présent (V⁴⁺ + V⁵⁺). Le rôle majeur du V⁴⁺ est d'assurer la tridimensionnalité du réseau inorganique d'oxyde car le V⁵⁺ a, lui, fortement tendance à engendrer des structures en couches bidimensionnelles (Cf. V₂O₅). Dans le cas des films VNbO₅, où la moitié du vanadium est substituée par du niobium, on peut s'attendre à ce que le rôle d'« orienteur 3D » tenu par le V⁴⁺ pour l'oxyde simple, soit assuré par le Nb⁵⁺ dans le cas de l'oxyde mixte, Nb₂O₅ présentant bien une structure tridimensionnelles (Cf. chapitre 3). Le vanadium présent dans les films de VNbO₅ pourrait alors se trouver majoritairement dans son état d'oxydation +5. La caractérisation des films par RPE après recuit permettra dès lors de vérifier ou d'infirmer cette hypothèse. De plus, comme la solution des précurseurs de type chloro-éthoxyde de vanadium contient majoritairement du vanadium sous un état d'oxydation +4 et que le composé stœchiométrique final attendu de VNbO₅ contiendrait exclusivement du V⁵⁺, il est intéressant de suivre l'évolution de cette espèce en fonction de la température de recuit.

Du point de vue électrochimique, la présence de V⁴⁺ au détriment du V⁵⁺ se révèle généralement néfaste aux propriétés électrochimiques du matériau car comme le V⁴⁺ présente un caractère moins oxydant, l'intercalation d'ions lithium qui accompagnerait la réduction de l'espèce V⁴⁺ se produirait à plus bas potentiel voire pas du tout, affectant de ce fait la capacité spécifique du matériau. L'interprétation du comportement électrochimique du matériau dépendra donc fortement de la présence de V⁴⁺ dans le film.

A partir des mesures RPE, il est possible d'identifier aisément la présence de V⁴⁺ et de suivre l'évolution de sa teneur au sein du film en fonction du traitement thermique. Une

analyse plus approfondie de la réponse permet d'évaluer la symétrie du site du V⁴⁺, à savoir, si ce dernier est plus ou moins distordu.

6.3.2.1 Partie expérimentale

La caractérisation par Résonance Paramagnétique Electronique est très sensible et permet de mettre en évidence de très faibles quantités de V⁴⁺, ce qui ouvre la voie à la caractérisation d'échantillons sous forme de films minces, comme ceux étudiés ici. Toutefois, cette technique d'analyse exige de travailler avec des échantillons sous forme d'une poudre. Celle-ci est destinée à remplir un tube en quartz de 2 à 3 mm de diamètre sur une hauteur d'environ 1 cm en vue de son analyse sous champ magnétique. Pour obtenir une poudre, la méthode retenue ici a été de déposer les films de VNbO₅ - PSA sur des substrats de verre minces (de 0.14 mm d'épaisseur et d'une surface de 2.25 cm²) selon la procédure classique, de les traiter thermiquement, puis de les broyer. Le substrat en verre a été choisi pour éliminer tout risque de contamination par une espèce paramagnétique parasite éventuellement présente dans le substrat. Le fait que ces substrats soient très fins permet également d'obtenir une proportion de VNbO₅ non négligeable par rapport au volume total de poudre obtenu. Pour chaque type de traitement thermique (a), (b) ou (c) (figure 6.9), six films identiques ont été préparés avant d'être broyés pour obtenir une quantité d'échantillons suffisante pour l'analyse. D'un type d'échantillon à l'autre, les quantités de NbVO₅ étudiées sont du même ordre de grandeur.

Les analyses RPE ont été réalisées par Y. Le Du, chercheur CNRS au LCMCP. Les spectres RPE ont été enregistrés à 10 K à l'aide d'un spectromètre *Bruker Elexsys 500*. La fréquence de travail était de 9.3813 GHz et le champ magnétique appliqué variait de 2600 à 4600 G. La simulation et l'intégration numérique double du spectre ont été réalisées à l'aide du programme *EasySpin* [93].

6.3.2.2 Résultats et discussion

Les spectres RPE des films après traitements thermiques de stabilisation à 200°C (a), de calcination à 350°C (b) et de recuit à 520°C (c) sont présentés à la figure 6.12.

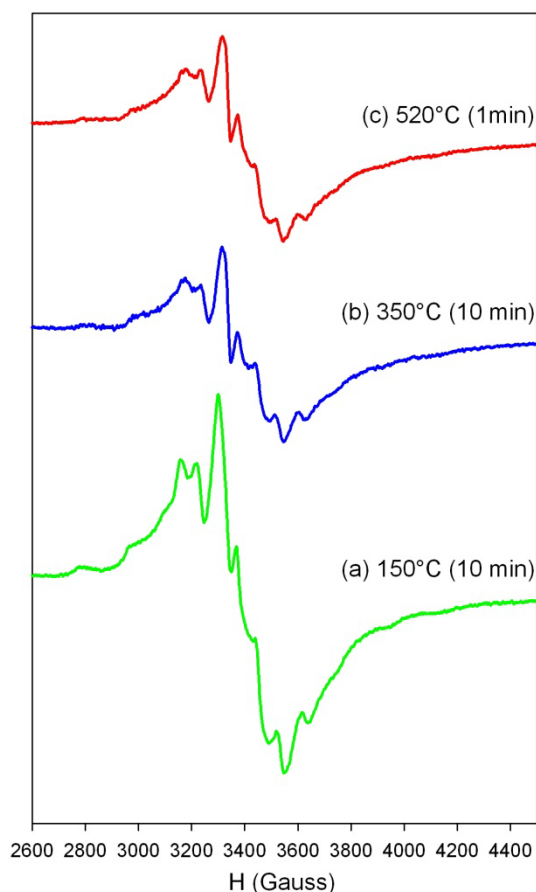


Figure 6.12. Dérivée du spectre RPE de films minces de VNbO₅ à base de PSA, broyés, déposés sur verre et recuits à (a) 200°C (10 min), (b) 350°C (10 min) et (c) 520°C (min).

Ces spectres illustrent la dérivée du signal de résonance paramagnétique électronique enregistré pour les poudres des films minces de VNbO₅. L'existence d'un signal permet de mettre en évidence la présence d'une espèce paramagnétique au sein de l'échantillon. Dans le cas des échantillons présentés ci-dessus, la dérivée d'une bande large centrée sur 3400 G est présente quel que soit le traitement thermique qu'a subi l'échantillon. Une série de bandes étroites, plus petites, se superpose à ce signal large. Cette réponse paramagnétique est caractéristique de la présence de l'espèce V⁴⁺ au sein des films pour tous les échantillons étudiés [49, 94, 95, 96].

L'Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ qui agit sur le spin de l'espèce paramagnétique et qui rend compte de l'allure du spectre RPE s'exprime suivant l'équation 6.4 [92] :

$$\hat{\mathcal{H}} = g \beta \hat{H} \cdot \hat{S} + A \hat{S} \cdot \hat{I} \quad (\text{Equation 6.4})$$

Avec : β = magnéton de Bohr électronique, g = facteur de l'électron libre,
 \hat{H} = l'opérateur de champ magnétique, \hat{S} = l'opérateur de spin de l'électron,
 \hat{I} = l'opérateur de spin nucléaire, A = le tenseur du couplage hyperfin

Le premier terme de l'équation 6.4 rend compte de l'interaction Zeeman entre le spin électronique (S) de l'espèce paramagnétique et le champ magnétique appliqué (H) et est caractérisée par le paramètre d'interaction g .

Ce terme est à l'origine de la bande large centrée sur 3400 G présente sur la figure 6.12. Le second terme de l'équation 6.4 correspond à l'interaction du spin électronique avec le spin nucléaire (couplage hyperfin) du noyau V^{4+} et est caractérisé par le paramètre A . Il donne lieu à la structure hyperfine qui est représentée par la série de bandes étroites qui se superposent au signal Zeeman principal [92].

Le schéma des niveaux d'énergie du noyau paramagnétique V^{4+} qui rend compte à la fois de l'interaction Zeeman et du couplage hyperfin est présenté figure 6.13.

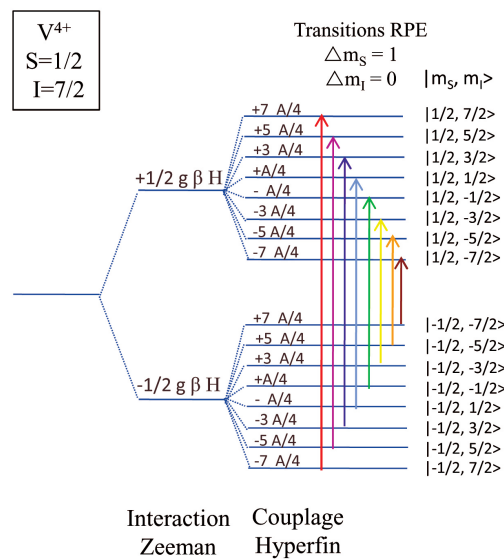


Figure 6.13. Schéma énergétique du noyau paramagnétique V^{4+} soumis à un champ magnétique H (Interaction Zeeman) et couplage hyperfin entre spin nucléaire et électronique [92].

Sur base de ce schéma, on peut avancer que huit bandes RPE d'énergie différentes devraient être observées.

Or en pratique, l'environnement des espèces paramagnétiques n'est pas isotrope et les paramètres A et g présentent des composantes différentes dans les trois dimensions de l'espace. Généralement, seules sont représentées leurs composantes parallèles et perpendiculaires à la direction du champ magnétique appliqué. Dans un spectre solide enregistré sur des poudres dont l'orientation de grains est aléatoire, les différentes contributions ne sont jamais toutes résolues et l'analyse de l'allure du spectre se révèle dès lors très complexe à interpréter, comme c'est le cas pour la figure 6.12.

Quelques informations peuvent toutefois être collectées rapidement à partir du spectre. Tout d'abord, le fait que la structure hyperfine apparaisse sur le spectre révèle que les centres paramagnétiques de V^{4+} n'interagissent pas ou peu entre eux, ils sont donc distants d'au moins 7Å [49]. Si elles sont présentes au sein du réseau d'oxyde mixte des films de VNbO₅, les espèces V^{4+} y sont diluées. De plus, l'intensité du signal RPE est proportionnelle à la concentration en V^{4+} présent dans l'échantillon étudié. En comparant entre-elles les aires sous le signal des spectres RPE (= double intégrale de la dérivée du spectre de la figure 6.12), nous trouvons que la quantité de V^{4+} est environ deux fois plus élevée dans le cas de l'échantillon stabilisé à 200°C (a) que dans les films recuits à plus haute température ((b) et (c)) pour lesquels la teneur en espèce paramagnétique est comparable.

L'attribution stricte à l'espèce présumée V^{4+} des dérivées des signaux RPE de la figure 6.12, exige de recourir à la détermination des paramètres d'interaction Zeeman g et de couplage hyperfin A , caractéristiques de l'espèce paramagnétique. Seul un ajustement du spectre expérimental peut donner accès à ces paramètres. Cette simulation complexe a pu être menée à bien grâce à l'expertise du Dr. Y. Le Du. Le résultat de cet ajustement de la dérivée du spectre expérimental est présenté figure 6.14.

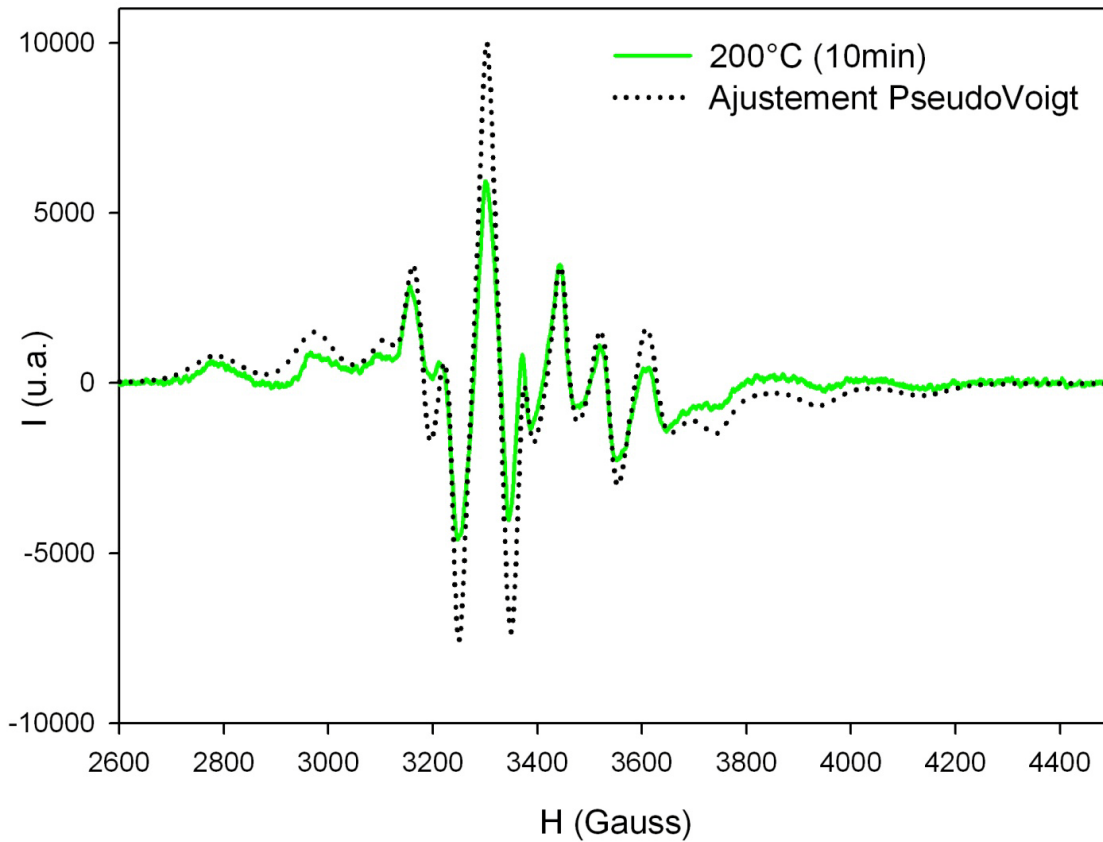


Figure 6.14. Dérivée du spectre RPE expérimental (vert) et simulé (pointillé noir) des films de VNbO₅ de type PSA déposés sur verre et traités à 200°C pendant 10 min. La ligne de base a été soustraite.

Cette tâche s'avérait d'autant plus délicate qu'à l'état solide, le signal RPE est fortement élargi par différents phénomènes tels que des couplages hyperfins avec des noyaux voisins, voire des interactions avec des centres paramagnétiques voisins. Il est indispensable de tenir compte de ces élargissements dans la simulation. Pour ce faire le signal a été modélisé par une fonction de Pseudo-Voigt [93, 97]. Cette fonction consiste en une combinaison linéaire de fonctions gaussienne et lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur (*FWMH-Voigt*) est ajustable dans les trois dimensions. L'élargissement des bandes de la structure hyperfine peut également provenir d'une distribution de l'environnement chimique des espèces paramagnétiques qui seraient, par exemple, associées à des contraintes au sein du réseau inorganique. La modélisation de ces contraintes intervient au niveau du paramètre A. Dans la simulation, ce dernier a donc été assimilé à une fonction gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est appelée A_{strain} et en constitue un paramètre ajustable supplémentaire dans chacune des trois dimensions de l'espace.

Les différents paramètres d'interaction issus de cette simulation sont repris dans le tableau 6.2, ci-dessous.

Tableau 6.2. Paramètres issus de la simulation du spectre RPE pour des films de VNbO₅ de type PSA déposés sur verre et traités à 200°C pendant 10 min.

Composante→ Paramètres ↓	x (parallèle à H)	y (parallèle à H)	z (perpendiculaire à H)
g	1.94	1.94	1.98
A	192 G	61 G	61 G
FWMH-Voigt	0.1232 G	0.1232 G	1.4679 G
A_{strain}	7.6905 G	21.2566 G	25.1825 G

Les valeurs de g et A obtenues sont très similaires à celles du V^{4+} détectés dans les catalyseurs mixtes de Nb_2O_5 dopé au V_2O_5 dans [95], on peut donc définitivement conclure à la présence de V^{4+} au sein des films. Sa teneur est deux fois plus élevée pour l'échantillon stabilisé à 200°C. Le recuit à plus haute température permet donc de diminuer la quantité de V^{4+} , ce qui est intéressant du point de vue de ses propriétés électrochimiques.

La nécessité d'utiliser un A_{strain} dans la simulation du spectre informe sur la distorsion très importante des espèces V^{4+} présentes au sein du réseau. Celle-ci s'avère d'autant plus importante que les composantes de ce paramètre sont différentes dans chaque direction de l'espace.

6.3.3 Spectroscopie de photoélectrons

La spectroscopie de photoélectrons (XPS pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) est une technique d'analyse qui permet d'identifier la nature des éléments constitutifs de la surface d'un échantillon. De plus, comme celle-ci est sensible à l'état d'oxydation des espèces présentes, elle répond parfaitement à nos besoins pour caractériser la composition des parois inorganiques des films minces templatés de VNbO₅ en cours de traitement thermique. Cette méthode d'analyse des films pourra ainsi nous renseigner sur leur teneur en vanadium, en niobium, voire en oxygène et en carbone, informations à partir desquelles il sera possible de vérifier la stœchiométrie du film de V_xNb_yO_z et d'y déceler la présence d'un éventuel résidu de surfactant.

Nous abordons tout d'abord la problématique expérimentale de cette technique qui est liée à la préparation des échantillons, aux conditions d'analyse proprement dites et aux limites de l'interprétation des résultats. Nous exposons ensuite les résultats obtenus.

6.3.3.1 Partie expérimentale

Les échantillons étudiés par XPS sont des films minces de VNbO₅ à base de PSA déposés sur un substrat de verre mince, identique à celui utilisé pour la caractérisation RPE (Cf. Section 6.3.2.1). Le choix de ce substrat n'a, dans ce cas, aucune justification expérimentale. Il résulte uniquement du souci de comparaison des résultats obtenus par les techniques d'analyses RPE et XPS en ce qui concerne l'évolution avec la température de la teneur en V⁴⁺.

Les films sont traités thermiquement suivant les cycles classiques de recuit jusque 200°C pendant 10 min (a), 350°C pendant 10 min (b) et 520°C pendant 1 min (c) présentés figure 6.9.

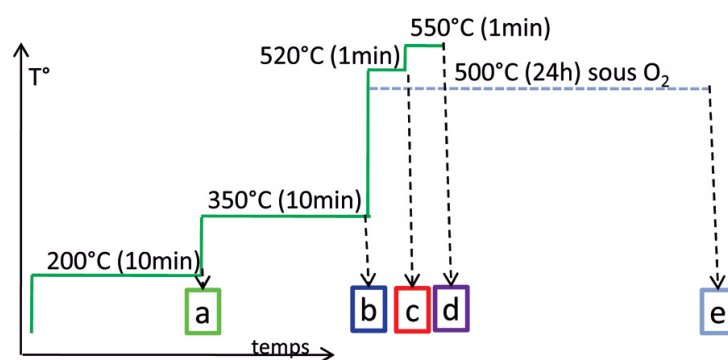


Figure 6.15. Résumé des différents traitements thermiques (a), (b), (c), (d), (e).

Deux types de traitements supplémentaires (d) et (e) apparaissent sur ce schéma. Le traitement (d) est un recuit à 550°C pendant 1 min. Il a pour but d'induire la cristallisation de l'échantillon, ce qui permettra ainsi, indépendamment de l'écroulement de la structure poreuse qu'il engendre, d'étudier ce qu'il advient de la teneur en V⁴⁺ dans le cas d'un film cristallisé.

Le traitement (e) consiste à traiter longtemps le film à 500°C sous oxygène. L'objectif de ce recuit est d'obtenir un échantillon dit « de référence », dont la teneur en V⁴⁺ tend vers zéro.

Les caractérisations XPS ont été réalisées par R. Delaigle, doctorant au sein de l' « Unité de Catalyse et Chimie des Matériaux Divisés » de l'Université Catholique de Louvain. Les analyses XPS consistent à envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayons X monochromatique. Ce faisceau provoque, à la surface de l'échantillon, l'extraction depuis une orbitale moléculaire de photoélectrons dont l'énergie cinétique est mesurée. La différence d'énergie qui existe entre l'énergie du faisceau de rayons X incident et l'énergie cinétique des photoélectrons émis renseigne sur l'énergie de liaison des électrons qui ont été extraits et qui est caractéristique de l'élément d'où l'électron a été extrait. De plus, l'énergie de liaison est généralement influencée par l'état d'oxydation dans lequel se trouve l'élément en question.

Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un spectromètre Kratos *Axis Ultra* (Kratos Analytical – Manchester –UK) équipé d'une source de rayons X monochromatique en aluminium (10 mA, 15 kV). La pression dans la chambre d'analyse est d'environ 10⁻⁶ Pa. La surface d'échantillon qui est analysée est de 700 x 300 μm². Deux gammes d'énergies de liaison ont été choisies, une gamme étendue pour une identification rapide des différents éléments présents et une autre plus étroite, en vue d'une analyse plus détaillée des spectres. La bande passante est fixée à 160 eV pour le balayage large et à 40 eV pour le balayage

restreint. La charge est stabilisée par un dispositif *Kratos Axis*. Les spectres sont enregistrés suivant la séquence : C 1s, O 1s, V 2p, K 2p, Nb 3d et encore une fois C 1s, pour vérifier la stabilité de la charge en fonction du temps et l'absence de dégradation de l'échantillon durant les analyses. Une évaluation précise des états d'oxydation du vanadium exige d'éviter toute réduction éventuelle du vanadium lorsque l'échantillon est placé sous vide. C'est pourquoi, des analyses XPS rapides sont réalisées de telle sorte que les spectres de O 1s et V 2p soient enregistrés en même temps, dans une seule fenêtre et dans un laps de temps inférieur à 10 min.

La composante C-(C,H) du pic C 1s du carbone est imposée à 284.8 eV, elle fixe dès lors l'échelle des énergies de liaisons. Les fractions molaires (en %) sont calculées en utilisant les surfaces des pics, normalisées sur base des paramètres d'acquisition et après soustraction de la ligne de base (droite), des facteurs de sensibilité expérimentaux et des facteurs de transmission renseignés par le fabricant. Les spectres ont été déconvolués à l'aide du programme *CasaXPS* (*Casa Software Ltd., UK*) en utilisant une fonction qui est une somme pondérée d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne dans un rapport 70 : 30.

Il convient toutefois de rester très prudent dans l'interprétation de ces mesures car elles ne donnent accès qu'à des informations sur la surface du film. La « surface » de l'échantillon signifie les quelques premiers nm du film, car si la profondeur analysée par cette technique est de l'ordre de 10 nm, la majeure partie du signal provient des premiers nm. Il est donc délicat d'extrapoler ces données au comportement du film sur toute son épaisseur qui est de l'ordre de 100 nm.

6.3.3.2 Résultats et discussion

Nous examinons ici, dans un premier temps, les concentrations des différents éléments présents à la surface du film de VNbO₅ en fonction du traitement thermique et dans un second temps, les profils des énergies de liaison des éléments clés des films sont analysés, en vue, pour le vanadium par exemple, de déconvoluer les contributions du V⁴⁺ de celle du V⁵⁺ du spectre.

- **Nature et concentration des éléments de surface des films de VNbO₅**

Les enregistrements des spectres de photoélectrons des différents films ont permis d'identifier la nature des différents éléments présents à la surface du film, à savoir O, C, V, Nb, K et Na. Si les éléments vanadium, niobium, carbone et oxygène étaient attendus, la présence des alcalins sodium et potassium est surprenante a priori et est abordée dans la

suite de cette discussion. Les concentrations atomiques de surface de ces différents éléments figurent pour chaque échantillon dans le tableau 6.3.

Tableau 6.3. Résultats de l'analyse XPS de la surface des films minces de VNbO₅ à base de PSA déposés sur verre et traités thermiquement suivant (a), (b), (c), (d), (e) (Cf. figure 6.15)

Films	C (%)	O(%)	V (%)	Nb (%)	K (%)	Na (%)	V/Nb	K/V
(a) - 200°C (10 min)	50.44	38.79	8.86	1.71	0.21	/	5.20	0.02
(b) - 350°C (10 min)	28.91	49.03	10.39	10.66	1.01	/	0.97	0.10
(c) - 520°C (1 min)	29.90	48.05	10.93	10.06	1.05	/	1.09	0.10
(d) - 550°C (1 min)	29.84	48.04	10.59	10.42	1.11	/	1.02	0.10
(e) - 500°C (24 h)-O ₂	26.77	48.54	7.70	11.07	3.15	2.78	0.69	0.41

Rappelons que ces concentrations sont des données de surface qui peuvent, dans le cas d'échantillons inhomogènes par exemple, s'écarter des concentrations nominales.

L'évolution en fonction du traitement thermique des concentrations atomiques de surface présentées au tableau 6.3 pour les différents éléments constitutifs des films est examinée successivement pour le vanadium et le niobium, le potassium et le sodium et enfin pour le carbone.

✓ Vanadium et Niobium

Pour des films de composition nominale VNbO₅, le rapport vanadium/niobium attendu est de 1 : 1. Ce rapport V/Nb est calculé pour chaque échantillon et figure dans l'avant-dernière colonne du tableau 6.3.

Dans le cas des films recuits sous air au-delà de 200°C ((b), (c) et (d)), ce rapport est effectivement très proche de l'unité, ce qui prouve une bonne homogénéité du mélange V-Nb à la surface du film.

Dans le cas du film traité jusque 200°C (a), la situation est différente car le rapport V/Nb est d'environ 5, ce qui signifie que le vanadium est majoritaire à la surface du film. Les espèces vanadium et niobium y sont donc réparties de façon inhomogène. Ce résultat suggère que, à cette température, dite de stabilisation, certains des précurseurs de vanadium ont encore la possibilité de se retrouver côte à côte à la surface, contrairement au film recuit pour lesquels vanadium et niobium sont emprisonnés dans le réseau condensé d'oxyde mixte Nb-O-V. Sur base de ce raisonnement, l'écart du rapport par rapport à l'unité permettrait donc d'indiquer grossièrement le degré de condensation des espèces à la surface

Chapitre 6 : Caractérisation des films mésoporeux amorphes VNbO5

de l'échantillon, un rapport V/Nb proche de 1 traduirait un réseau d'oxyde mixte condensé, tandis qu'un rapport s'écartant de 1 traduirait un réseau d'oxyde mixte peu ou pas condensé.

En se référant à cet indice de condensation, un traitement thermique à 350°C pendant 10 min (b) suffirait à obtenir un degré de condensation élevé qui n'évoluerait plus au fil des traitements thermiques suivants jusqu'à 550°C (d).

Le cas du film traité pendant 24 h sous oxygène (e) présente un rapport V / Nb de 0.69, le niobium est donc majoritaire en surface. L'inhomogénéité des espèces vanadium et niobium que traduit ce rapport pourrait, comme montré plus haut, être le résultat d'un faible degré de condensation. Toutefois, à première vue, étant donné la durée du traitement thermique à une température aussi élevée, il est difficile d'imaginer que le réseau ne soit pas complètement condensé. Une autre hypothèse à la source de cette inhomogénéité de surface serait une éventuelle séparation de phase, induite par le long recuit sous oxygène. Un élément supplémentaire dans l'analyse permet toutefois de préférer une hypothèse par rapport à l'autre. Cet élément est précisément lié à la présence en surface de potassium et de sodium qui fait l'objet du point suivant.

✓ *Potassium et sodium*

Le tableau 6.3 révèle la présence d'une concentration non négligeable de potassium dans tous les échantillons et de sodium dans l'échantillon (e). La présence en surface de ces éléments alcalins peut s'expliquer par leur diffusion induite thermiquement au sein du réseau d'oxyde mixte depuis le substrat jusqu'à la surface du film étudié. L'analyse XPS de la surface du substrat de verre nu révèle en effet la présence de ces deux alcalins à la surface du verre (tableau 6.4).

Tableau 6.4. Résultats de l'analyse XPS de la surface du substrat de verre nu

	O (%)	C (%)	Si (%)	Na (%)	B (%)	K (%)	Zn (%)	Ti (%)
Substrat de verre	52.73	15.36	20.76	3.24	3.29	2.14	1.74	0.74

Il est également intéressant de noter que si le verre contient également du sodium, seul le potassium est détecté à la surface des films (a), (b), (c) et (d). Les ions potassium diffuseraient donc plus facilement jusqu'à la surface du film que les ions sodium.

Afin de pouvoir comparer le contenu en potassium d'un échantillon à l'autre, le rapport K / V est pris en compte. Il est indiqué dans la dernière colonne du tableau 6.3. La teneur relative en potassium évolue de la façon suivante : elle est très faible dans le cas du film

traité à 200°C (a), devient 5 fois plus grande pour le film traité 10 min à 350°C (b), puis n'augmente plus en ce qui concerne les films traités pendant 1 min à 520°C et 550°C. Quant au film traité pendant 24 h sous oxygène, la teneur relative en potassium de surface est très élevée, on y trouve quasi 1 potassium pour 2 vanadium. La concentration de ces alcalins à la surface des films est d'autant plus élevée que la durée du recuit est longue, ce qui confirme l'hypothèse de la diffusion induite par le traitement thermique.

Afin de juger de l'impact de la présence de ces alcalins sur la structure du réseau inorganique, les films (c), (d) et (e) ont été caractérisés par diffraction des rayons X en incidence rasante (figure 6.16(A)). Ces analyses sont comparées aux résultats obtenus pour des films équivalents déposés sur des substrats de FTO/verre (figure 6.16(B)), tels que ceux utilisés en électrochimie.

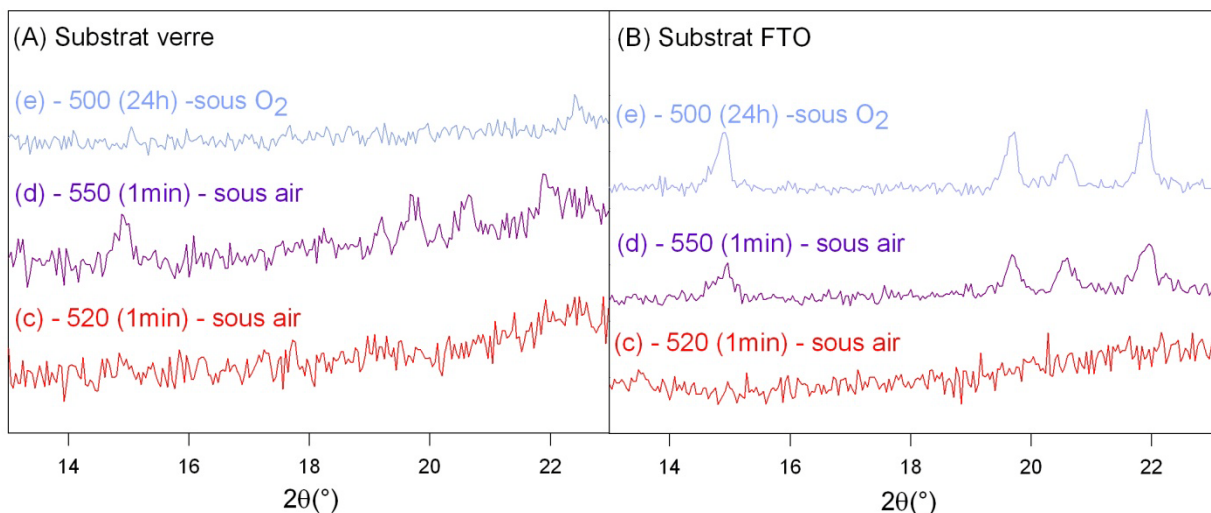


Figure 6.16. Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante de films minces de VNbO₅ à base de PSA déposés sur substrat de verre (A) ou sur substrat FTO/verre (B).

Ces films ont subi les traitements thermiques (c), (d) et (e) expliqués figure 6.15.

Dans des recuits à 520°C (c) et 550°C (d), les diffractogrammes des films déposés sur verre (A) ou sur FTO (B) s'accordent avec les résultats déjà obtenus pour les films déposés sur silicium (Cf. chapitre 6). C'est-à-dire que les films obtenus pour le recuit à 520°C sont amorphes, tandis que les films recuits à 550°C sont partiellement cristallisés en NbVO₅.

Dans le cas du recuit long à 500°C sous oxygène (e), la structure du réseau inorganique est complètement différente en fonction du substrat considéré. Le film sur FTO (B) présente la phase cristalline attendue de NbVO₅, tandis que le film déposé sur verre (A) ne présente pas de phase cristalline. L'organisation du réseau inorganique est donc empêchée dans le cas du substrat de verre. Cette observation est directement liée à la présence d'ions

alcalins en surface qui a été mise en évidence par XPS. Le traitement thermique prolongé (e) induit la diffusion des espèces sodium et potassium, qui se retrouvent au sein du film et empêchent l'organisation des chaînes du réseau d'oxydes du film préalablement traité à 350°C. Les alcalins K⁺ et Na⁺ jouant leur rôle de modificateurs de réseau vitreux d'oxydes, ils brisent les chaînes Nb-O-V ce qui réduit le degré de condensation du réseau et augmente l'inhomogénéité de la distribution V-Nb, ce qui se manifeste, en XPS, par un rapport V/Nb différent de 1.

La présence d'ions alcalins au sein du réseau inorganique empêche, voire détruit, la condensation de ce réseau, ce qui pourrait nuire à la stabilité mécanique de l'architecture mésoporeuse. Toutefois l'étude du comportement électrochimique du matériau a été réalisée sur substrats de FTO sur verre. Or l'obtention d'une structure cristalline pour le film déposé sur FTO après le recuit prolongé à 500°C (figure 6.16(B)(e)), prouve que la couche conductrice de FTO agit comme barrière à la diffusion des ions sodium et potassium. Le problème de la diffusion parasite pourra donc être écarté.

✓ Carbone

Le tableau 6.3 renseigne également le pourcentage en carbone évalué à la surface des échantillons. La présence d'environ 30 % de carbone de surface s'explique généralement par l'existence de poussières à la surface du film. Toutefois, dans le cas de l'échantillon (a) la teneur en carbone dépasse les 50 %. Ces 20 % supplémentaires pourraient provenir d'un résidu de surfactant, ce qui paraît cohérent à ce stade du traitement thermique. Cette hypothèse aura l'occasion d'être vérifiée plus loin dans la discussion.

• **Déconvolution des pics des éléments de surface des films de VNbO₅**

La technique d'analyse XPS est sensible à l'état d'oxydation des éléments car celui-ci influence l'énergie de liaison de l'électron au sein de cet élément. Il est donc possible de déterminer l'évolution de l'état d'oxydation des métaux de transition, vanadium et niobium, en fonction du traitement thermique. De la même façon, les électrons du carbone des molécules de surfactant, qui sont impliqués au sein de liaisons C=C (partie polystyrène, PS) ou C-O (partie polyoxyde d'éthylène, PEO) peuvent être discriminés en termes d'énergie de liaison et donc distingués sur un spectre XPS. Cette partie examine donc les spectres du V 2p^{3/2}, du Nb 3d^{5/2} et du C 1s en fonction du traitement thermique.

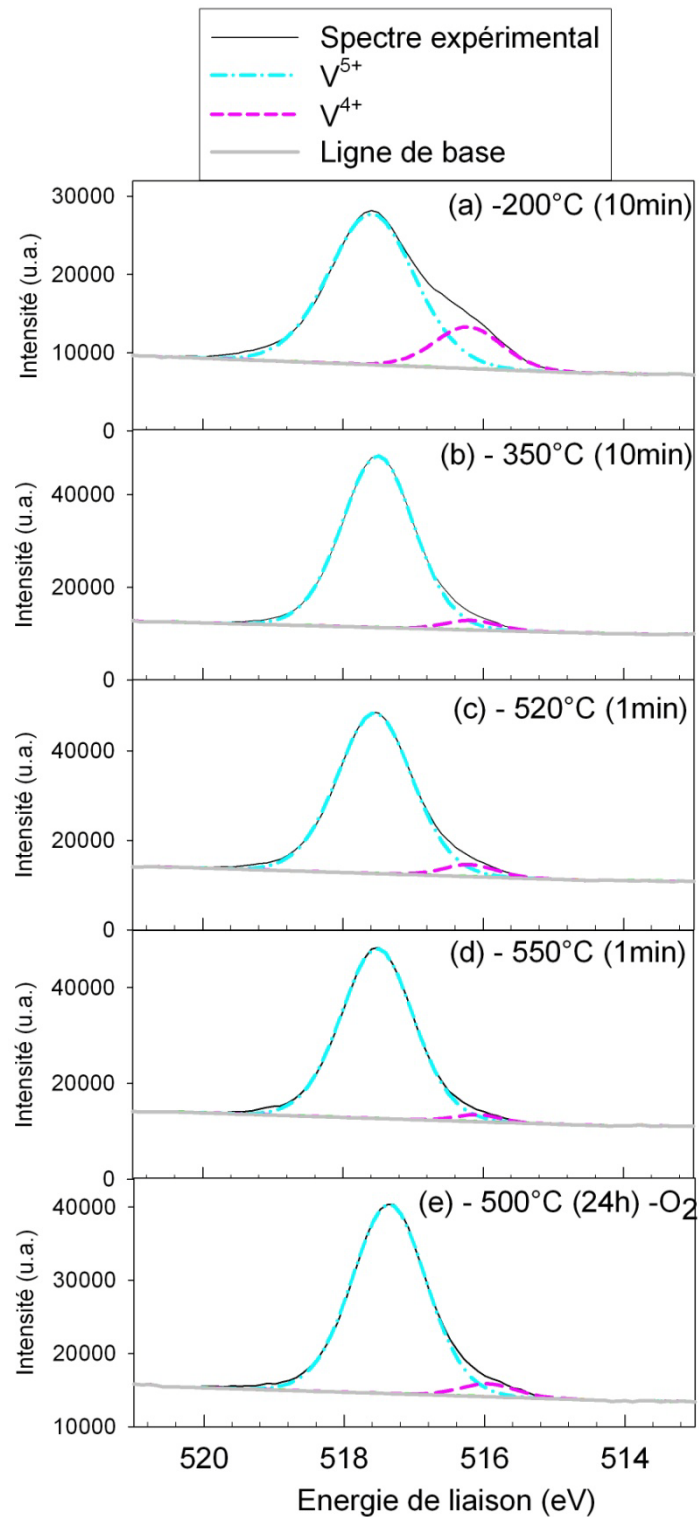


Figure 6.17. Spectre XPS du V $2p^{3/2}$ des films minces de VNbO₅ à base de PSA déposés sur verre et traités thermiquement suivant (a), (b), (c), (d), (e) (Cf. figure 6.15).

Les déconvolutions des contributions de V⁴⁺ et V⁵⁺ apparaissent en traits pointillés rose et bleu respectivement.

✓ *Vanadium*

La déconvolution des spectres du vanadium ($V\ 2p^{3/2}$) permet de mettre en évidence la présence de deux composantes, comme illustré sur les spectres présentés figure 6.17, ci-devant.

Le tableau 6.5 liste les énergies de liaison des sommets de ces deux contributions. Au vu des positions de ces pics et de leur écart caractéristique (de 1.4 eV), on peut déduire qu'il s'agit bien des espèces V^{5+} et V^{4+} [98, 99].

Tableau 6.5. Energies de liaison (eV) des composantes V^{5+} et V^{4+} du pic $V\ 2p^{3/2}$

Films	$V^{5+}\ 2p^{3/2}$ (eV)	$V^{4+}\ 2p^{3/2}$ (eV)
(a) - 200°C (10 min)	517.6	516.3
(b) - 350°C (10 min)	517.5	516.2
(c) - 520°C (1 min)	517.6	516.2
(d) - 550°C (1 min)	517.5	515.2
(e) - 500°C (24 h) - O ₂	517.4	516.0

Les aires évaluées sous les pics de déconvolution pour chaque échantillon sont présentées dans le tableau 6.6. Elles permettent de déduire la quantité de V^{4+} par rapport à la quantité totale de vanadium présente à la surface du film.

Tableau 6.6. Aires (u.a.) sous les pics de déconvolution des composantes V^{5+} et V^{4+} du pic $V\ 2p^{3/2}$

Films	V^{5+} (u.a.)	V^{4+} (u.a.)	V^{4+}/V_{tot} (%)
(a) - 200°C (10 min)	6.10	1.32	20.4
(b) - 350°C (10 min)	10.95	0.44	3.9
(c) - 520°C (1 min)	10.89	0.57	5.0
(d) - 550°C (1 min)	10.29	0.26	2.5
(e) - 500°C (24 h) - O ₂	7.73	0.39	4.8

L'échantillon stabilisé à 200°C (a) renferme une proportion importante de V^{4+} , à savoir 20 % de la teneur totale en vanadium. Dès le premier traitement thermique sous air à 350°C (b), ce pourcentage diminue très rapidement pour atteindre 4 %. Un traitement à 520°C (c) n'affecte pas la teneur en V^{4+} (5 %). L'échantillon cristallisé à 550°C (d) voit par contre sa teneur en V^{4+} encore diminuer de moitié (2.5 %). Quant à l'échantillon amorphe traité 24h

sous oxygène (e), sa teneur en V⁴⁺ est comparable à celle des autres films amorphes (b) et (d).

Les films amorphes présentent donc en surface la présence minimale de 5 % de V⁴⁺. La quantité de défaut V⁴⁺ peut être réduite de moitié dans le composé cristallisé. De ces résultats, il résulte une non-stœchiométrie de surface du film mésoporeux.

✓ Niobium

Les spectres Nb 3d^{5/2} de tous les échantillons présentent un seul pic dont l'énergie de liaison varie très peu en fonction des échantillons (tableau 6.7) et peut être attribuée à un état d'oxydation 5+ du niobium.

Tableau 6.7. Energie de liaison (eV) du pic Nb 3d^{5/2}

Films	Nb 3d ^{5/2} (eV)
(a) - 200°C (10 min)	207.4
(b) - 350°C (10 min)	207.4
(c) - 520°C (1 min)	207.3
(d) - 550°C (1 min)	207.2
(e) - 500°C (24 h) - O ₂	207.0

En résumé, le vanadium présent en surface présente donc un mélange d'état d'oxydation +5 et +4, à raison de 5 % de V⁴⁺ pour le composé amorphe ((b) et (c)) et 2.5 % pour le composé cristallisé (d). L'état d'oxydation du niobium est exclusivement +5. La stœchiométrie Nb/V est de 1/1 dans le cas des composés (b), (c) et (d).

Ces résultats amènent donc à formuler plus strictement la composition de surface du film suivant NbVO_{4.98} pour le film amorphe et NbVO_{4.99} pour le film cristallisé. Elles sont donc toutes deux très proches du VNbO₅ attendu.

✓ Carbone et Oxygène

De l'analyse des spectres XPS du C et du vanadium, on peut attendre des informations concernant la présence résiduelle de surfactant, en fonction de la température de recuit. L'agent structurant PSA est, pour rappel, un copolymère dibloc de type polystyrène-*bloc*-polyoxyde d'éthylène (PS-*b*-PEO). Il est donc caractérisé par la présence de liaison C=C aromatique des cycles benzéniques des chaînes PS ainsi que par des liaisons de type C-O des fonctions éthers des chaînes de PEO. Sensible au degré d'oxydation des éléments,

l'analyse XPS devrait être capable de distinguer ces deux types de carbones ou de mettre en évidence la présence d'O de type C-O.

Toutefois, en pratique, il faut tenir compte de la contamination de surface non négligeable qui contient précisément ces deux éléments C et O. Il est donc très malaisé d'obtenir cette information. Pourtant, les spectres O 1s et C 1s du film (a) stabilisé à 200°C présentent une allure très singulière par rapport aux autres échantillons. Alors que les échantillons de tous les films recuits à une température plus élevée que 200°C sont similaires et présentent l'allure caractéristique de la contamination de surface, le spectre O1s du film stabilisé (a) présente deux composantes importantes dont celles à plus haute énergie, centrée sur 287.3 eV, est attribuée à une liaison C-O. Cette observation prouve donc que la partie PEO de l'agent structurant est toujours présente. La partie PS ne peut être mise en évidence car la contribution des liaisons C=Caromatiques apparaît à des énergies de liaison plus faibles et est dès lors confondue avec la contribution de la contamination de surface. Toutefois, comme la partie polystyrène est thermiquement plus stable que la partie PEO, il semble réaliste de considérer qu'elle est encore également présente.

Le surfactant est donc encore présent après la stabilisation du film à 200°C pendant 10 min.

6.3.4 Croisement des résultats et discussion

Les résultats des analyses IR, RPE et XPS des films d'oxyde mixte (V :Nb 1 :1) à base de surfactant PSA recuits à différentes températures ont permis de rassembler des indices utiles pour mieux comprendre l'évolution, en fonction de l'étape du traitement thermique présenté figure 6.15, du degré de condensation des espèces vanadium et niobium au sein du réseau inorganique, de l'élimination du surfactant mais surtout de l'état d'oxydation des métaux de transition en particulier de la présence de V^{4+} . Le croisement de ces données permettra également d'appuyer certaines interprétations avancées pour expliquer les analyses ellipsométriques présentées au chapitre 6.

Les trois étapes de ce traitement thermique se caractérisent par des températures de traitement thermique de 200°C (a), 350°C (b) et 520°C (c).

En ce qui concerne l'évolution du degré de condensation des espèces niobium et vanadium en fonction du traitement thermique, les analyses XPS semblent indiquer qu'à 350°C le degré de condensation atteint par le réseau inorganique d'oxyde mixte Nb-O-V est déjà élevé. Les analyses IR tendent, elles, à montrer que la condensation du réseau se poursuit au-delà de 350°C ou du moins que le réseau d'oxyde mixte Nb-O-V continue d'être

mobile et de se distordre après 350°C. Or la caractérisation poro-ellipsométrique des films minces mésoporeux recuits à respectivement 350°C et 520°C (Point 6.2.1) a mis en évidence le fait que de 350°C à 520°C, la géométrie des pores change et passe d'une forme sphérique avec goulot à une forme plutôt cylindrique. Cette modification de géométrie de pores implique donc le réarrangement des parois inorganiques déjà condensées (Cf. XPS) ce qui implique ainsi la distorsion des liaisons V-O-Nb mise en évidence par IR. Ce mécanisme porte le nom de frittage visqueux.

Examinons à présent comment se comporte le surfactant PS-*b*-PEO vis-à-vis des différentes étapes de ce recuit. A 200°C, XPS et IR s'accordent sur la présence de PEO et l'IR confirme la présence de PS. A 350°C, XPS et IR témoignent de l'absence de PEO tandis que l'IR met en évidence la présence de PS résiduel. A 520°C, aucune trace de PS ne peut plus être détectée en IR. L'élimination du surfactant a donc lieu en deux étapes, d'abord l'élimination de la partie PEO après 200°C, puis l'élimination de la partie PS qui résiste encore à un traitement de 1 minute à 350°C. La présence de ces parties PS et PEO au niveau de ces étapes de recuit ne peut pas être déduite avec certitude des résultats thermo-ellipsométriques. Le traitement thermique utilisé dans cette technique de caractérisation ellipsométrique est en effet très différent, il s'agit d'un chauffage à vitesse constante et non d'un traitement par trempe, la quantité de chaleur apportée au système est donc différente, sans compter sur la différence entre les dispositifs de chauffage. La présence résiduelle de PS au sein des pores constitue un élément important car il permet de mettre en lumière l'intérêt d'utiliser un surfactant dit stable thermiquement. Car à cette température de 350°C, l'XPS a montré que le réseau avait déjà atteint un haut degré de condensation. Or une portion de la partie PS est toujours présente. Le réseau inorganique ainsi condensé peut dès lors résister à l'élimination totale de l'agent structurant au cours de la dernière étape du traitement thermique. Enfin cette présence résiduelle au sein des pores à 350°C permet de justifier en partie la petite taille de pore obtenue en poro-ellipsométrie (Point 6.2.1)

Quant à l'état d'oxydation des métaux de transition, l'XPS informe que le niobium est invariablement présent à l'état d'oxydation +5, ce qui n'est pas surprenant au vu de la stabilité du Nb⁵⁺ et du fait que la solution de précurseurs fait également intervenir des espèces 5+.

Dans le cas du vanadium, la solution de précurseurs comporte majoritairement du V⁴⁺, or la stœchiométrie attendue pour le composé VNbO₅ impliquerait du vanadium exclusivement sous l'état d'oxydation +5. RPE et XPS s'accordent sur la présence de V⁴⁺ au sein des échantillons (RPE) ou à la surface du film (XPS). Ces analyses prévoient une teneur en V⁴⁺ significativement plus grande pour le film stabilisé à 200°C par rapport aux films amorphes traités à 350 et 520°C, à raison de 2 à 4 fois plus élevée en RPE et XPS respectivement. Cette teneur ne semble plus être modifiée du traitement à 350°C au traitement à 520°C.

Chapitre 6 : Caractérisation des films mésoporeux amorphes VNbO₅

Si la non-stœchiométrie réelle est difficile à évaluer à partir des résultats de surface, il peut tout de même être avancé qu'elle est faible pour les échantillons recuits à 350 et 520°C. La présence de niobium au sein du film permet donc bien d'augmenter la quantité autorisée de V⁵⁺ au sein de la mésoarchitecture.

Chapitre 7 : Etude des propriétés électrochimiques

L'intérêt des matériaux nanostructurés par rapport à leurs analogues massiques a été introduit au chapitre 1. Il réside principalement dans l'offre de meilleures performances électrochimiques et plus précisément dans l'amélioration de la puissance délivrée que ces nanomatériaux rendent possible. Deux éléments majeurs contribuent à ce progrès, d'une part l'augmentation de la surface de contact avec l'électrolyte et, d'autre part, la réduction de la distance de diffusion des ions lithium.

La clé des nanomatériaux est de s'affranchir, autant que faire se peut, du processus limitant des réactions électrochimiques impliquées dans l'insertion/extraction d'ions lithium, à savoir la diffusion de l'ion lithium au sein du matériau d'électrode. Le coefficient de diffusion du lithium est très faible de l'ordre de 10^{-8} cm²/s [15] jusque 10^{-15} cm²/s [16, 100, 101] en fonction de la structure du matériau. Au cours d'une décharge rapide, les Li⁺ fraîchement insérés n'ont pas le temps de migrer profondément au sein du matériau et ne libèrent pas assez de sites de surface pour permettre de nouvelles intercalations. Les autres Li⁺ de l'électrolyte candidats à l'insertion ne peuvent donc pas y entrer et s'accumulent au sein de l'électrode, voire à l'interface électrode-électrolyte. Il en résulte une polarisation de l'électrode qui a pour conséquence une chute néfaste du potentiel de la cellule [47].

Si, par contre, la surface de contact est étendue, comme c'est le cas avec les nanomatériaux, les sites de surface accessibles sont plus nombreux et il devient possible d'augmenter le nombre d'ions lithium insérés par unité de masse de matériau actif, de type VNbO₅ par exemple. L'obtention d'une capacité élevée avec une haute vitesse de décharge découle donc de l'extension de la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte. Toutefois, les matériaux nanostructurés ou mésoporeux ne sont pas tous équivalents face à ce phénomène de polarisation pénalisante. Certaines études montrent que la présence, au sein du matériau d'électrode, de canaux poreux bien définis et peu tortueux, est favorable à la pénétration de l'électrolyte et atténue cette polarisation [24]. De même, en réduisant les distances de diffusion, on réduit la contribution à la cinétique des réactions électrochimiques du processus limitant de diffusion d'ions lithium dans l'état solide. Ceci permet d'atteindre des vitesses de réaction plus élevées qu'avec des matériaux massiques bien que la composition chimique reste inchangée [47].

Chapitre 7 : Etude des propriétés électrochimiques

L'objectif de ce chapitre est de déterminer dans quelle mesure l'architecture mésoporeuse influence les propriétés des films minces par rapport à l'intercalation du lithium à base d'oxyde mixte de vanadium et de niobium, en comparaison de leurs analogues massiques, c'est-à-dire non poreux.

Pour ce faire, les mesures des propriétés électrochimiques¹² des films mésoporeux de composition NbVO_{5-y} , dont la synthèse et la caractérisation ont été exposées dans les chapitres précédents, sont rassemblées dans cette partie du travail. Elle débute par un bref rappel des caractéristiques des films utilisés et est suivie d'une description du dispositif expérimental employé pour les mesures de voltammétrie cyclique. Le principe de cette méthode de caractérisation électrochimique est décrit de manière succincte. Les résultats sont finalement présentés et discutés selon une organisation thématique qui examine successivement :

- l'influence de la grande surface spécifique des films mésoporeux sur la capacité spécifique ;
- la cinétique de la réponse électrochimique ;
- la tenue au cyclage ;
- l'influence du traitement thermique sur la réponse électrochimique ;
- l'identification des contributions aux voltammogrammes du vanadium et du niobium ; et
- l'influence de l'épaisseur du film sur la capacité spécifique.

¹² Les termes principaux du vocabulaire électrochimique (capacité, etc.) sont définis dans l'introduction (Cf. chapitre 1)

7.1 Caractéristiques des films étudiés

L'étude électrochimique porte sur des films minces mésoporeux amorphes de composition VNbO_{5-y} (où y serait inférieur à 0.1), dont la synthèse par la technique de templating dite EIMP (*Evaporation Induced Micelles Packing*) est décrite aux chapitres 4 et 6. Pour rappel, cette méthode est fondée sur l'empilement d'entités micellaires hybrides organiques-inorganiques qui a lieu au cours du processus de trempage-retrait (*dip-coating*) d'un substrat dans une solution de précurseurs contenant ces entités. Celles-ci sont constituées d'un cœur de polystyrène et d'une couronne d'oxyde de polyéthylène dont les oxygènes interagissent avec les précurseurs hydrolysés de niobium ou de vanadium. Leur assemblage fournit un film hybride dont le réseau inorganique est faiblement condensé. Une stabilisation du film à basse température conduit à la fusion des cœurs de polystyrène qui forment un réseau hybride de type vermiculaire interconnecté dans les trois dimensions et qui est délimité par des murs inorganiques en construction. Un traitement thermique à plus haute température (350°C pendant 10 min puis 1 min à 520°C, tel que décrit au chapitre 6, permet d'une part de calciner partiellement la partie organique et de donner naissance au réseau poreux et d'autre part de renforcer la tenue mécanique du réseau d'oxyde en achevant la condensation des espèces inorganiques. Il a également été montré qu'en fonction de la longueur des chaînes de surfactant, le diamètre des parois inorganiques du réseau ainsi que celui du réseau poreux interconnecté peut varier de 15, 30 à 100 nm (PSA, PSB et PSC respectivement). En modifiant la taille du surfactant, il est donc possible d'ajuster les dimensions caractéristiques des murs et des pores du réseau.

Notre but est d'étudier le comportement des films mésoporeux amorphes de composition NbVO_5 . Pour servir de références et pouvoir établir des comparaisons, des films denses cristallisés, de teneurs en niobium différentes ont également été caractérisés par la technique de voltammétrie cyclique. Le tableau 7.1 liste tous les films présentés. Il résume les paramètres expérimentaux déterminants qui interviennent dans la synthèse et la caractérisation électrochimique. On trouve également dans ce tableau, l'épaisseur, le pourcentage poreux et la masse des films.

Tous les films testés électrochimiquement ont été déposés sur des substrats commerciaux de verre recouverts, sur une face, d'une couche conductrice des électrons d'environ 10 nm d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO/verre). Cette couche de FTO constitue le collecteur de courant et a été choisie pour sa capacité à conserver son caractère conducteur même après un recuit à des températures supérieures à 600°C.

Chapitre 7 : Etude des propriétés électrochimiques

Tableau 7.1. Récapitulatifs des caractéristiques expérimentales et structurales des films présentés dans le chapitre 7.

Les abréviations des intitulés sont explicités en dessous de ce tableau ([†]).
Le paramètre variable principal, dans une même série, apparaît en gras.

Composition $V_{2x}Nb_{2x}O_5$ x	Paramètres de synthèse			Paramètres CV			Caract. structurales				
	Surfact. v(dip) (mm/s)	Recuit T(°C) (t(min))	Recuit T(°C) (t(min))	Potentiel $E_c(V) - E_r(V)$ (mV/s)	v (cm ²)	S (cycles)	Nbre (cycles)	h (nm)	Porosité (%)	m (g)	XRD (am./crist.)
Série n°1	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,5	4	3	110	25	1,09E-04	am.
Série n°2	PSA	2,5	350 (10)	3,8 - 1,8	0,5	4	3			1,09E-04	am.
	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,5	4	3	110	25	1,09E-04	am.
	PSA	2,5	350 (10) - 540 (1)	3,8 - 1,8	0,5	4	3			1,09E-04	déb. crist.
	PSA	1	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,5	4	10	52	34	4,50E-05	am.
Série n°3	PSB	1	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,5	4	10	62	28	6,00E-05	am.
	PSC	1	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,5	4	10	25	3	7,40E-05	am.
	Dense	1	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,5	4	10	56	0	7,40E-05	am.
	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,007	4	2	110	25	1,09E-04	am.
Série n°4	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,01	4	3	110	25	1,09E-04	am.
	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,05	4	3	110	25	1,09E-04	am.
	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,1	4	3	110	25	1,09E-04	am.
	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,5	4	3	110	25	1,09E-04	am.
Série n°5	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,007	4	1	110	25	1,09E-04	am.
	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,1	4	2				
	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,5	4	2				
	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	1	4	2				
Série n°6	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	5	4	2				
	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	20	4	2				
	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,007	4	2	110	25	1,09E-04	am.
	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 2,8	0,007	4	2	110	25	1,09E-04	am.
Série n°7	PSA	2,5	180 (30)	3,8 - 1,8	0,5	3,6	3	110	~20 (+surf.)	1,05E-04	am.
	PSA	2,5	180 (30)	3,8 - 1,8	0,5	3,6	3	152	~20 (+surf.)	1,44E-04	am.
	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,5	3,4	3	110	~20	9,87E-05	am.
	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,5	3,6	3	110	~20	1,05E-04	am.
	PSA	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,5	3,8	3	120	~20	1,02E-04	am.
	/	2,5	180 (30)	3,8 - 1,8	0,5	3,8	3	130	0	1,63E-04	am.
	/	2,5	180 (30)	3,8 - 1,8	0,5	3,8	3	128	0	1,61E-04	am.
	/	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,5	3,8	3	117	0	1,47E-04	am.
	/	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,5	3,8	3	118	0	1,48E-04	am.
	/	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,5	3,8	3	136	0	1,71E-04	am.
	/	2,5	350 (10) - 520 (1)	3,8 - 1,8	0,5	3,8	3				

Tableau 7.1. (suite) Récapitulatifs des caractéristiques expérimentales et structurales des films présentés dans le chapitre 7.

Les abréviations des intitulés sont explicités en dessous de ce tableau (*¹).
Le paramètre variable principal, dans une même série, apparaît en gras.

Composition	Paramètres de synthèse			Paramètres CV				Caract. structurales			
	Surfact.	v(dip) (mm/s)	Recuit T(°C) (t(min))	Potentiel E(V) - E _r (V)	v (mV/s)	S (cm ²)	Nbre (cycles)	h (nm)	Porosité (%)	m (g)	XRD (am./crist.)
Série n°8 V _{2-x} Nb _{2x} O ₅ x	PSA	2,5	350 (10) - 520(1)	3,8 - 1,8	0,5	4	2	110	25	1,09E-04	am.
				3,8 - 1,8	1	4	2				
				3,8 - 1,8	5	4	2				
				3,8 - 1,8	20	4	2				
				3,8 - 1,8	50	4	2				
				3,8 - 1,8	100	4	2				
				3,8 - 1,8	500	4	2				
Série n°9	PSA	0,5	350 (10) - 520(1)	3,8 - 1,8	0,5	4	3	52			am.
	PSA	1	350 (10) - 520(1)	3,8 - 1,8	0,5	4	3	64			am.
	PSA	1,5	350 (10) - 520(1)	3,8 - 1,8	0,5	4	3	74			am.
	PSA	2	350 (10) - 520(1)	3,8 - 1,8	0,5	4	3	82			am.
	PSA	2,5	350 (10) - 520(1)	3,8 - 1,8	0,5	4	3	110			am.
Série n°10	PSA	(2,5)- 1couche	350 (10) - 520(1)	3,8 - 1,8	0,5	4	3	110			am.
	PSA	(2,5)- 2couches	350 (10) - 520(1)	3,8 - 1,8	0,5	4	3	190			am.
	PSA	(2,5)- 4couches	350 (30) - 520(1)	3,8 - 1,8	0,5	4	3	425			am.
	PSA	(2,5)- 6couches	350 (30) - 520(1)	3,8 - 1,8	0,5	4	3	700			am.
	PSA	(2,5)- 9couches	350 (300) - 520(1)	3,8 - 1,8	0,5	4	3	1200			am.

*¹ **Surfact.** = surfactant, **v(dip)** = vitesse de retrait du film lors du dip-coating, **E_i** et **E_f** désignent respectivement les valeurs initiale et finale qui délimitent la gamme de potentiels balayée en voltammétrie cyclique (CV), **v** = vitesse de balayage du potentiel en voltammétrie cyclique, **S** = surface géométrique de l'échantillon en contact avec l'électrolyte, **Nbre (cycles)** = nombre de cycles réalisés en voltammétrie cyclique, **h** = épaisseur du film, **Porosité** désigne le pourcentage poreux estimé par ellipsométrie classique ou environnementale (dans le cas du film mésoporeux de type PSA classique illustré par la série 1), **m** représente la masse de film évaluée à partir de sa surface géométrique (S), de son épaisseur (h), de son pourcentage poreux ainsi que de la masse volumique théorique (ρ) de NbVO₅ égale à 3,29 g/cm³ [34] ($m = \rho / (S \cdot h \cdot (100 - \text{porosité}))$), **XRD (am./crist.)** renseigne sur le caractère amorphe ou cristallin du film qui a été obtenu par caractérisation de diffraction aux rayons X en incidence rasante.

7.2 Dispositif expérimental

Les films destinés à être caractérisés électrochimiquement sont présentés à la figure 7.1 ci-dessous.

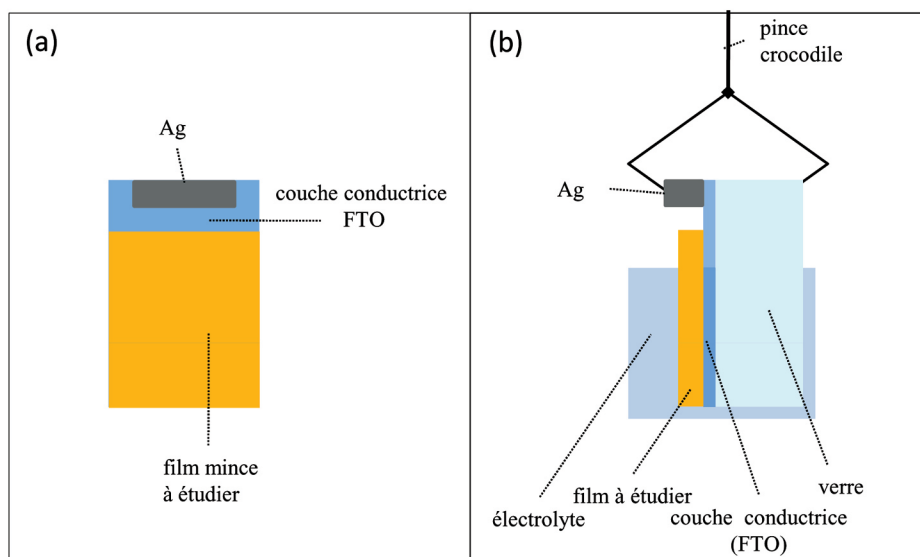


Figure 7.1. (a) Vue de face d'un film déposé sur substrat de FTO/verre destiné à être caractérisé électrochimiquement.

(b) Vue de profil du même film plongé dans la solution d'électrolyte et maintenu par la pince crocodile.

Ces films sont déposés, dans les conditions du mode opératoire détaillé au chapitre 4, sur un substrat de FTO/verre de 2 cm sur 3 et d'une épaisseur de 1.2 mm. La partie nue du substrat (face FTO) au-dessus du dépôt est recouverte d'une laque d'argent. Cette laque d'Ag est conductrice du courant et permet d'assurer un bon contact électrique avec la pince crocodile. Sans elle, les dents de la pince risqueraient d'endommager la fine couche conductrice de FTO dégradant ainsi le contact électrique.

Les caractérisations électrochimiques sont réalisées en boîte à gants (BAG). Celle-ci est conditionnée sous Ar et sa teneur en eau et en oxygène est maintenue en deçà de 10 ppm. Ce conditionnement est exigé par l'utilisation de lithium métallique qui s'oxyde rapidement à l'air et s'hydrolyse rapidement en présence d'eau. L'électrolyte liquide à base de LiPF_6 se dégrade également en présence d'eau pour libérer HF [5]. Les films ainsi préparés sont placés pendant une nuit, sous vide, dans le sas de la boîte à gants avant d'y être introduits.

La cellule électrochimique utilisée est une cellule classique en verre qui comporte trois électrodes auxquelles un circuit extérieur est connecté. Elle est représentée schématiquement sur la figure 7.2.

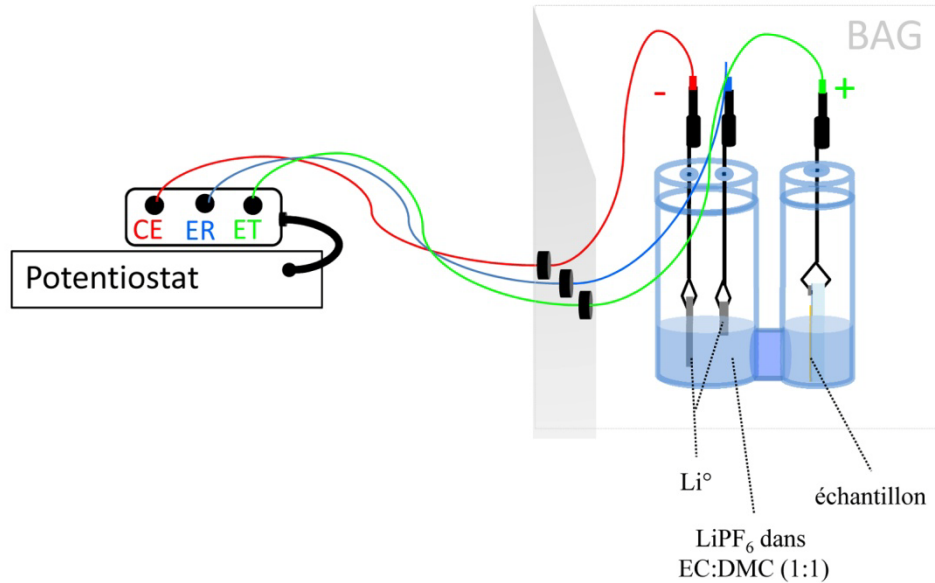


Figure 7.2. Schéma du dispositif électrochimique

L'électrode de travail (ET, en vert), c'est-à-dire l'électrode positive, est constituée du film dont on désire étudier les performances électrochimiques. Son potentiel est imposé par rapport à une électrode de référence (ER, en bleu) en lithium métallique. L'électrode négative, aussi appelée contre-électrode (CE, en rouge) est faite d'un morceau de ruban de lithium métallique.

Ces trois électrodes sont plongées dans une solution d'électrolyte liquide de LiPF_6 1 M dissous dans un mélange de solvants organiques apolaires de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC) (1 :1 en volume). Cet électrolyte est très couramment utilisé dans les études menées sur les accumulateurs au lithium car il présente de bonnes propriétés de conductivité ionique et il est stable dans la gamme de potentiel étudiée [5].

Chaque électrode est maintenue à une position fixe dans la cellule de telle sorte que la distance entre l'électrode positive et la contre-électrode, qui influencerait la résistance interne du dispositif, reste constante. Les pinces crocodiles qui maintiennent chaque électrode sont reliées au potentiostat via des câbles BNC.

Chapitre 7 : Etude des propriétés électrochimiques

Le potentiostat (modèle *PAR63*) est l'appareillage qui va permettre de réaliser les caractérisations électrochimiques, il est représenté à gauche de la figure 7.2. Ce dispositif est contrôlé par les programmes *CorrWare* tandis que les mesures sont traitées à l'aide du logiciel *CorrView*. Tous ces outils informatiques proviennent de chez *Scribner Associates Inc.* et sont de la version 2.9c.

7.3 Techniques de caractérisations électrochimiques

Diverses techniques électrochimiques permettent d'appréhender le comportement correspondant de matériaux d'électrodes pour les accumulateurs au lithium.

7.3.1 La technique dite de « charge-décharge »

Parmi celles-ci, la technique dite de « charge-décharge » est la plus couramment utilisée car elle permet de soumettre la batterie rechargeable à des conditions qui s'approchent des circonstances réelles d'utilisation par un futur consommateur. Dans cette optique, ces expériences sont généralement effectuées sur une cellule électrochimique du style pile bouton ou film mince. C'est à partir de ces mesures que les performances permettant de juger de l'efficacité d'un accumulateur (tenue au cyclage, capacité spécifique, etc.) sont obtenues.

Ces expériences consistent à appliquer un courant constant aux bornes de l'accumulateur et à suivre l'évolution en fonction du temps du potentiel du matériau d'électrode positive, entre des limites de potentiel définies préalablement. Ces expériences sont en fait des mesures chronopotentiométriques également appelées galvanostatiques. Le signe du courant appliqué détermine si l'accumulateur subit une charge (courant positif) ou une décharge (courant négatif). De nombreux cycles de « charge-décharge » successifs peuvent ainsi être imposés. L'analyse des courbes (E vs t) obtenues pour une valeur fixée du courant permet d'évaluer les performances dans les conditions de cinétique de cyclage définies par la valeur du courant imposé.

Dans cette étude qui vise à révéler le comportement électrochimique d'un film mince mésoporeux de VNbO_5 vis-à-vis de l'intercalation de lithium, nous préférons, à ces expériences de charge-décharge, la méthode d'analyse par voltammétrie cyclique également très souvent utilisée dans la caractérisation de matériau d'électroinsertion. Cette technique permet d'identifier rapidement les zones d'électroactivité des espèces présentes. Elle donne également accès à la cinétique des processus électrochimiques.

La section suivante expose brièvement le principe de la voltammétrie cyclique puis détaille les informations que nous avons tirées de ces analyses.

7.3.2 Technique retenue : la voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique aussi appelée voltampérométrie cyclique est très utile dans une étude fondamentale du comportement électrochimique des films minces mésoporeux de VNbO_5 . C'est ce qui la rend particulièrement attractive pour évaluer la pertinence d'un candidat d'électrode pour un accumulateur au lithium. La caractérisation de ces films par voltammétrie cyclique est abordée dans ce chapitre. Cette présentation se divise en deux parties. La première décrit le principe général de cette méthode, la seconde développe les informations principales qui ont été tirées de l'analyse des courbes obtenues ou voltammogrammes. Ces derniers sont discutés en détails au point 7.4.

7.3.2.1 Principe

Le principe général de la voltampérométrie est d'analyser la réponse du système étudié (le courant) à l'excitation (le potentiel appliqué) qui est responsable d'une réaction électrochimique.

Cette opération est réalisée à l'aide d'un dispositif, le potentiostat, qui effectue une exploration par imposition et variation progressive du potentiel de l'électrode de travail. On parle d'un balayage de potentiel. La mesure de voltammétrie cyclique consiste à appliquer à l'électrode de travail (dans ce cas l'électrode positive), dont on désire étudier la réponse électrochimique, un potentiel défini par rapport à une électrode de référence (dans ce cas le couple $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$), qui varie linéairement avec le temps avec une pente v , appelée vitesse de balayage, comme illustré sur la figure 7.3.

Initialement, les films de NbVO_{5-y} sont exempts d'ions lithium, c'est pourquoi le *balayage aller* s'effectue depuis le potentiel le plus élevé (le moins réducteur) vers le potentiel le plus faible (le plus réducteur), autrement dit des espèces les plus facilement réduites, vers les espèces les moins oxydantes. Une fois Li^+ intercalé au sein du matériau d'électrode positive d'une batterie rechargeable, il est possible de l'en extraire et de cette façon de réoxyder les espèces métalliques en réalisant un *balayage retour*, en sens inverse, dans la même gamme de potentiel. Ce balayage aller-retour sur une gamme de potentiels donnée comprise entre E_{init} (3.8 V) et E_{fin} (1.8 V) constitue un cycle.

Le potentiostat enregistre l'intensité de courant en fonction du temps (figure 7.4(a)). Ces mesures sont couramment présentées en portant en graphique l'intensité du courant en fonction du potentiel de l'électrode positive, le graphe obtenu est appelé voltammogramme (ou encore voltampérogramme) (figure 7.4(b)).

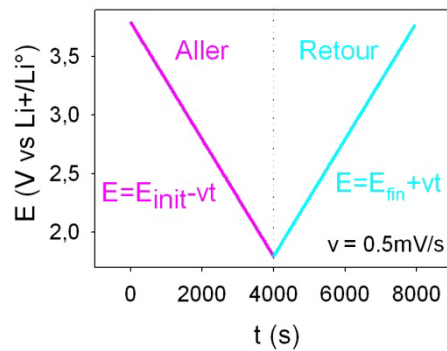


Figure 7.3.

Evolution temporelle du potentiel E appliqué à l'électrode positive par rapport à l'électrode de référence ($\text{Li}^\circ/\text{Li}^+$) dans une gamme de potentiel comprise entre E_{init} et E_{fin} pour une vitesse de balayage (v) de 0.5 mV/s pour 1 cycle d'une expérience de voltammétrie cyclique.

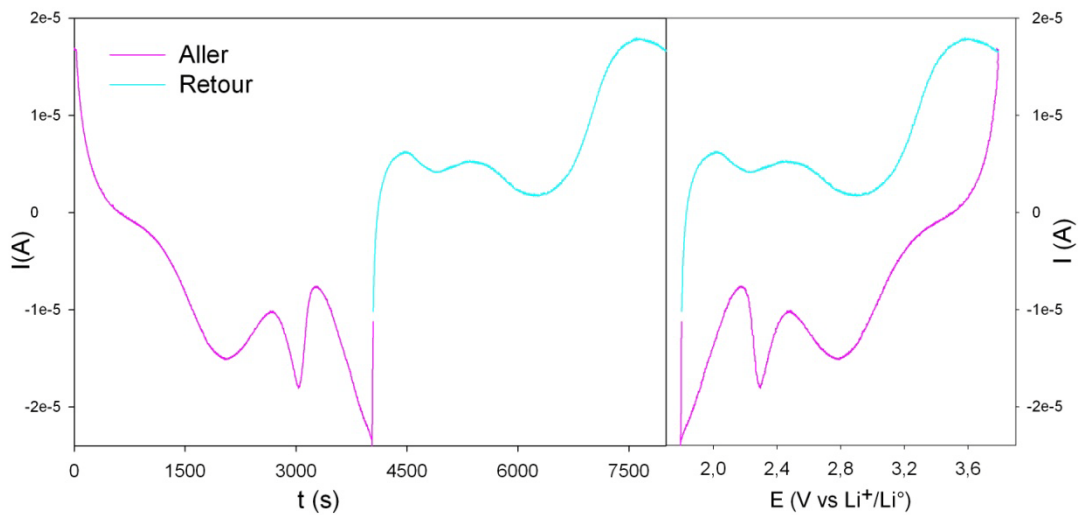


Figure 7.4. Réponse enregistrée par le potentiostat
 (a) évolution du courant en fonction du temps
 (b) Voltammogramme, évolution du courant en fonction du potentiel.

Chapitre 7 : Etude des propriétés électrochimiques

Par convention, les courants négatifs correspondent à des phénomènes de réduction du métal de transition et s'accompagnent de l'insertion (ou accumulation) du Li^+ tandis que les intensités de courant positives rendent compte de l'oxydation du métal de transition et donc de l'extraction de l'ion lithium.

Les pics observés sont caractéristiques des réactions électrochimiques qui accompagnent l'insertion d'ions lithium au sein du matériau. Les sommets des ces pics sont matérialisés par les flèches présentes sur la figure 7.5. L'intensité de courant mesurée au sommet de chaque pic est notée I_p et est usuellement appelée « courant de pic ». Dans le cas typique des films de VNbO_5 , dont le voltammogramme est représenté aux figures 7.4(b) et 7.5, on note trois pics de réduction (R1, R2 et R3) et trois pics d'oxydation (O1, O2 et O3) dont chaque sommet est indiqué par une flèche. Les noms des indexations des différents pics sont conservés tout au long de ce travail. Le sommet du pic R3 n'étant pas visible dans la gamme de potentiel étudiée, la flèche horizontale témoigne du début de sa contribution.

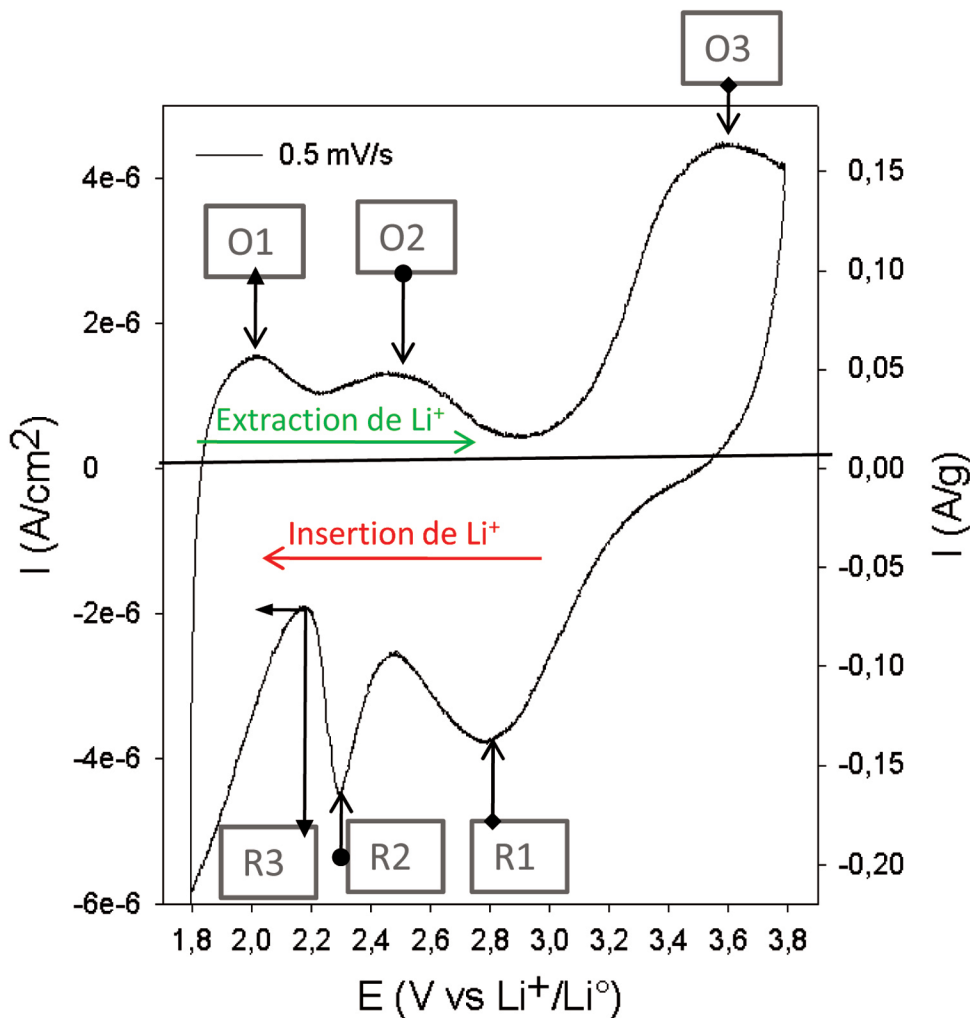


Figure 7.5. Voltammogramme (2^{ème} cycle) d'un film VNbO_5 (tableau 7.1 - Série n°1)

Le potentiel auquel ces processus électrochimiques se passent pendant le balayage résulte non seulement du potentiel de l'espèce électroactive, dans ce cas du potentiel du couple V^{5+}/V^{4+} ou Nb^{5+}/Nb^{4+} mais également du potentiel chimique de l'ion lithium au sein du matériau d'électrode qui définit son affinité pour le site d'insertion [5, 47, 100]. La valeur du potentiel ne dépend pas uniquement de ces grandeurs thermodynamiques. Il est indispensable de déduire la chute ohmique (IR_{int}) associée à la résistance interne de la cellule électrochimique. Le potentiel au sommet du pic est également fortement influencé par la vitesse imposée au balayage. Si le balayage est suffisamment lent, les processus électrochimiques de réduction ont lieu à de plus hautes valeurs de potentiel que dans le cas d'un balayage rapide.

Les voltammogrammes qui figurent dans la partie 7.4 de ce chapitre utilisent deux unités différentes pour exprimer l'intensité du courant. Elles sont toutes deux représentées sur la figure 7.5. L'unité (A/cm^2), qui signifie ampères par unité de surface géométrique de l'électrode, est généralement utilisée lorsque les films, pour lesquels les réponses électrochimiques sont comparées sur un même graphe, sont identiques en termes d'épaisseur et de porosité ou bien lorsque l'on veut précisément comparer les intensités d'un échantillon par rapport à un autre plus épais mais de même composition. L'unité (A/g) signifie que le signal est normalisé par rapport à la masse de matériau actif de l'électrode, autrement dit de $V_{2-2x}Nb_{2x}O_5$. Cette unité est utilisée pour comparer l'activité de matériaux qui diffèrent en épaisseur, porosité ou composition. Le tableau 7.1 reprend également les valeurs des surfaces géométriques et des masses de tous les échantillons présentés dans ce chapitre.

7.3.2.2 Informations extraites des voltammogrammes

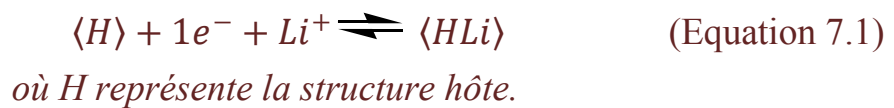
De ces voltammogrammes, plusieurs informations peuvent être extraites dont le nombre d'ions lithium insérés au sein du matériau, la réversibilité de l'insertion (Cf. extraction), le maintien de la quantité d'ions lithium insérés (ou extraits) au fil des cycles qui informe sur la qualité de la tenue au cyclage du matériau d'électrode positive. Il est également possible d'examiner, à l'aide de la dépendance cinétique de l'allure des voltammogrammes, quels types de transfert gouvernent les processus électrochimiques. Dans certains cas, l'interprétation des diffractogrammes peut s'avérer délicate du fait de la complexité et du nombre de processus électrochimiques qui entrent en jeu, à savoir les réactions de réduction de diverses espèces électroactives présentes, l'insertion du lithium au sein de différents sites plus ou moins faciles d'accès ainsi que de multiples processus de transfert dont les cinétiques caractéristiques peuvent être très différentes. De plus, dans le

cas des films de VNbO₅ étudiés, le caractère amorphe, associé à une large distribution des types de sites d'insertion de Li⁺, tend à élargir considérablement l'allure de ces voltammogrammes.

Cette section se subdivise en différentes parties qui expliquent, comment, à partir des voltammogrammes expérimentaux, il est possible d'obtenir des informations sur : la quantité d'ions lithium insérés (extraits) dans le (du) matériau qui définit la capacité du matériau, la réversibilité, la tenue au cyclage et la cinétique des processus électrochimiques. Le dernier point étudie la réponse électrochimique d'une série de films identiques en vue de vérifier la reproductibilité des mesures réalisées dans cette étude.

• **Capacité du matériau**

L'intensité du courant peut être reliée au nombre d'ions lithium insérés ou extraits au sein de la structure. Un Li⁺ inséré dans la structure s'accompagne de l'arrivée d'un électron à l'électrode positive, comme l'illustre l'équation 7.1, et inversement pour l'extraction du lithium.



Dans le voltammogramme présenté figure 7.6(a), considérons la portion de la courbe I vs E qui correspond à l'insertion de Li⁺ au sein du matériau d'électrode positive, c'est à dire la courbe en rouge.

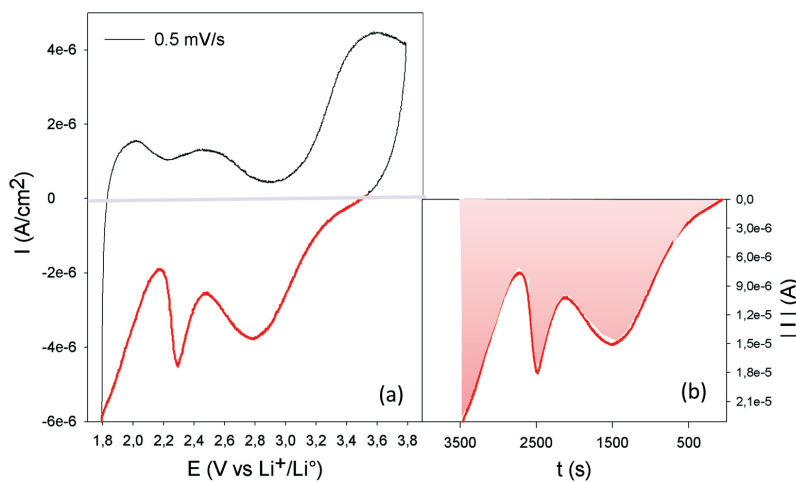


Figure 7.6.(a) 2^{ème} cycle du voltammogramme d'un film VNbO₅ (Série n°1 du tableau 7.1), (b) Evolution correspondante du courant de réduction (pris en valeur absolue) en fonction du temps

La surface sous la courbe représentant la valeur absolue du courant ($|I|$ exprimé en ampères) en fonction du temps (t en secondes), apparaissant en rouge sur la figure 7.6(b), représente la quantité de charges électroniques (Q en coulombs) qui a servi à réduire les espèces électroactives présentes pour une même quantité d'ions lithium insérés (équation 7.2).

$$Q(C) = I(A).t(s) \quad (\text{Equation 7.2})$$

De cette quantité de charges, il est possible d'estimer le nombre x d'ions lithium insérés par mole de matériau actif $NbVO_5$ (Li_xVNbO_5) (équation 7.3).

$$x = \frac{Q(C)}{F(C/mol)} \frac{M(NbVO_5)(g/mol)}{m(NbVO_5)(g)}, \quad (\text{Equation 7.3})$$

avec $F = 96486$ (C/mol)

La quantité d'ions lithium insérés peut également être exprimée en (mAh/g) et représente la surface sous la courbe I (mA) vs t (h) normalisée par la masse de matériau actif (équation 7.4). Elle porte alors le nom de capacité, C .

$$C(mAh/g) = \frac{I(mA).t(h)}{m(NbVO_5)(g)} \quad (\text{Equation 7.4})$$

La capacité du matériau obtenue par voltammétrie cyclique est différente de celle obtenue par les expériences de charge-décharge car les conditions de ces deux expériences sont très différentes. Dans le premier cas, le potentiel est imposé et pour chaque valeur du potentiel on examine la quantité d'ions lithium qui peuvent être introduits. Dans le second cas, on impose la quantité d'ions lithium à introduire ce qui détermine le potentiel auquel l'électrode positive doit travailler pour satisfaire à cette condition. Pour des temps de mesures comparables, la capacité obtenue par voltammétrie est généralement sous-estimée par rapport à celle obtenue par une expérience de décharge. Toutefois, lorsque l'intensité du courant en décharge est très faible ou lorsqu'en voltammétrie la vitesse de balayage est très lente, elles deviennent comparables [103].

La surface représentée en rouge sous la courbe sur la figure 7.6(b) donne la quantité maximale d'ions lithium insérés au cours de ce cycle. Les valeurs de x (dans Li_xVNbO_5) ou de C (mAh/g) peuvent être évaluées en chaque point du voltammogramme, en considérant la surface sous la portion de courbe désirée, comme illustré figure 7.7(a). Le graphe qui porte E en fonction de x (ou C) ou inversement permet ainsi de suivre l'évolution de la quantité d'ions lithium insérés (dans la zone de réduction) ou extraits (dans la zone d'oxydation) en fonction du potentiel.

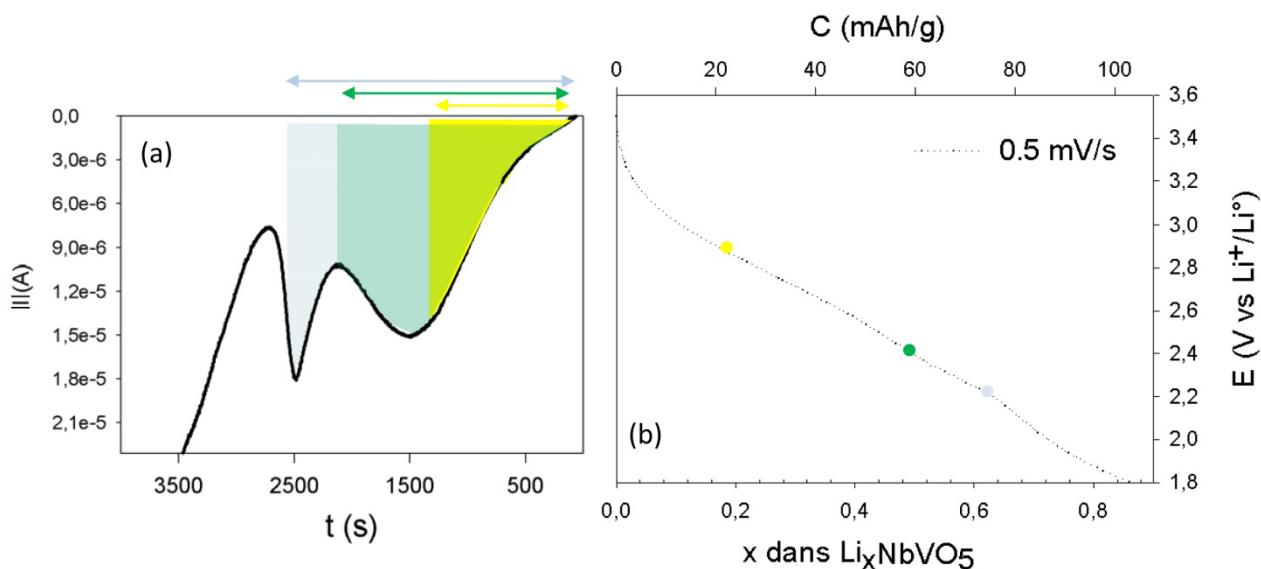


Figure 7.7. (a) Evolution temporelle du courant de réduction (pris en valeur absolue) du 2ème cycle pour un film VNbO_5 (Série n°1 du tableau 7.1)

(b) Graphe de l'évolution de quantité d'ions lithium insérés en fonction du potentiel.

Cette évaluation du nombre d'ions lithium insérés fait l'hypothèse que tout le courant mesuré est de nature faradique, c'est-à-dire qu'il résulte entièrement des réactions de réduction de l'espèce électroactive et s'accompagne de l'insertion d'ion lithium au sein de la structure. Toutefois, le courant enregistré peut également avoir une origine de type capacitive, qui résulterait de la formation d'une double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte.

Certains auteurs estiment que pour une vitesse de balayage inférieure à 1 mV/s , la contribution capacitive peut être négligée [5]. Toutefois, la contribution capacitive rencontrée dans le cas des matériaux étudiés ici sera discutée dans la partie résultats et discussion et fait l'objet du point 7.4.2.2.

- **Réversibilité**

La réversibilité du mécanisme d'insertion de lithium caractérise la capacité du matériau à extraire les ions lithium insérés avec plus ou moins de facilité. Une bonne réversibilité d'un processus électrochimique est suggérée par une faible différence de potentiel entre les sommets des pics de réduction et d'oxydation correspondants (0.13 et 0.19 V) [104]. Il est également possible d'évaluer la réversibilité globale des processus d'insertion en comparant le nombre d'ions lithium insérés au cours du balayage aller au nombre d'ions lithium extraits au cours du balayage retour.

- **Tenue au cyclage**

La détermination proprement dite de la tenue au cyclage exigerait de mesurer la capacité du matériau après, au minimum, 500 cycles d'une expérience de charge-décharge pour une valeur donnée de courant, ce qui n'a pas été envisagé dans le cadre de ce travail. Toutefois, nous appréhenderons cette notion par voltammétrie cyclique en examinant comment la quantité d'ions lithium insérés évolue d'un cycle à l'autre pour un même voltammogramme. Cette information donne des indices sur le comportement du matériau vis-à-vis des cycles d'insertion-extraction de lithium au sein de son réseau inorganique. Elle peut par exemple mettre en évidence une transformation structurale induite par l'insertion de lithium, qui ne serait pas détectable par diffraction des rayons X, au vu du caractère amorphe des échantillons.

- **Cinétique des processus électrochimiques**

Différents processus électrochimiques interviennent lors de l'insertion/extraction de Li^+ au sein du matériau hôte, ils en régissent la cinétique et déterminent dès lors l'allure des voltammogrammes [100, 105]. La technique de voltammétrie cyclique, tout comme la technique des expériences de charge-décharge, sont des méthodes transitoires qui ne laissent généralement pas le temps au système d'atteindre son état d'équilibre thermodynamique. Les caractéristiques du matériau d'électrode dépendent donc de la cinétique imposée par la méthode de mesure, par le biais de la vitesse de balayage pour la voltammétrie cyclique ou du courant imposé pour la chronopotentiométrie.

Parmi ces processus potentiellement limitant d'un point de vue cinétique, on peut citer : le transfert de Li^+ à l'interface électrode-électrolyte, la diffusion de Li^+ au sein des canaux d'insertion du réseau inorganique, le transfert électronique depuis (vers) le collecteur de courant de l'électrode positive jusqu'à (depuis) l'espèce électroactive située au sein du réseau inorganique et enfin la réaction de réduction (oxydation) proprement dite. La migration de Li^+ dans l'électrolyte est facilitée lorsque l'électrolyte est liquide, elle n'est

Chapitre 7 : Etude des propriétés électrochimiques

dans ce cas généralement pas considérée comme un processus potentiellement limitant. Parmi ces processus, celui qui est réputé être le plus lent et qui limite généralement la cinétique d'insertion-désinsertion du lithium dans le matériau d'électrode positive est la diffusion de Li^+ dans l'état solide [106, 2].

Grâce à la voltammétrie cyclique, il est possible de déterminer si une réaction électrochimique d'insertion du lithium matérialisée par un pic sur le voltammogramme est plus ou moins rapide en examinant le comportement de ce pic lorsque la vitesse de balayage augmente. De plus, en se basant sur l'évolution de l'intensité au sommet (I_p) des différents pics de réduction ou d'oxydation, il est possible de déterminer si le processus limitant dans l'insertion ou l'extraction de lithium est ou non la diffusion de cette espèce à l'état solide.

Car si I_p est proportionnel à $v^{1/2}$, le processus d'insertion du lithium est limité par la diffusion du lithium dans la phase solide, on parle de régime de diffusion semi-infinie. La relation analytique de la dépendance du courant de pic avec la racine carrée de la vitesse de balayage issue de la résolution des équations de diffusion de Fick, donne accès au coefficient de diffusion du lithium (équation 7.5) [100, 5].

$$I_p = 2.69 * 10^5 n^{3/2} D_{Li}^{1/2} C_{Li} * v^{1/2} \quad (\text{Equation 7.5})$$

où I_p représente la densité de courant du pic (A/cm^2), n est le nombre d'électrons par espèce réactionnelle (1 pour Li^+), D_{Li} est le coefficient de diffusion à l'état solide de Li^+ , C_{Li} est la concentration maximale de Li^+ au sein de l'électrode et v est la vitesse de balayage du potentiel.

Dans cette étude, différentes vitesses de balayage sont investiguées pour tester la cinétique de différentes réactions électrochimiques identifiées sur base des analyses des voltammogrammes enregistrés. A titre indicatif et afin de pouvoir établir un parallèle avec les durées des expériences de charge-décharge trouvées dans la littérature, le tableau 7.2 présente la correspondance entre la vitesse de balayage et la durée d'un balayage d'insertion (ou de désinsertion) de lithium. Dans cette étude, le cycle insertion-désinsertion le plus lent s'effectue en 160 heures (soit 6 jours et 16 heures), tandis que le cycle le plus rapide est réalisé en à peine 4 s. Les vitesses de balayage sélectionnées couvrent donc une zone très large du domaine de temps.

- **Reproductibilité**

L'interprétation des voltammogrammes qui sont présentés dans la partie 7.4 ne peut être validée que si les mesures sont reproductibles. La figure 7.8 présente des

voltammogrammes d'une série de films minces de VNbO_5 identiques tant sur le plan des conditions de synthèse que des conditions d'enregistrement. Celles-ci sont reportées dans le tableau 7.1 (Série n°1). Les voltammogrammes des 2^{ème} cycles sont illustrés sur la figure 7.8.

Tableau 7.2. Correspondance entre la vitesse de balayage et la durée du processus aller ou retour.

Vitesse de balayage (mV/s)	Durée d'un aller (de 3.8 à 1.8V)
0.007	80 h
0.01	56 h
0.05	11 h
0.1	6 h
0.5	1 h
1	30 min
5	7 min
20	2 min
50	40 s
100	20 s
500	4 s

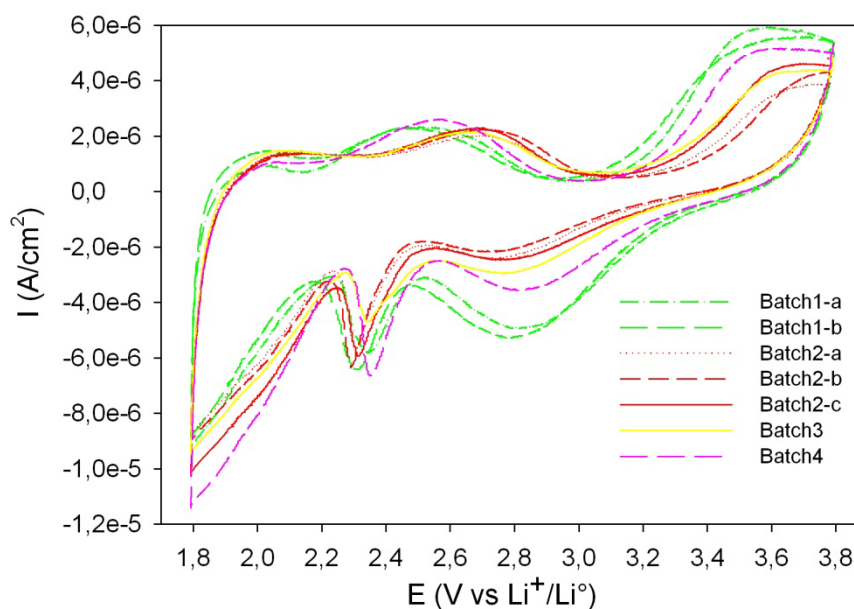


Figure 7.8. Voltammogrammes du 2^{ème} cycle des films minces mésoporeux de VNbO_5 (Série n°1 – tableau 7.1)

Chapitre 7 : Etude des propriétés électrochimiques

Les films appartenant à la même série (ou « batch ») ont été synthétisés à partir de la même solution de précurseurs et ont été caractérisés dans la même période de l'année, contrairement aux échantillons appartenant à des séries différentes.

L'allure générale des voltammogrammes est très similaire pour tous les échantillons de la figure 7.8. Tous présentent trois pics de réduction et trois d'oxydation d'allures comparables.

Toutefois, d'un batch à l'autre, des différences significatives sont repérées au niveau des intensités de certains pics (en particulier R1). De plus, certains pics peuvent présenter un décalage en potentiel jusque 0.2 V (pour O2). Néanmoins, au sein d'un même batch, les échantillons semblent très reproductibles.

Ainsi dans le but de s'affranchir de tout problème de comparabilité des résultats lié à la reproductibilité des films ou des mesures d'un batch à l'autre, les échantillons appartenant à une même série font partie d'un même batch (excepté la série n°1). Les résultats obtenus pour chacune de ces séries sont comparés et discutés dans la section 7.4.

7.4 Résultats et discussion

Cette section examine différentes facettes du comportement des films minces mésoporeux de VNbO_5 vis-à-vis de l'insertion-extraction de Li^+ tant du point de vue architectural que structural. L'influence que l'architecture mésoporeuse exerce sur les propriétés de capacité spécifique et de cinétique d'insertion est discutée, ci-dessous, aux points 7.4.1 et 7.4.2 respectivement. Le point 7.4.3 aborde la problématique de la tenue au cyclage de ces films en cours d'insertion de lithium. Les contributions des espèces vanadium et niobium aux réactions électrochimiques sont examinées au point 7.4.4. Enfin, une alternative en vue d'augmenter la capacité spécifique des films minces mésoporeux est proposée et discutée au point 7.4.5 qui constitue la dernière partie de cette section.

Pour ce faire, différents types de films minces, poreux ou non, de composition $\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$ (où x varie de 0 à 1) ont été étudiés par voltammétrie cyclique. Une ou plusieurs séries de ces échantillons sont associées aux différentes thématiques mentionnées ci-dessus. Afin d'alléger cette discussion, les caractéristiques de synthèse et les conditions d'analyse électrochimique de chacune de ces séries sont résumées par le tableau 7.1. Nous y ferons référence en mentionnant leur numéro de série dans ce tableau.

Le composé cristallisé NbVO_5 sous forme de poudre a déjà été envisagé comme matériau d'électrode positive pour un accumulateur au lithium, sa caractérisation électrochimique, par des expériences de charge-décharge, fait l'objet des travaux d'Amarilla et al. [34, 55, 107]. Notre étude se distingue de celle d'Amarilla par de nombreux aspects, tels la préparation des échantillons sous forme de films minces mésoporeux, le caractère amorphe du réseau d'oxyde mixte et la méthode de caractérisation des propriétés électrochimiques. Nous tenterons toutefois d'établir ponctuellement des comparaisons avec ces travaux dans le but de mettre en évidence l'intérêt du film mésoporeux par rapport au matériau classique.

7.4.1 Influence de l'architecture mésoporeuse sur la capacité spécifique du matériau

Si on se réfère à la littérature sur les nanomatériaux d'électrodes [2, 15], l'introduction d'une architecture mésoporeuse devrait conduire à une amélioration de la capacité spécifique du matériau à une haute vitesse d'insertion, par rapport au matériau dense équivalent. Pour vérifier si cette hypothèse s'applique également dans le cas de films minces mésoporeux amorphes de VNbO_5 , leur capacité d'insertion d'ions lithium, évaluée

Chapitre 7 : Etude des propriétés électrochimiques

par voltammétrie cyclique pour une vitesse de balayage élevée, a été comparée à celle de leur équivalent non poreux.

Un matériau équivalent dense ou non poreux peut être obtenu en réalisant la synthèse décrite au chapitre 4 sans utiliser de surfactant. Le caractère non poreux peut ensuite être vérifié par ellipsométrie.

Concernant les films poreux, les films minces préparés à partir des agents structurants PSA, PSB et PSC, introduits à la section 4.2, ont été étudiés. Pour rappel, ces films diffèrent par le diamètre de leurs pores et l'épaisseur de leurs murs inorganiques. Pour chaque type de surfactant, la taille des murs est du même ordre de grandeur que le diamètre des pores. Pour les films obtenus à partir de PSA, l'épaisseur des murs est d'environ 15 nm, alors que pour les films à base de PSB elle est de 50 nm, ce qui les place à la limite supérieure du domaine méso. L'épaisseur des murs de films préparés à partir de PSC quant à elle est comprise entre 100 et 150 nm. La vitesse de balayage choisie est de 0.5 mV/s, ce qui correspond à un cycle insertion-désinsertion qui s'opère en deux heures (tableau 7.2). Cette vitesse de balayage donne accès à un domaine de temps qualifié de relativement « rapide » pour les accumulateurs au lithium [100, 101, 105], toutefois cette vitesse reste suffisamment faible pour limiter la contribution capacitive aux phénomènes électrochimiques [5]. Cette question délicate de la contribution capacitive est développée à la section suivante.

Le domaine de potentiel investigué est compris entre 3.8 à 1.8 V. La figure 7.9 présente le premier cycle des voltammogrammes des films minces amorphes de VNbO_5 à base de PSA, PSB, PSC et dense, recuits suivant le traitement thermique classique (520°C pendant 1 min). Il s'agit de la **série n°3** du tableau 7.1. Comme ces films diffèrent par leur épaisseur et leur pourcentage poreux, leurs activités électrochimiques sont seulement comparées après normalisation de l'intensité mesurée par la masse de matériau actif (I (A/g)).

Dans la discussion suivante, ces films sont dénommés film-PSA, film-PSB, film-PSC et film-dense.

Dans le cas des films(-PSA, -PSB, -PSC) une bande large de réduction, centrée sur 2.7 V, est observée. L'intensité de cette bande est plus importante lorsque la taille des parois inorganiques est petite, de 15 nm (film-PSA). L'intensité de la réponse électrochimique du film dense est inférieure à celles des films poreux, de plus, la bande de réduction semble tellement élargie qu'il devient difficile de la distinguer. Cette observation traduit le fait que le matériau poreux et en particulier le film-PSA insère une quantité de lithium plus grande que son analogue dense.

Les quantités d'ions lithium insérés au premier cycle, entre 3.8 à 1.8 V, sont évaluées pour chaque film à partir des voltammogrammes de la figure 7.9 (Cf. procédure de la figure 7.6). Les valeurs correspondantes de la capacité spécifique sont reprises dans le tableau 7.3.

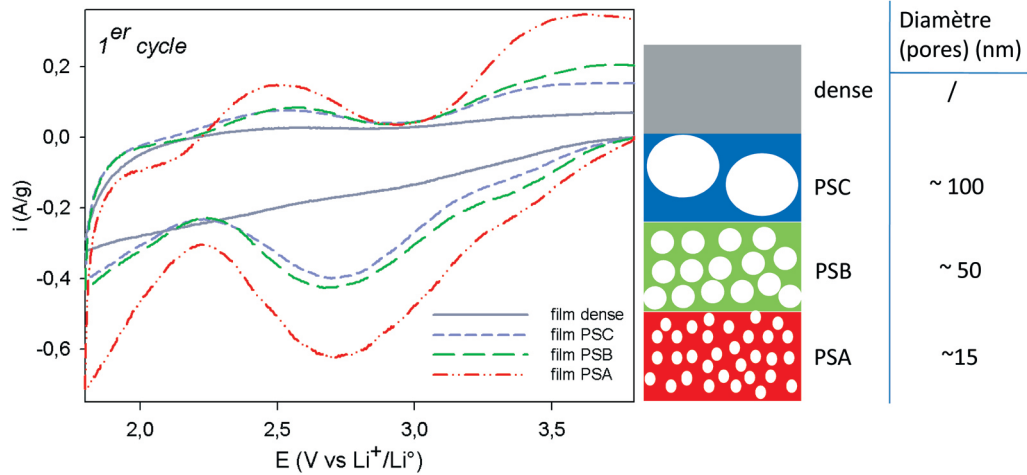


Figure 7.9. (A gauche) 1^{er} cycle des voltammogrammes des films minces de VNbO₅ à base de PSA, PSB, PSC et non poreux, recuits à 520°C (1 min) (série n°3 du tableau 7.1). (A droite) Schéma de la porosité vue de face de ces différents films avec le diamètre des pores (ou des parois inorganiques).

Tableau 7.3. Capacités spécifiques du 1^{er} cycle d'insertion des films de la série n°3, estimées de 3.8 à 1.8 V pour une vitesse de balayage de 0.5 mV/s.

	Film-dense	Film-PSC	Film-PSB	Film-PSA
Capacité spécifique (mAh/g)	43	265	290	430

Ces valeurs montrent que la capacité des films poreux pour une vitesse de balayage relativement rapide est significativement plus grande que celle du film dense correspondant. En ce qui concerne les films poreux, les capacités des films-PSB et -PSC sont similaires, tandis que celle obtenue pour le film-PSA présente une augmentation de près de 50% par rapport aux films(-PSB, -PSC). La figure 7.10 illustre le fait que cet avantage se maintient au-delà du premier cycle.

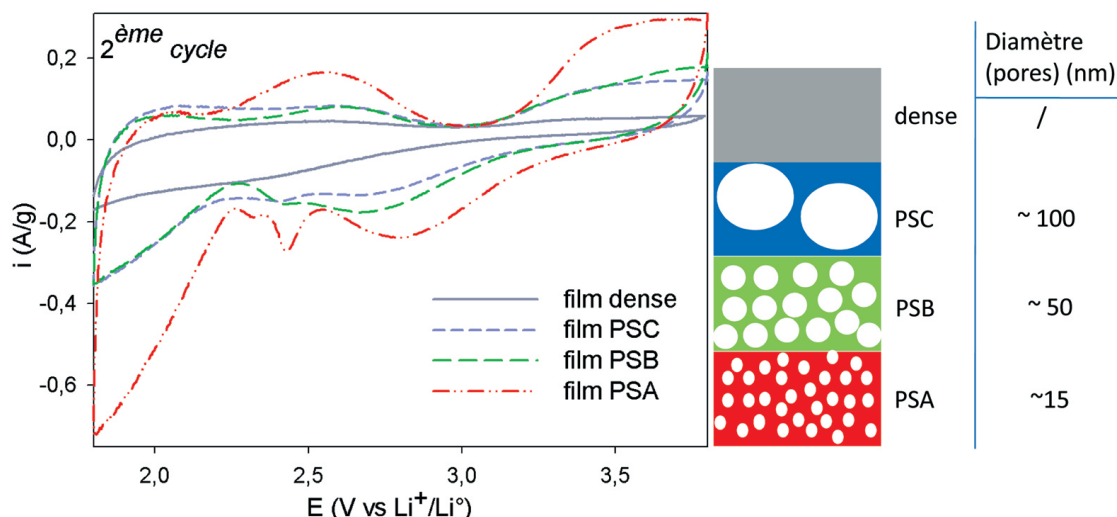


Figure 7.10. (A gauche) 2^{ème} cycle des voltammogrammes de films minces de VNbO₅ à base de PSA, PSB, PSC et non poreux, recuits à 520°C (1 min) (série n°3 du tableau 7.1). (A droite) Schéma de la porosité vue de face de ces différents films avec le diamètre des pores (ou des parois inorganiques).

Comme discuté dans l'introduction de ce chapitre, l'amélioration des propriétés électrochimiques des nanostructures trouve son origine à la fois dans l'augmentation de l'étendue des surfaces de contact électrode-électrolyte mais aussi dans la diminution de la distance de diffusion de Li⁺ au sein du réseau d'oxyde inorganique. Dans le cas des films étudiés, ces deux contributions semblent également être engagées dans l'augmentation de la capacité spécifique à haute vitesse d'insertion.

Il n'est pas évident de trouver une technique de caractérisation qui permette de comparer les surfaces spécifiques des films-PSA, -PSB et -PSC. Car si l'estimation de cette surface spécifique est effectivement accessible par EEP, cette façon de faire n'en reste pas moins limitée aux films qui présentent des pores dont le diamètre est inférieur à 30 nm, soit le cas du film-PSA. Toutefois, il n'est pas interdit de penser qu'au sein d'un film où le diamètre des pores et la taille des murs sont réduits conjointement, la surface spécifique tend à augmenter. Selon cette hypothèse la surface spécifique des échantillons à base de PSA serait donc plus grande, que celle du film-PSB qui serait elle-même plus élevée que celle du film-PSC. En ce qui concerne la contribution de la réduction de la distance de diffusion du lithium au sein des parois inorganiques, elle est directement associée à l'épaisseur de ces parois. Elle diminue donc chaque fois que l'on passe du film dense aux films-PSC, -PSB et -PSA, dans l'ordre. L'augmentation de la surface spécifique et la réduction de la distance de diffusion sont donc difficilement dissociables. Quoi qu'il en soit, le fait que la capacité spécifique des films dont la taille des murs est réduite de 50 nm (film-PSB) à 15 nm

(film-PSA), illustre bien l'importance d'amener la dimension des matériaux en deçà de la limite du domaine méso (50 nm) pour pouvoir améliorer significativement les propriétés électrochimiques de l'électrode positive à vitesse d'insertion élevée.

La suite de cette étude se focalise donc essentiellement sur les films-PSA et étudie la cinétique de leur réponse électrochimique.

Sur la figure 7.11 le voltammogramme présente les 10 cycles du film-PSA.

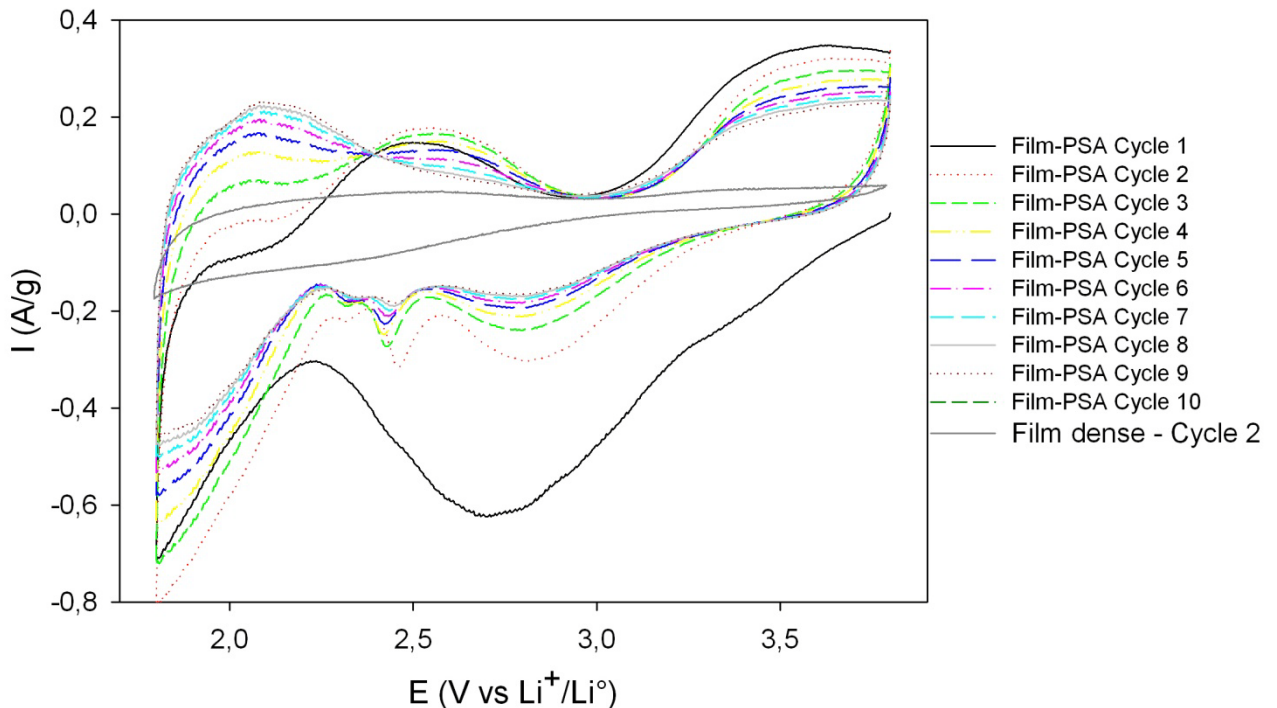


Figure 7.11. Voltammogramme à 0.5 mV/s (10 cycles) du film amorphe mésoporeux -PSA de la série n°3 et du 2^{ème} cycle du film dense correspondant de la série n°3 (Cf. tableau 7.1).

L'observation du voltammogramme de la figure 7.11 permet d'introduire des points à élucider dans le comportement de ces films vis-à-vis de l'insertion des ions lithium.

Parmi ceux-ci, nous pouvons citer l'irréversibilité importante du processus de réduction du premier cycle, elle fait l'objet de la partie 7.4.3. Si cette irréversibilité laisse augurer d'une certaine faiblesse du matériau, les cycles suivants tendent vers une stabilisation de la réponse du système.

Il est également intéressant de noter sur ce voltammogramme, que plusieurs pics de réduction et d'oxydation apparaissent dès le second cycle. La sous-section suivante (7.4.2)

apporte des éléments d'explication sur l'indexation des différents pics qui seront complétés dans la partie consacrée à l'identification des contributions du vanadium et du niobium à la réponse électrochimique (sous-section 7.4.4).

Le point suivant examine la cinétique de la réponse électrochimique en testant la réponse du système pour différentes vitesses de balayage, plus lentes mais également plus rapides.

7.4.2 Cinétique de la réponse électrochimique

Etudier la cinétique d'un système vis-à-vis de l'insertion-désinsertion de lithium revient à examiner l'évolution de sa réponse électrochimique lorsqu'il est soumis à différentes vitesses de balayage, toutefois l'interprétation peut s'avérer très complexe au vu des nombreux processus mis en jeu. Du point de vue de l'étude cinétique proprement dite, notre approche se borne à déceler les gammes de vitesses de balayage pour lesquelles la diffusion des ions lithium au sein du réseau inorganique constitue le processus limitant associé aux différents pics de réduction.

Deux gammes de vitesses différentes sont investiguées successivement. La première gamme, dite « de vitesses lentes », est comprise entre 0.007 mV/s et 0.5 mV/s et la deuxième, dite « de vitesses rapides », s'étend de 1 mV/s à 500 mV/s. Cette dernière gamme va permettre d'évaluer la contribution à la réponse électrochimique du courant capacitif associé à l'accumulation de lithium à l'interface électrode-électrolyte par opposition au lithium inséré au sein du matériau qui, lui, donne naissance au courant faradique. Une correction sur la quantité d'ions lithium réellement insérés est proposée sur base de cette étude.

7.4.2.1 Gamme des vitesses « lentes » (de 0.007 mV/s à 0.5 mV/s)

Les films minces mésoporeux amorphes de VNbO_5 étudiés ici sont ceux de la série n°4 du tableau 7.1. La figure 7.12 montre que l'on observe une réponse électrochimique très différente pour les deux premiers cycles d'insertion-désinsertion de lithium. Les cinétiques des réactions électrochimiques se produisant lors du premier et du deuxième cycles d'insertion-désinsertion sont examinées successivement.

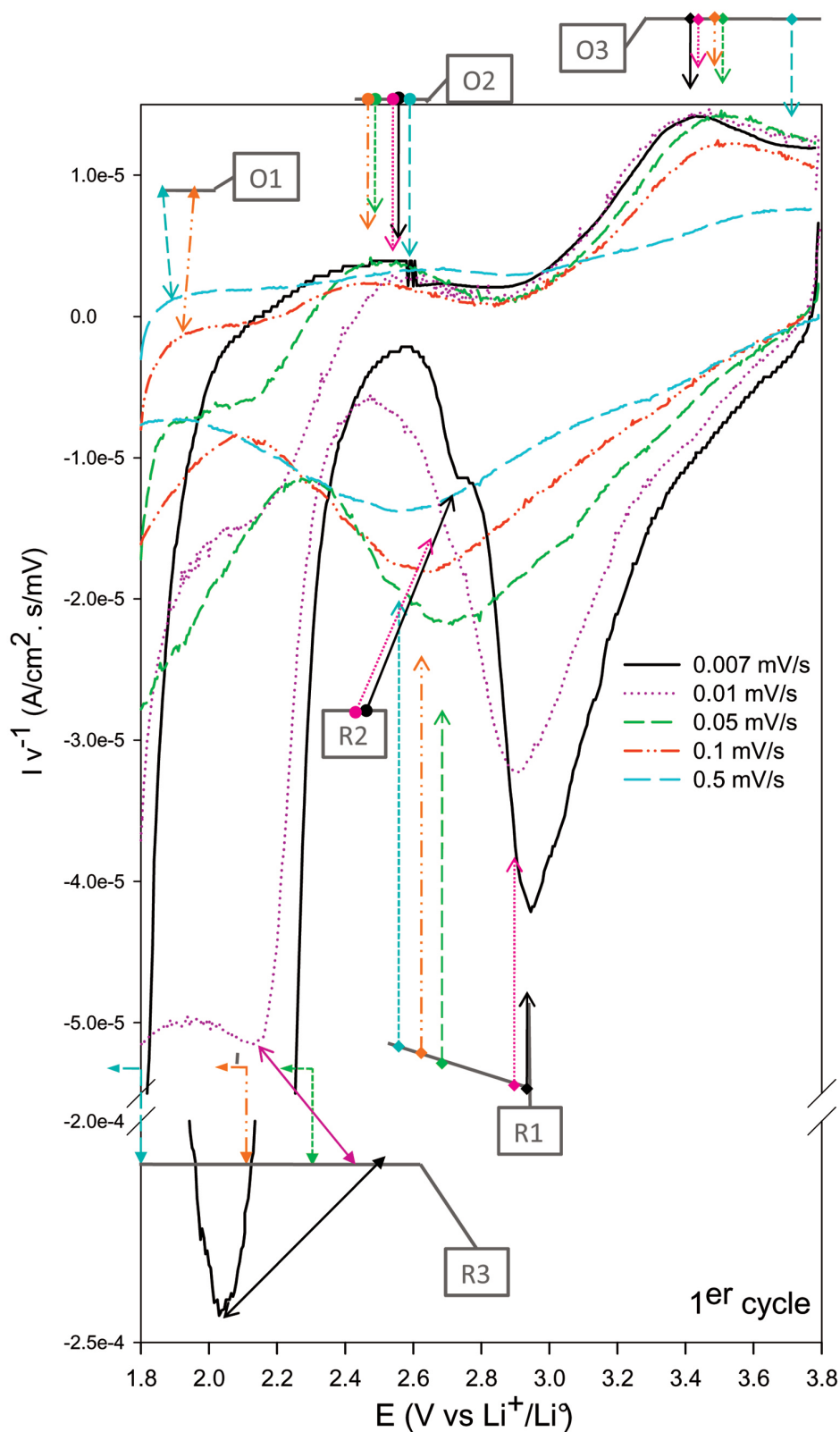


Figure 7.12. 1^{er} cycle des voltammogrammes de films minces mésoporeux amorphes de la série n°4 du tableau 7.1 soumis à différentes vitesses de balayage.

- **1er cycle**

La figure 7.12 illustre le premier cycle des voltammogrammes de films distincts soumis à des vitesses de balayage différentes. En vue de pouvoir comparer les intensités des voltammogrammes enregistrés à ces différentes vitesses et de s'affranchir de l'échelle des temps qui diffère pour chaque échantillon, ce n'est pas l'intensité du courant qui est portée en fonction du potentiel, mais la quantité de charges ($I \cdot dt$), où dt correspond à l'intervalle de temps (s) entre deux mesures. Il est égal à l'inverse de la vitesse de balayage ($dt = 1/v$, où v représente la vitesse de balayage) car une mesure est enregistrée tous les mV, quelle que soit la vitesse de balayage.

La première caractéristique qui peut être déduite de ce graphe, concerne la quantité de charges dans la zone de réduction ou d'insertion de lithium (partie inférieure du graphe). Cette quantité de charges diminue lorsque la vitesse de balayage diminue, ce qui signifie que la quantité d'ions lithium insérés à vitesse lente est plus importante que celle insérée lorsque le balayage est rapide.

La zone d'oxydation (partie supérieure du graphe) présente, pour chaque vitesse de balayage, une courbe dont la quantité de charges est significativement inférieure à celle de la courbe de réduction correspondante. Cette observation traduit le fait que seule une partie des ions lithium insérés au cours de la réduction peuvent être extraits lors de la réaction d'oxydation. Cette diminution de la quantité de charges observée lors de l'oxydation est d'autant plus importante que la vitesse de balayage est faible. L'irréversibilité de l'insertion de lithium en fonction de la vitesse de balayage est quantifiée au point 7.4.3 « Tenue au cyclage ».

Les voltammogrammes des films soumis aux vitesses de balayage les plus lentes, 0.007 et 0.01 mV/s, présentent dans la zone d'insertion du lithium deux bandes larges dont les sommets sont indiqués par des flèches indexées R1 et R3. Ces bandes correspondent à des réactions électrochimiques différentes qui ont lieu au sein du matériau et qui s'accompagnent de l'insertion de lithium. Le fait que ces bandes soient très larges résulte du caractère amorphe de l'échantillon [51]. Pour chacun de ces deux voltammogrammes, un épaulement est observé sur la bande R1. Il est indiqué par la flèche R2 et rend compte de la présence d'un troisième processus électrochimique.

Dans le cas des vitesses de balayage plus élevées, de 0.05 à 0.5 mV/s, seule la bande de réduction R1 apparaît. Le sommet de cette bande est également indiqué par une flèche. Au vu de l'existence d'un autre processus de réduction R2, mis en évidence dans le cas des vitesses de balayage plus lentes, il est probable que ce pic ait été, un peu rapidement, attribué à R1 dans le cas des vitesses de balayage plus élevées et qu'il résulte en fait des

deux réactions de réduction, R1 et R2. Une partie de la bande R3 est visible mais le sommet du pic n'apparaît pas sur le voltammogramme, la gamme de potentiel étudiée étant bornée en dessous de 1.8 V. Le point de naissance des pics est indiqué par une flèche rompue. Le sommet de la bande R1, tout comme le point de naissance de la zone R3 sont déplacés vers les petites valeurs de potentiel lorsque la vitesse de balayage augmente. Ce déplacement du potentiel de réduction est généralement observé et rend entre autre compte des chutes ohmiques qu'un balayage plus rapide implique [100, 101, 104].

En ce qui concerne la zone d'extraction du lithium, la courbe présente, en fonction de la vitesse de balayage considérée une ou deux bosses d'oxydation de faible quantité de charges, notées O1 et O2. Seule la bande présente à plus haut potentiel (autour de 3.6 V) notée O3 apparaît, quelle que soit la vitesse de balayage, et présente une quantité de charges plus élevée.

Dans le cas des vitesses de balayages élevées, de 0.05 à 0.5 mV/s, l'existence pour 2 pics de réduction distincts (R1 et R3) et de 3 pics d'oxydation (O1, O2 et O3) tend à montrer que la bande de réduction R1 correspond en fait à deux types de processus électrochimiques.

Pour des matériaux massiques, la cinétique est généralement contrôlée par le processus lent de la diffusion du lithium au sein du matériau inorganique [15]. Le concept à la base des nanomatériaux est de limiter la contribution de ce processus lent à la cinétique d'insertion du lithium en réduisant la distance que les ions lithium ont à parcourir au sein du réseau inorganique. Ce faisant, le processus limitant les réactions électrochimiques pourrait donc ne plus être la diffusion lente des ions lithium mais bien d'autres types de processus plus rapides intervenant lors des réactions électrochimiques, tels que le transfert des ions lithium à l'interface électrode-électrolyte par exemple.

Dans le cas des films mésoporeux de NbVO₅ obtenus à partir d'un agent structurant PSA, l'épaisseur des murs inorganiques est de 15 nm, la distance de diffusion correspondante est dès lors d'environ 7 nm puisque le lithium peut pénétrer au sein d'une paroi par un côté ou par l'autre. Les processus électrochimiques étant à présent identifiés, nous sommes en mesure de déterminer si leur cinétique est contrôlée ou non par la diffusion du lithium au sein du film.

Pour ce faire, la procédure introduite au point 7.3.2.2 consiste à porter le courant de pic $I_p(A)$ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Une relation linéaire indique que le processus électrochimique est contrôlé par la diffusion des ions lithium au sein du réseau inorganique. Le courant de pic ne peut toutefois être évalué que pour les réactions électrochimiques dont le sommet du pic apparaît dans la fenêtre de potentiel étudié pour

toutes les valeurs considérées de la vitesse de balayage. Dans le cas du 1^{er} cycle, seule l'évolution des courants du pic R1 est accessible.

Le graphe présenté à la figure 7.13(a) illustre l'évolution des courants de pic I_p pour la réduction R1 en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

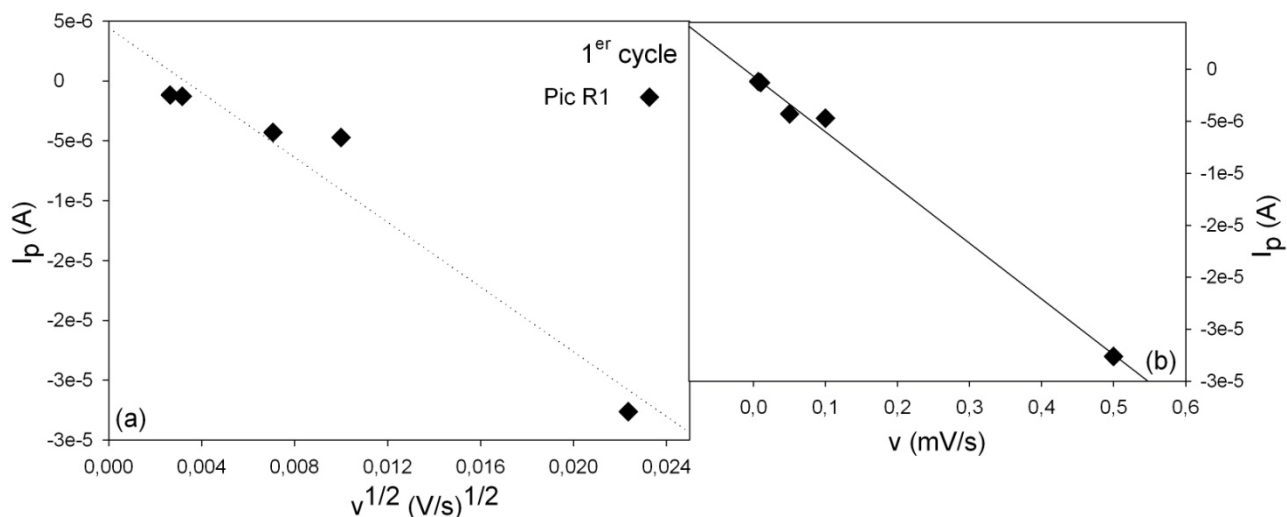


Figure 7.13. (a) Evolution des courants de pic (I_p) du pic de réduction (R1) du premier cycle en fonction de $v^{1/2}$, où v (V/s) représente la vitesse de balayage.

(b) Evolution des courants de pics (I_p) du pic de réduction (R1) du premier cycle en fonction de v (mV/s).

La relation I_p en fonction de $v^{1/2}$ pour le premier pic d'insertion du lithium (figure 7.13(a)) semble s'écarter d'une relation linéaire. Le courant de pic présente par contre un comportement linéaire lorsqu'il est porté en fonction de la vitesse de balayage (figure 7.13(b)). Cette observation signifierait donc que la réaction électrochimique d'insertion de lithium au cours du premier cycle pour cette gamme de vitesse de balayage ne serait pas limitée cinétiquement par la diffusion du lithium au sein du réseau inorganique. Cette conclusion est confortée par la relation linéaire qui existe entre le courant de pic et la vitesse de balayage qui témoigne d'une occupation uniforme de Li^+ sur l'épaisseur des parois inorganiques [5, 109, 110, 111].

- **2^{ème} cycle**

Examinons à présent sur les voltammogrammes la réponse électrochimique du deuxième cycle d'insertion-désinsertion en fonction de la vitesse de balayage. Ils sont présentés sur la figure 7.14.

En ce qui concerne la quantité de charges mises en jeu lors de la réduction (en ordonnée sur la figure 7.14), elle tend à diminuer quand la vitesse de balayage augmente. A l'instar de ce qui avait été observé pour le premier cycle, la quantité d'ions lithium insérés est plus faible lorsque le balayage en potentiel est plus rapide. Ce point sera discuté au point 7.4.3 sur base des capacités évaluées pour le deuxième cycle.

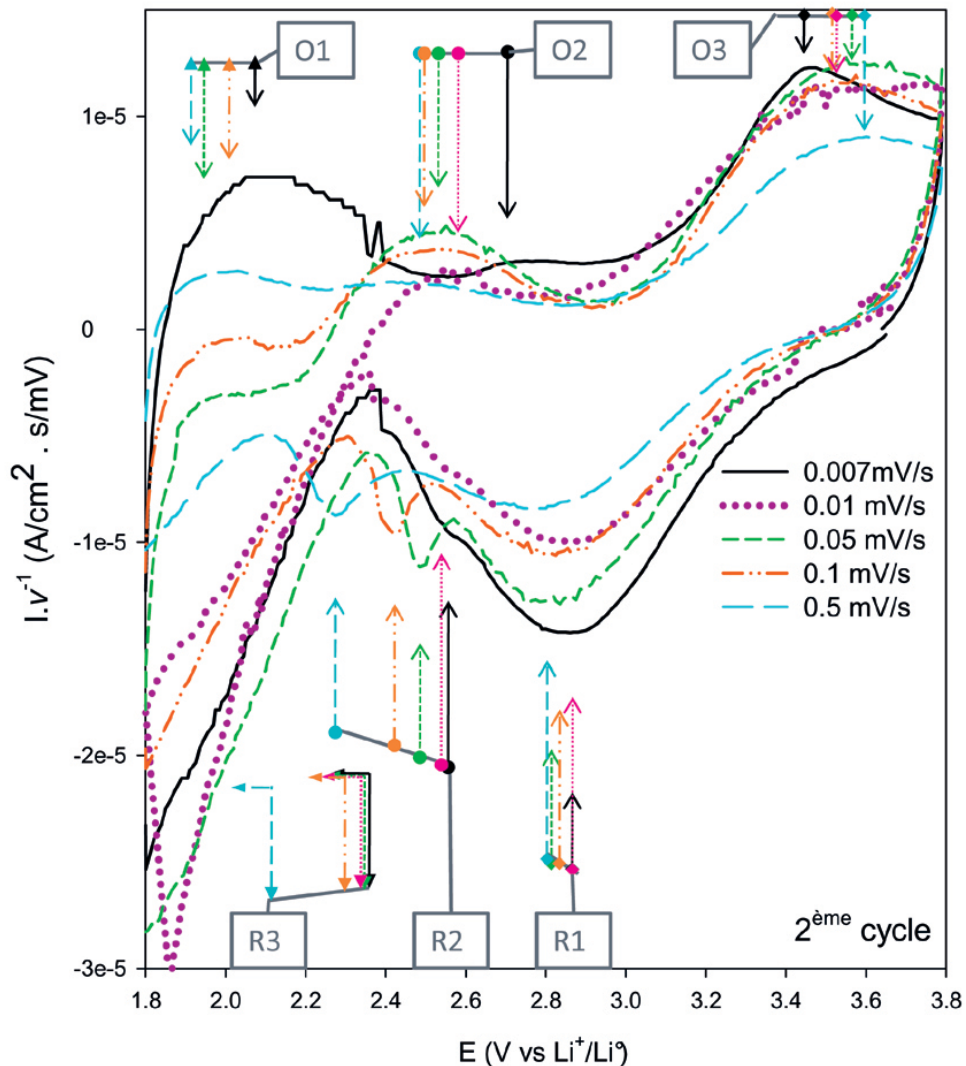


Figure 7.14. 2^{èmes} cycles des voltammogrammes de films minces mésoporeux amorphes de la série n°4 du tableau 7.1 soumis à différentes vitesses de balayage.

Dans les voltammogrammes de deuxième cycle, quelle que soit la vitesse de balayage considérée, trois pics de réduction correspondant à l'insertion d'ions lithium apparaissent. La position des sommets des pics R1 et R2 est indiquée par de simples flèches tandis que la naissance du pic R3, dont le sommet n'est pas visible dans la gamme de potentiel étudiée,

Chapitre 7 : Etude des propriétés électrochimiques

est marquée par une flèche brisée. A ces trois pics de réduction R1, R2 et R3 correspondent trois pics d'oxydation qui sont respectivement dénommés O3, O2 et O1. Les sommets de ces pics sont indiqués sur la figure par des flèches simples. Seul le voltammogramme enregistré à 0.01 mV/s présente une allure singulière qui ne suit en aucun point la tendance des courbes enregistrées aux autres vitesses de balayage. Il sera donc écarté de la discussion.

Les réactions électrochimiques correspondant à ces trois paires de pics R1-O3, R2-O2 et R3-O3 sont caractérisées par des propriétés cinétiques différentes car elles réagissent de façon très distincte à l'augmentation de la vitesse de balayage relativement à l'évolution de la position en potentiel de leur sommet voire de leur quantité de charges.

Examinons successivement les positions des pics de réduction R1, R2 et R3. La position du pic R1 est déplacée d'à peine 100 mV vers les petites valeurs de potentiel lorsque la vitesse de balayage augmente de 0.007 à 0.5 mV/s. La position du pic R2 est, au contraire, fortement influencée par la vitesse de balayage. Son potentiel varie de 0.35 V vers les petites valeurs de potentiels de la vitesse la plus lente à la plus rapide. Cette différence observée dans l'écart des potentiels des sommets R1 et R2, lorsque la vitesse de balayage augmente, conduit à une bonne résolution en potentiel des pics R1 et R2. Quant à la position de naissance du pic R3, elle n'est sensible qu'aux plus grandes vitesses de balayage. C'est seulement à partir de 0.1 mV/s qu'elle se déplace vers les petites valeurs de potentiel.

Selon le critère de réversibilité introduit au point 7.3.2.2, une réaction est qualifiée de réversible si l'écart entre les sommets des pics de réduction et d'oxydation correspondants est inférieur à 0.19 V. Ces écarts peuvent être évalués pour les réactions électrochimiques R1-O3 et R2-O2 dont les sommets des pics de réduction et d'oxydation correspondants apparaissent sur le voltammogramme (tableau 7.4)

Tableau 7.4. Ecart entre les potentiels des pics de réduction (R) et d'oxydation (O) correspondants

v (mV/s)	$E_{R1}(V)-E_{O3}(V)$	$E_{R2}(V)-E_{O2}(V)$
0.007	0.60	0.18
0.05	0.75	0.02
0.1	0.68	0.10
0.5	0.79	0.20

L'insertion de Li^+ au sein du réseau inorganique correspondant au processus de réduction R1 est qualifiée d'irréversible et peut être imputée à une modification structurale

[23]. Au contraire, l'insertion du lithium correspondant au processus de réduction R2 répond parfaitement au critère de réversibilité imposé pour une réaction électrochimique.

Afin de déterminer si ces réactions électrochimiques sont limitées par la diffusion des ions lithium au sein du matériau dans cette gamme de vitesse de balayage, l'intensité du courant de pic pour O1, O2, R3 et R2 est examinée en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure 7.15(a)).

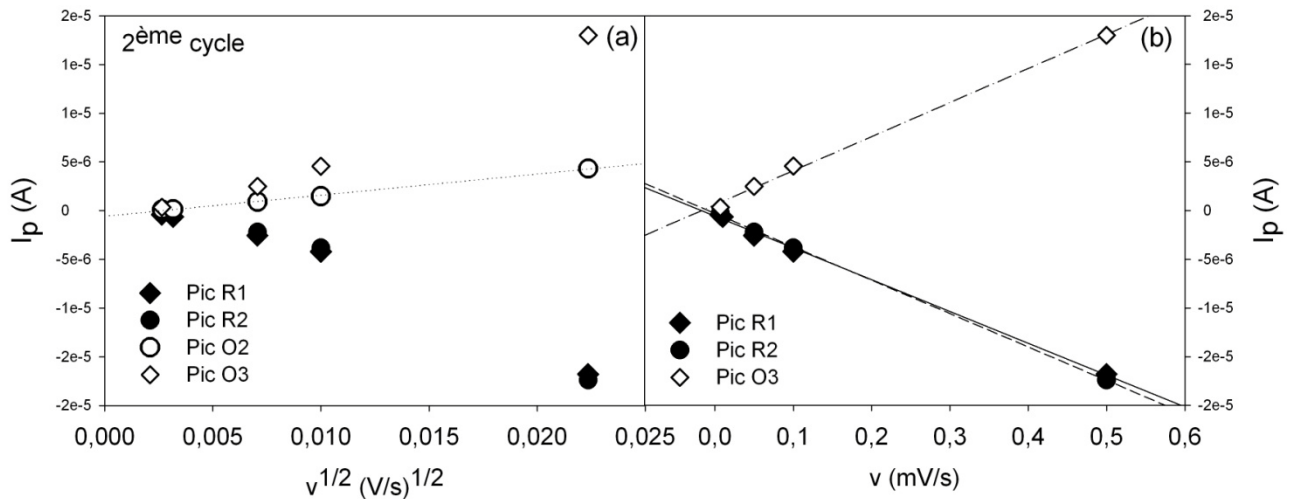


Figure 7.15. (a) Evolution des courants de pic (I_p) des pics de réduction (R1 et R2) et d'oxydation (O2 et O3) du deuxième cycle en fonction de $v^{1/2}$, où v (V/s) représente la vitesse de balayage.
(b) Evolution en fonction de v (mV/s).

La figure 7.15 (a) montre que, pour les processus de réduction R1 et R2 et d'oxydation O3, l'insertion n'est pas limitée par la diffusion du lithium au sein du réseau inorganique. La dépendance linéaire de l'intensité du courant de pic avec la vitesse de balayage montre au contraire que les Li^+ présents sont répartis de façon homogène dans le matériau, sur une distance l qui peut être évaluée à partir de la pente de la droite, comme le montre l'équation 7.6 [110].

$$i_p = \frac{-lC^0 \mathcal{F}^2}{4RT} v \quad (\text{Equation 7.6})$$

où C^0 correspond à la concentration maximale d'ions lithium insérés au deuxième cycle (soit 10^{-2} mol/cm^3), \mathcal{F} et R représentent respectivement les constantes de Faraday (96486 C/mol) et des gaz parfaits (8.314 J/(molK)) tandis que T représente la température (298 K). Dans cette formule, le courant de pic i_p est exprimé en A/cm^2 et la vitesse de balayage v en V/s.

Chapitre 7 : Etude des propriétés électrochimiques

Ainsi, la distance sur laquelle le lithium est réparti de façon homogène est évaluée à 9 nm quel que soit le processus électrochimique considéré (R1-O3 ou R2). Cette grandeur est cohérente avec l'épaisseur des parois inorganiques des films minces mésoporeux à base de PSA. Ces parois pouvant être accessibles à l'électrolyte par un côté ou l'autre, le parcours des ions lithium au sein du matériau peut s'effectuer sur une distance de 7.5 nm environ ce qui est très proche de la distance prévue par la relation (équation 7.6).

En ce qui concerne la réaction d'oxydation associée au pic O2, il semble que sa cinétique soit limitée par la diffusion même pour des vitesses de balayage très faibles. Pour ce processus électrochimique particulier, le coefficient de diffusion du lithium, estimé à partir de la relation (équation 7.5), est évalué à $6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette grandeur est typique d'un processus de diffusion dans l'état solide [15]. Elle est cependant élevée par rapport aux coefficients de diffusion estimés pour d'autres matériaux d'intercalation sous forme de films minces qui sont généralement compris entre 10^{-12} et $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ [16, 100, 101].

7.4.2.2 Gamme des vitesses « rapides » (de 0.5 mV/s à 500 mV/s)

Les réactions de réduction associées aux pics R1 et R2 (2^{ème} cycle) ne sont pas limitées par la diffusion des ions lithium pour des vitesses de balayage inférieures à 0.5 mV/s. Il est intéressant d'examiner comment évolue ce comportement pour des vitesses de balayage plus élevées (jusqu'à 500 mV/s). Pour ce faire un film mince de VNbO₅ à base de PSA a été cyclé à des vitesses de plus en plus rapides. Les caractéristiques de mesures sont présentées au tableau 7.1 (série n°8). Les voltammogrammes des cycles correspondant à ces différentes vitesses de balayage sont présentés figure 7.16.

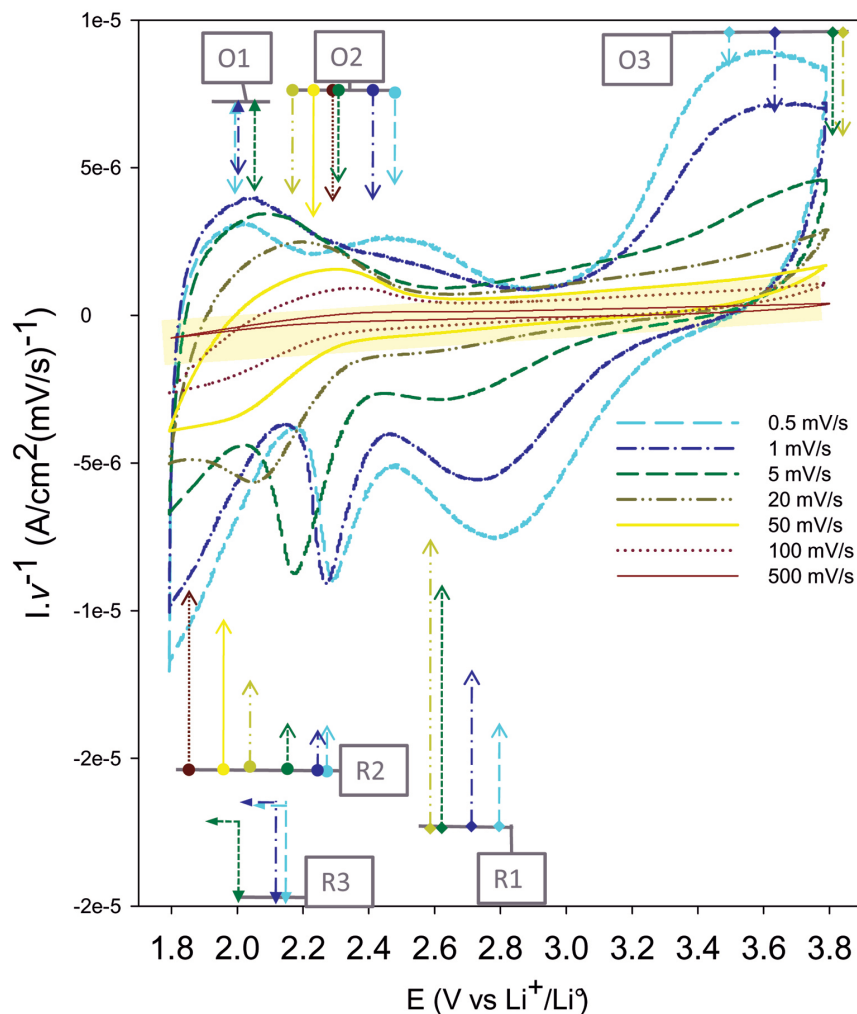


Figure 7.16. Voltammogrammes d'un film mince mésoporeux amorphe de VNbO₅ soumis à différentes vitesses de balayage (tableau 7.1 – série n°8)

Rappelons que le voltammogramme porte la quantité de charges, et non l'intensité, en fonction du potentiel, ce qui permet de comparer les positions relatives des courbes de réduction ou d'oxydation pour les différentes vitesses de balayage.

Chapitre 7 : Etude des propriétés électrochimiques

Il apparaît que la quantité de charges des courbes de réduction et d'oxydation diminue rapidement avec la vitesse de balayage. Cette observation montre que de moins en moins d'ions lithium peuvent être insérés dans la structure.

L'allure des voltammogrammes s'en trouve également largement modifiée. Lorsque la vitesse de balayage augmente, les pics de réduction R1, R2 et R3 (indiqués par une flèche dans la figure 7.16) se déplacent vers les faibles valeurs de potentiel. Ce déplacement conduit rapidement à une disparition du pic de réduction R3. L'intensité du pic R1 diminue plus rapidement avec la vitesse de balayage que l'intensité du pic R2. Ce dernier ne disparaît complètement que pour une vitesse de balayage de 500 mV/s. A la réaction de réduction R2 est associée la réaction d'oxydation O2 dont il est possible de suivre l'évolution grâce aux flèches qui apparaissent sur la figure 7.16. Il en est de même pour la réaction O3 associée à R1 et O1 associée à R3. L'évolution des pics des réactions d'oxydation est similaire à leur pic de réduction associé, en termes d'intensité et de position, à l'exception du fait que leurs sommets se déplacent vers les valeurs de potentiel plus grandes lorsque la vitesse augmente.

Lorsque le courant des pics d'insertion du lithium (R1 et R2) est porté en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, le caractère limitant de la cinétique de diffusion à l'état solide des ions lithium est illustré au vu de la distribution linéaire des points expérimentaux, tant pour R1 que pour R2 (figure 7.17)

Dans le cas de R1, seuls les sommets des trois premiers pics correspondant à 0,5, 1, 5 et 20 mV/s ont pu être indexés. Au-delà, les pics caractéristiques des réactions électrochimiques R1-O3 ne sont plus présents.

Les pentes des graphes (I_p vs $v^{1/2}$) de R1 et R2 sont différentes. Elles sont respectivement associées à des coefficients de diffusion du lithium de $1 \cdot 10^{-8}$ et $5 \cdot 10^{-8}$ cm²/s.. La réaction électrochimique de réduction R2 serait par conséquent associée à une insertion du lithium dans des canaux plus accessibles que dans le cas de la réaction R1. La diffusion du lithium au sein du réseau d'oxyde est rapide pour la réaction R2-O2 dont les pics caractéristiques restent visibles même à 100 mV/s qui correspond à un balayage aller d'insertion d'à peine 20 s (Cf. tableau 7.2). Toutefois, à ce stade, le nombre d'ions lithium insérés est extrêmement faible, comme montré plus loin dans cette section.

Lorsque la vitesse de balayage augmente, la contribution capacitive au courant mesuré n'est plus négligeable. Ce courant capacitif résulte de la formation d'une double couche électrique à l'interface électrode-électrolyte qui se forme suite à l'accumulation du lithium qui n'a pas le temps de s'insérer dans le matériau.

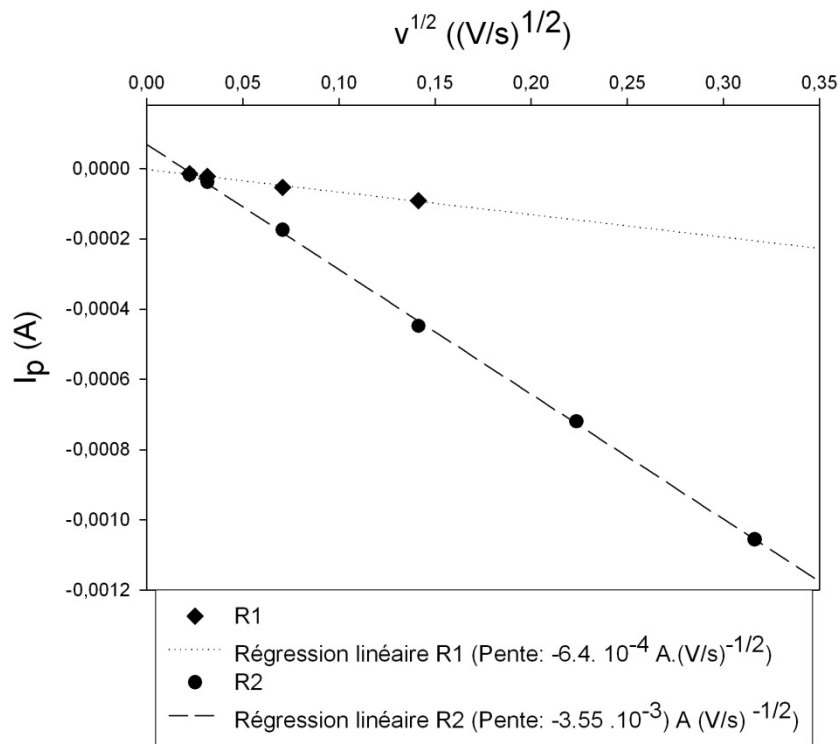


Figure 7.17. Evolution des courants de pic (I_p) des pics de réduction (R1 et R2) en fonction de $v^{1/2}$, où v (V/s) représente la vitesse de balayage.

Un signal capacitif ne comporte pas de pic tels que ceux observés pour les réactions d’oxydoréduction, il se présente sous la forme d’un rectangle qui s’étale symétriquement sur les zones dites de réduction et d’oxydation [112, 113, 114]. La décharge type d’un condensateur est de 50 C [50], c’est-à-dire qu’elle est réalisée en environ 80 s. Ce temps de décharge de l’accumulateur pourrait être corrélé (tableau 7.2) à une vitesse de balayage en voltammétrie cyclique comprise entre 20 et 50 mV/s. C’est donc pour ces vitesses de balayage que la contribution capacitive au courant mesuré est la plus importante. Afin de pouvoir évaluer la contribution capacitive maximale de notre système, seuls les voltammogrammes de la figure 7.16 obtenus pour des vitesses de balayage supérieures ou égales à 20 mV/s sont exposés à la figure 7.18.

Pour une vitesse de balayage de 20 mV/s, les pics faradiques correspondant aux processus électrochimiques R1-O3 et R2-O2 sont présents. Pour des vitesses de balayage de 50 et 100mV/s, seuls les pics rédox R2-O2 sont observés. A ces signaux faradiques, se superpose un signal capacitif important. Il est schématiquement approximé par un rectangle jaune sur la figure 7.18.

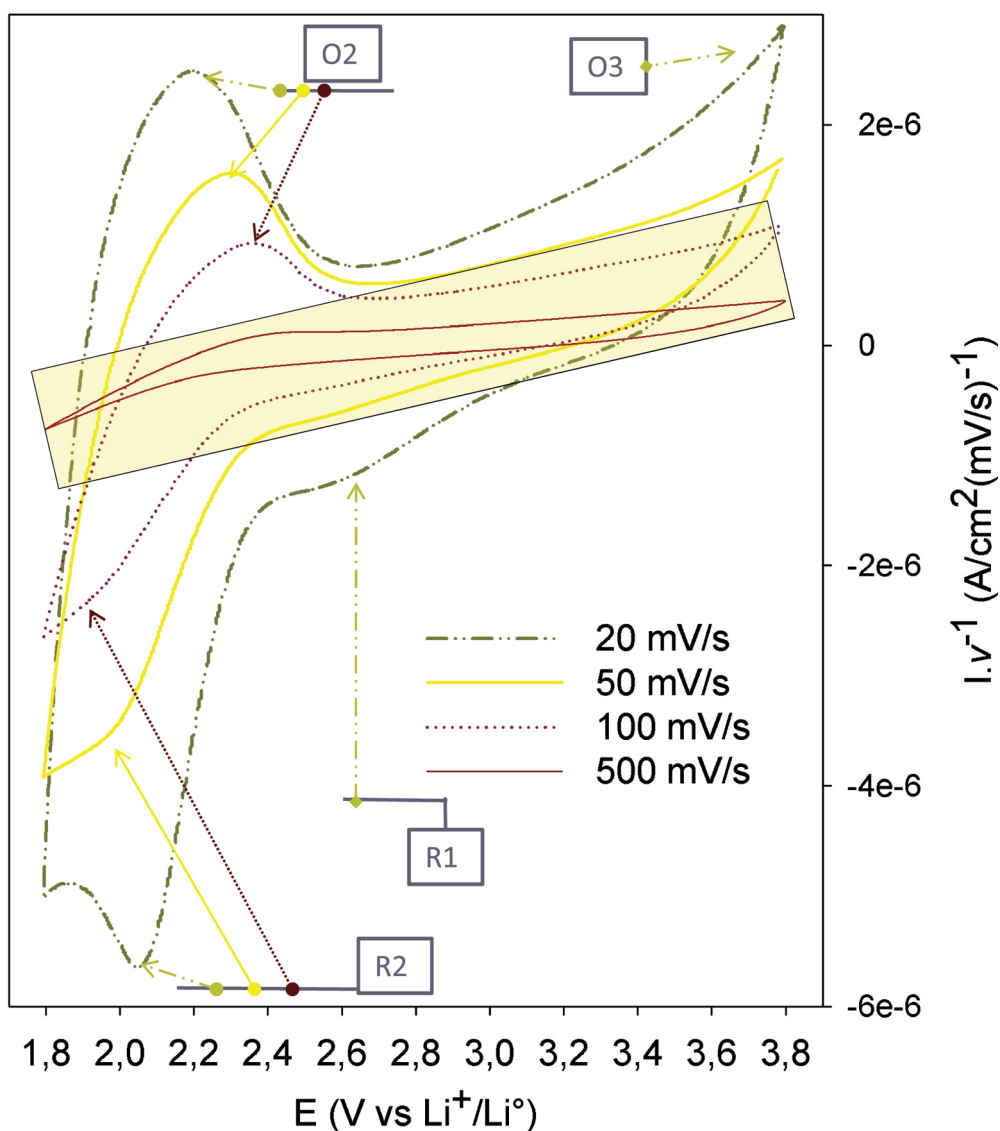


Figure 7.18. Voltammogrammes d'un film mince mésoporeux amorphes de VNbO_5 soumis à différentes vitesses de balayage, série n°8 du tableau 7.1.

L'intégrale sous la partie dite de réduction du rectangle jaune correspondrait à un nombre d'ions lithium insérés de 0.1 Li^+ par unité de VNbO_5 . Afin d'exclure la contribution capacitive, 0.1 Li^+ doit être soustrait du nombre d'ions lithium insérés évalué à partir de l'aire sous la courbe de réduction d'un voltammogramme. Le nombre d'ions lithium par unité VNbO_5 (x dans Li_xVNbO_5) réellement insérés au sein du réseau inorganique est déterminé en tenant compte de cette contribution capacitive. Ainsi x ne vaut plus que 0.08 pour une vitesse de 20 mV/s et 0.04 pour 50 mV/s, il est nul pour des vitesses de balayage plus élevées. En conclusion, si un pic rédox est visible à haute vitesse

de balayage, la quantité d'ions lithium insérés dans le matériau dans les laps de temps courts correspondants est toutefois extrêmement faible.

De l'étude cinétique du comportement de films minces mésoporeux amorphes de VNbO_5 vis-à-vis de l'intercalation de lithium à différentes vitesses de balayage, il ressort que le processus de diffusion du lithium au sein des canaux devient le processus limitant cinétiquement dès que la vitesse de balayage dépasse 0.5 mV/s. A titre de comparaison, une étude sur les films minces de LiCoO_2 montre que cette limitation apparaît déjà à 0.05 mV/s [101]. Les coefficients de diffusion du lithium, évalués à partir du comportement des pics de réduction pour des vitesses de balayage supérieures ou égales à 0.5 mV/s, sont élevés (de l'ordre de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) et similaires à ceux obtenus pour d'autres types de matériaux mésostructurés de type nanotubes de V_2O_5 [20]. Toutefois, la quantité d'ions lithium insérés pour des vitesses de balayage caractéristiques des condensateurs devient très faible.

7.4.3 Tenue au cyclage

Cette section aborde la problématique de la « tenue au cyclage » des films minces mésoporeux de VNbO_5 en examinant comment la capacité du matériau à insérer le lithium évolue en fonction du nombre de cycle.

Le premier voltammogramme type à 0.5 mV/s (présenté figure 7.11) est rappelé sur la figure 7.19 tend à montrer que la capacité du matériau évolue peu du 2^{ème} au 10^{ème} cycle, comparativement à la perte importante de capacité constatée du 1^{er} au 2^{ème} cycle. Le premier cycle d'insertion est donc déterminant dans les performances capacitatives du matériau de cathode qui tendent ensuite à se stabiliser. Cette section vise principalement à percer l'origine de l'irréversibilité importante du premier processus d'insertion du lithium.

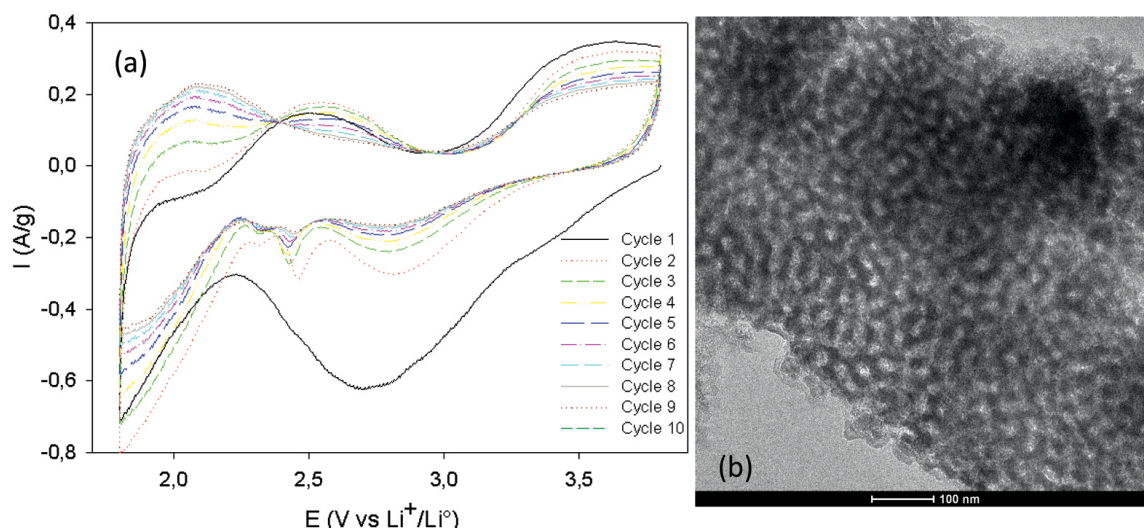


Figure 7.19. (a) Voltammogramme à 0.5 mV/s (10 cycles) du film amorphe mésoporeux -PSA de la série n°3 du tableau 7.1. (b). Micrographie électronique du film après intercalation.

Un point essentiel à vérifier est que l'irréversibilité du premier cycle ne correspond pas à l'écroulement de la mésostructure. Pour ce faire, le film a été caractérisé après les 10 cycles d'insertion-désinsertion par la technique de microscopie électronique à transmission. La micrographie correspondante est présentée à la figure 7.19. L'existence de la mésostructure révèle que cette architecture a effectivement résisté aux cycles successifs d'insertion-désinsertion du lithium. Cette caractéristique a été vérifiée pour d'autres films analogues soumis à cette vitesse de balayage. Ces résultats sont encourageants car une bonne tenue mécanique du réseau poreux constitue un critère primordial dans le cadre de son utilisation comme matériau d'électrode.

Afin de trouver des éléments d'information capables d'éclairer le comportement singulier du premier cycle, la perte de capacité observée du premier au deuxième cycle est étudiée en fonction de la vitesse de balayage. La figure 7.20 montre l'évolution de la quantité d'ions lithium insérés aux premier et deuxième cycles en fonction du potentiel appliqué par le balayage. Ces données sont évaluées à partir des voltammogrammes présentés aux figures 7.12 et 7.14 respectivement, suivant la procédure décrite sur la figure 7.7.

Pour le premier cycle, la figure 7.20 montre que la quantité maximale d'ions lithium insérés à la fin du balayage (à 1.8 V) diminue avec la vitesse de balayage. Cette tendance avait déjà été évoquée à la section 7.4.2.

Au vu des résultats présentés figure 7.20, 9 Li^+ seraient « insérés » par unité de VNbO_5 pour une vitesse de balayage très lente de 0.007 mV/s tandis que seulement 1.4 Li^+ le seraient dans le cas d'une vitesse de balayage plus rapide égale à 0.5 mV/s.

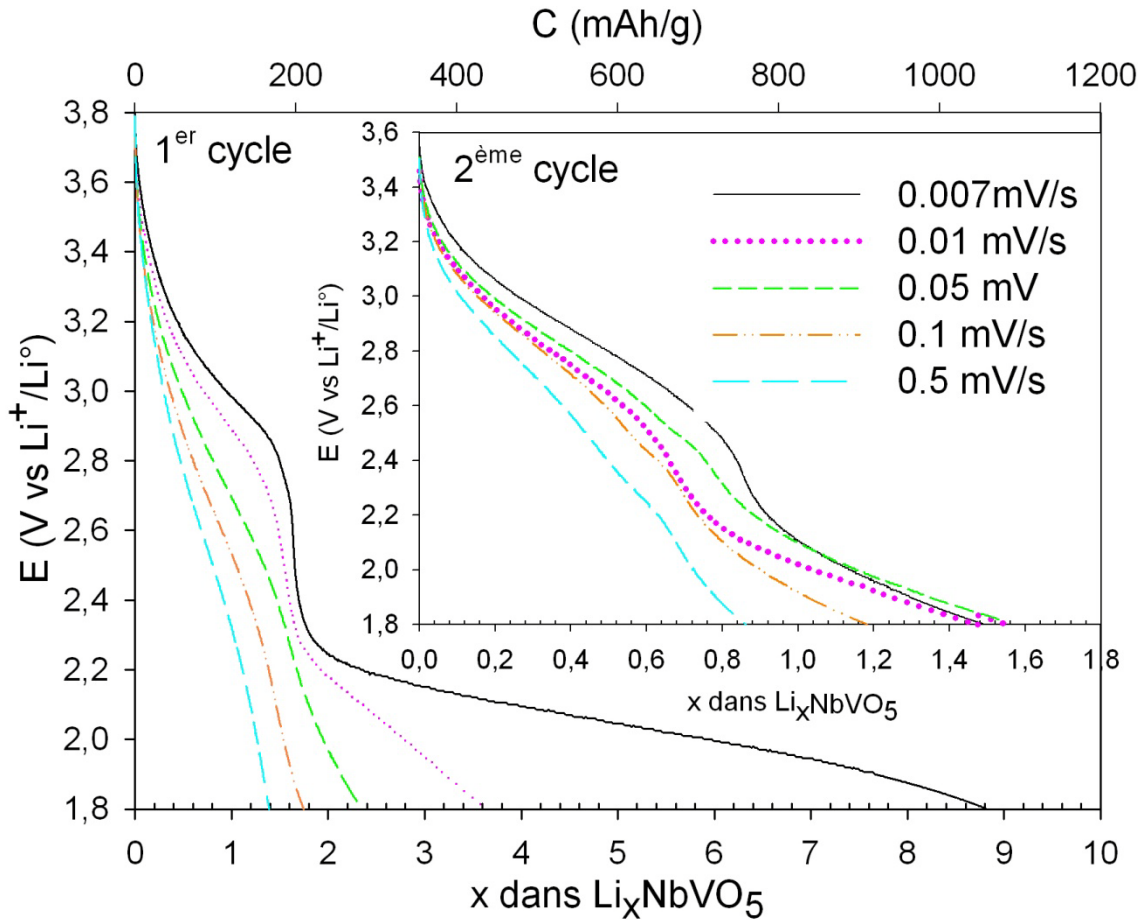


Figure 7.20. Evolution de la quantité d'ions lithium insérés au cours du 1^{er} cycle et du 2^{ème} cycle d'insertion (encart) en fonction du potentiel pour différentes vitesses de balayage.

Les films minces mésoporeux amorphes sont ceux de la série n°4 (tableau 7.1).

La quantité d'ions lithium est exprimée en termes de x dans Li_xVNbO_5 , ou de capacité spécifique (C en mAh/g). Les graphes sont proposés en portant E vs x/C .

Avant de poursuivre, il est important de signaler le fait que 9 Li^+ « insérés » à vitesse lente, évalués par intégration de la surface sous la courbe de réduction, n'est a priori pas très réaliste. Ce point sera discuté en détail dans la suite de cette section.

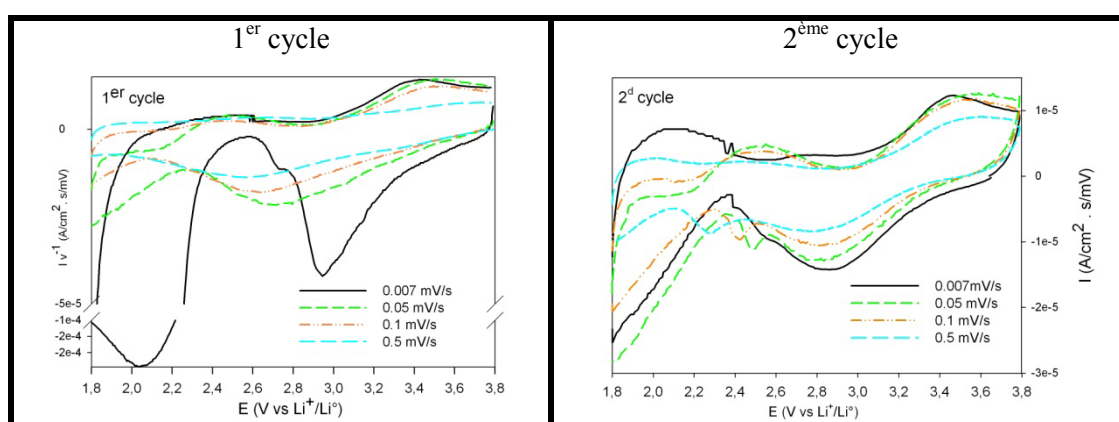
Dans le cas du deuxième cycle (encart de la figure 7.20), la quantité maximale d'ions lithium insérés ne varie pratiquement pas pour des vitesses de balayage comprises entre

Chapitre 7 : Etude des propriétés électrochimiques

0.007 et 0.05 mV/s. Elle est évaluée à environ $1.5 \text{ Li}^+/\text{VNbO}_5$. Lorsque la vitesse de balayage augmente jusqu'à 0.5 mV/s, le x (de Li_xVNbO_5) atteint seulement 0.9 environ.

Le tableau 7.5 reprend les quantités maximales d'ions lithium insérés déduites de ces courbes. Elles sont comparées avec les quantités maximales d'ions lithium extraits au cours du balayage retour (de 3.8 à 1.8 V) évaluées à partir de l'intégration sous la courbe d'oxydation des premier et deuxième cycles. Ces dernières données figurent également dans le tableau 7.5.

Tableau 7.5. Réversibilité de l'insertion de Li^+ des 1^{er} et 2^{ème} cycles en fonction de la vitesse de balayage, v (série n°4, tableau 7.1)



v (mV/s)	Insertion (x dans Li_xVNbO_5)	Extraction (Li^+ extrait/ Li_xVNbO_5)	Réversibilité (%)	Insertion (x dans Li_xVNbO_5)	Extraction (Li^+ extrait/ Li_xVNbO_5)	Réversibilité (%)
0.007	8.8	-0.8	9	1.4	-0.9	64
0.05	2.2	-0.7	32	1.5	-0.7	47
0.1	1.6	-0.6	38	1.1	-0.6	55
0.5	1.3	-0.5	39	0.8	-0.5	63

Dans ce tableau, les données de x (de Li_xVNbO_5) sont corrigées en tenant compte de la contribution du courant capacitif. La correction grossière qui a été opérée consiste à soustraire 0.1, c'est-à-dire l'équivalent en lithium du courant capacitif (Cf. section 7.4.2), de chaque x évalué à partir de l'intégration sous la courbe de réduction ou d'oxydation du voltammogramme. Cette correction ne tient pas compte du fait que la contribution capacitive est d'autant plus petite que la vitesse diminue, elle est donc surestimée pour les vitesses de balayage lentes.

Si la quantité d'ions lithium insérés pour une vitesse de balayage donnée diminue significativement du premier au deuxième cycle, la quantité d'ions lithium extraits du

matériau, quant à elle, ne varie pas (tableau 7.5). De ce fait, le pourcentage de réversibilité (tableau 7.5), résultant du rapport des quantités d'ions lithium extraits/insérés, est donc plus faible pour le premier cycle que pour le deuxième.

Au sein du premier cycle, les pourcentages de réversibilité diminuent lorsque la vitesse de balayage augmente. En particulier, pour la vitesse de balayage 0.007 mV/s, le pourcentage de réversibilité de seulement 9 % découle du nombre étonnamment élevé d'ions lithium « insérés » au premier cycle. Cette évolution indique que la source de l'irréversibilité proviendrait d'une réaction de réduction qui serait mise en jeu de préférence dans le cas des faibles vitesses de balayage. De l'évolution de l'allure des voltammogrammes en fonction de la vitesse de balayage, décrite à la section 7.4.2, il est possible d'avancer que ce processus est lié au pic de réduction R3. Il a été montré que ce pic de réduction se déplace vers les faibles valeurs de potentiel lorsque la vitesse de balayage augmente, de telle sorte qu'il tend à disparaître de la zone de potentiel étudiée. Pour témoigner de la contribution majoritaire et singulière du pic R3 au voltammogramme obtenu pour la vitesse de balayage 0.007 mV/s, la figure 7.21 reprend l'évolution de la quantité d'ions lithium insérés en fonction du potentiel appliqué et la compare à la première zone de réduction du film cyclé à 0.007 mV/s.

Au pic R3 est associée la majorité des 9 Li^+ « insérés » par unité de VNbO_5 , c'est-à-dire environ 7 sur 9. Deux hypothèses peuvent dès lors être avancées concernant l'origine de ce pic irréversible.

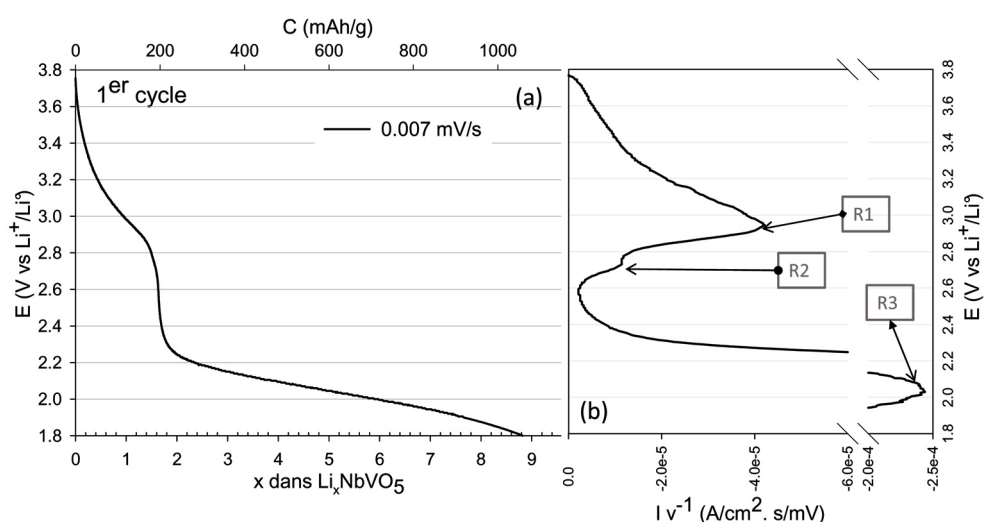


Figure 7.21. (a) Evolution de la quantité d'ions lithium insérés au cours du 1er cycle d'insertion en fonction du potentiel pour une vitesse de balayage de 0.007 mV/s (série n°4, tableau 7.1). (b) Portion de la zone de réduction de premier cycle du voltammogramme correspondant.

La première hypothèse est que le lithium serait réellement inséré dans la structure, dans quel cas, cette insertion s'accompagnerait d'une réduction des métaux de transition du réseau d'oxyde mettant en jeu 9 électrons. L'espèce V^{5+} se retrouverait alors à l'état métallique (V^0), tandis que le niobium se présenterait sous l'état d'oxydation +1 (Nb^+). Cette hypothèse surprenante et extrêmement peu probable peut tout de même être soulevée au vu de l'existence de matériau dit de conversion. Ces matériaux ont été mis en lumière par l'équipe du Pr. J.M. Tarascon de l'Université d'Amiens [6, 15]. Ces chercheurs ont montré que certains matériaux, comme par exemple l'oxyde de cuivre CuO, présentent la propriété de se réduire à l'état métallique lors de « l'insertion » des ions lithium, de telle sorte qu'à l'issue du processus de réduction, des nanoparticules métalliques baignent dans une matrice de Li_2O . L'intérêt de ce processus, dans le cas d'accumulateur au lithium, est qu'il est réversible. Ce type de réaction peut ainsi conduire à l'obtention de densités d'énergies très élevées, de l'ordre de 800 mWh/g [15]. Toutefois, cet état métallique n'a jusqu'alors jamais pu être obtenu pour des espèces vanadium, il est encore plus improbable que l'espèce niobium se réduise à ce point dans cette gamme de potentiels.

La deuxième hypothèse est que Li^+ n'est pas inséré au sein du réseau d'oxyde mais résulte de la formation d'une couche à la surface du film qui consommerait des ions lithium et des électrons. Une couche de ce type est fréquemment formée, à l'issue du premier cycle, à la surface des matériaux d'électrode négative qui travaillent à de faibles valeurs de potentiel. Cette couche porte le nom de SEI (*Solid Electrolyte Interface*) [5, 115], car une fois cette couche solide déposée à la surface de l'électrode elle constitue la nouvelle interface électrode-électrolyte. Elle résulte de la réaction de réduction de l'électrolyte liquide pour de faibles valeurs de potentiel. Sa composition n'est généralement pas bien définie, elle est composée d'espèces du type $ROCO_2Li$, RCH_2OLi , Li_2CO_3 [116]. Toutefois, si elle se forme de manière irréversible, cette couche reste perméable aux ions lithium et ne devrait pas nuire aux performances de l'accumulateur.

Bien que l'hypothèse déraisonnable des nanoparticules soit séduisante, celle de la formation d'une couche en surface du film est nettement plus réaliste. Dans le cas du film soumis à une vitesse de balayage très lente de 0.007 mV/s, le processus R3 a lieu pour de faibles valeurs de potentiel pendant des temps extrêmement longs. Les critères favorables à la participation de réactions secondaires sont donc réunis. La micrographie TEM, présentée figure 7.22, du film mince mésoporeux cyclé à 0.007 mV/s achève de conforter l'hypothèse de la couche SEI.

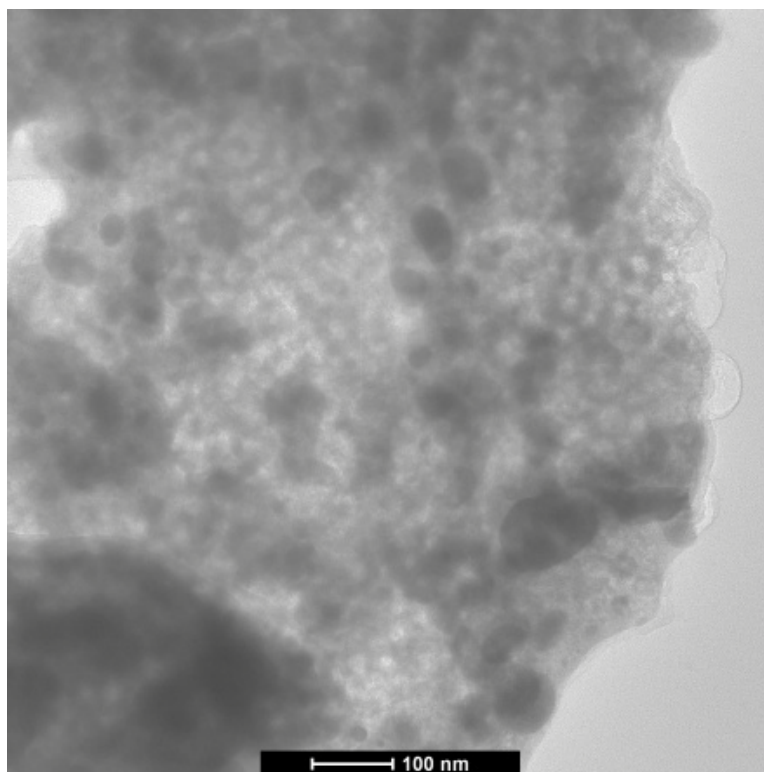


Figure 7.22. Micrographie TEM du film mince mésoporeux amorphe de VNbO₅ à base de PSA après 2 cycles insertion-désinsertion à une vitesse de balayage de 0.007 mV/s (série n°4, tableau 7.1)

La structure mésoporeuse apparaît intacte derrière une sorte de couche qui en voile la surface et qui serait cette interface électrolyte solide. De plus, cette couche n'est pas visible sur la micrographie de l'échantillon soumis à un balayage en potentiel de 0.5 mV/s (Cf. figure 7.19).

Le pic R3 du film observé ne peut toutefois pas être imputé exclusivement à ce phénomène secondaire. Plusieurs indices tendent à le montrer. Une réaction d'oxydation O1 est également associée à ce pic de réduction R3 alors que la formation d'une SEI est qualifiée d'irréversible. Le deuxième cycle du film présente encore une contribution au pic R3 alors que ce phénomène est caractéristique du premier cycle. De plus, nous montrerons à la section 7.4.4 que c'est précisément pour ces faibles valeurs de potentiel qu'il est possible d'observer le phénomène de réduction du niobium Nb⁵⁺ en Nb⁴⁺. Dans le cas des balayages à 0.5 et 0.1 mV/s (tableau 7.5), le pic R3 n'apparaît pas ou peu lors du premier cycle, alors qu'il est présent au deuxième. De plus, pour cette vitesse de balayage, un voltammogramme de référence a été enregistré en utilisant comme électrode de travail un substrat nu de FTO/verre et, à ce potentiel, aucune réaction secondaire de l'électrolyte n'a été mise en évidence.

Chapitre 7 : Etude des propriétés électrochimiques

Le pic R3 représenterait donc deux réactions, (1) la formation de la SEI ainsi que (2) une réaction électrochimique réversible qui conduit à l'insertion du lithium au sein du matériau. La contribution de la composante SEI au pic R3 ne serait significative que pour des faibles vitesses de balayage (0.007 mV/s et 0.01 mV/s) qui imposeraient au système de rester plusieurs heures à des valeurs de potentiel proche de 2 V. Tandis que la composante réaction rédox réversible serait observée pour toutes les vitesses de balayage où une composante R3 est détectée.

Ce phénomène de couche de surface associé au pic de réduction R3 peut partiellement expliquer le pourcentage très faible de réversibilité de premier cycle du film soumis à un balayage de 0.007 mV/s (de 9 %) (tableau 7.5).

Pour des vitesses de balayage plus élevées, la perte de capacité importante observée du premier au deuxième cycle (tableau 7.5) est associée aux pics de réduction R1 et R2 (voir figure 7.19). Cette irréversibilité du premier cycle peut trouver son origine dans une modification structurale induite par l'insertion d'ions lithium au sein du réseau d'oxyde. Cette situation est, par exemple, rencontrée dans le cas de V_2O_5 [117, 118]. Dans le cas particulier du composé cristallisé de $NbVO_5$, Amarilla et al. ont rapporté une amorphisation du matériau après la première décharge réalisée en C/24 ainsi qu'une perte de capacité de près de 90 % [55].

Nous avons examiné le comportement électrochimique d'un film mince cristallisé de $NbVO_5$ vis-à-vis de l'intercalation de lithium. Ce film a été obtenu dans les conditions classiques de synthèse, à l'exception qu'il a subi un recuit d'1 min à 540°C (au lieu de 520°C) afin d'initier sa cristallisation (Série n°2 du tableau 7.5). La présence d'une phase cristalline de $NbVO_5$ a pu être vérifiée par diffraction des rayons X en incidence rasante, le diffractogramme correspondant est présenté figure 7.23(3a).

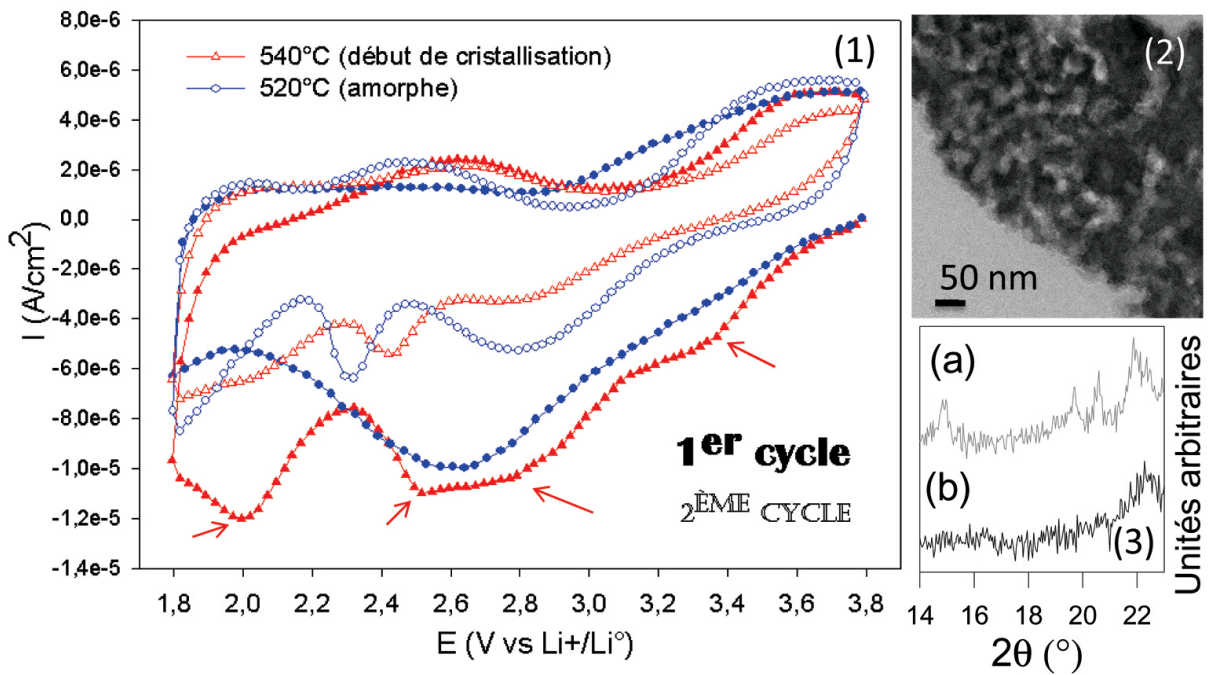


Figure 7.23. (1) Voltammogrammes à 0.5 mV/s (2 cycles) des films de VNbO₅ à base de PSA amorphe et cristallisé de la série n°2 (du tableau 7.1)
 (2) Micrographie TEM du film cristallisé.
 (3) Diffractogramme de rayons X en incidence rasante du film cristallisé avant intercalation (a) et après (b).

La micrographie de la figure 7.23(2) présente la structure du film obtenue après cristallisation. Elle révèle une architecture poreuse partiellement écroulée, la destruction partielle du réseau résultant du frittage diffus des grains cristallisés (Cf. chapitre 5). La figure 7.23(1) compare les voltammogrammes des films amorphe (traité à 520°C) et cristallisé (traité à 540°C). L'allure de la courbe de réduction du 1^{er} cycle du film cristallisé diffère de celle du film amorphe par la présence de brisures qui sont indiquées au moyen de flèches rouges dans la figure. Ces caractéristiques du film cristallisé n'apparaissent plus dès la première courbe d'oxydation. Une allure lisse typique du film amorphe est observée. La courbe de réduction du deuxième cycle présente une intensité inférieure pour le film cristallisé comparativement au film amorphe, alors que cette tendance était inversée dans le cas de la courbe de réduction du premier cycle. Le film cristallisé souffrirait donc encore plus que le film amorphe de l'insertion de lithium au cours du premier cycle. Le diffractogramme de rayons X en incidence rasante du film cristallisé après deux cycles d'insertion-désinsertion est présenté à la figure 7.23(3b). Il montre que le film s'est amorphisé, la réflexion à 22° correspond au signal du FTO du substrat. Dans le cas du film

cristallisé, la perte de capacité d'insertion observée du premier au deuxième cycle peut effectivement être attribuée à l'amorphisation du NbVO₅ (Cf. Amarilla et al. [55]). Toutefois il est important de noter que l'échantillon amorphe désordonné souffre également d'une modification structurale. Il est donc intéressant d'en comprendre l'origine.

Les matériaux à base d'oxydes de vanadium dont la structure cristalline est modifiée par l'insertion de lithium au premier cycle [21, 23] ont un point commun : ils comportent tous du vanadium dans un site tétraédrique, à l'instar de la structure cristalline de NbVO₅ (figure 3.2). Au cours de l'insertion de Li⁺ au sein de la structure, l'espèce V⁵⁺ est réduite en V⁴⁺, ce qui augmente son rayon ionique. Or le site tétraédrique est trop petit pour pouvoir accommoder l'augmentation de rayon qui accompagne la réduction de V⁵⁺ en V⁴⁺ [117]. Il en résulte donc une modification structurale importante.

Pour le film cristallisé, la simple mise en évidence de la phase cristalline de NbVO₅ par diffraction des rayons X suffit à justifier la présence de V⁵⁺ en site tétraédrique, ce qui permet d'attribuer la perte de capacité du premier au deuxième cycle à la transformation structurale résultant de la première insertion de lithium. Dans le cas du film amorphe, l'information de la coordination du vanadium peut être accessible par la technique de résonance magnétique nucléaire appliquée au noyau de ⁵¹V pour des échantillons solides (RMN du ⁵¹V). La quantité de matériau disponible à partir de films minces analogues étant toutefois insuffisante pour pouvoir recourir à cette caractérisation, des films significativement plus épais ont été obtenus par une technique de pulvérisation. La caractérisation de ces échantillons par résonance magnétique nucléaire est présentée au Chapitre 9 (appendice B). De cette étude, il ressort qu'au sein d'un échantillon amorphe recuit à 520°C, une partie du vanadium se trouve en coordination tétraédrique. L'insertion de lithium, au cours de la mesure de voltammétrie, entraîne donc la déformation des sites tétraédriques du vanadium ce qui conduit à une modification structurale importante. Celle-ci se traduit au niveau du voltammogramme par une perte de la quantité d'ions lithium insérés du premier au second cycle (tableau 7.5), d'autant plus grande que la vitesse de balayage diminue vu que le nombre d'ions lithium insérés augmente (tableau 7.5).

Dans le cas de la vitesse de balayage très lente de 0.007 mV/s, les deux phénomènes, transition structurale et couche SEI, entrent en jeu dans la perte de capacité en question. La contribution de la SEI a été discutée précédemment. Quant à la contribution de la transformation structurale associée à la distorsion des sites tétraédriques du vanadium, elle peut être mise en évidence à partir de la figure 7.24 qui fait appel aux films de la série n°6 (tableau 7.1).

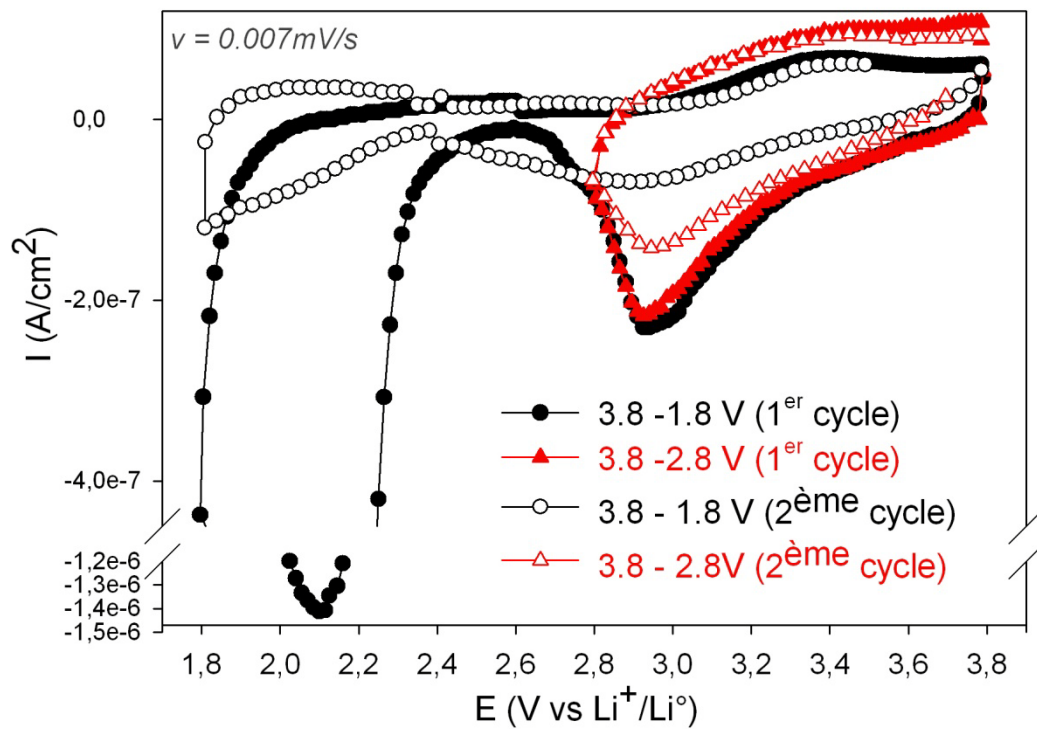


Figure 7.24. Voltammogrammes à 0.007 mV/s (2 cycles) de films amorphes mésoporeux VNbO₅ de type PSA (tableau 7.1-série n°6).

Cette figure présente le voltammogramme de films minces mésoporeux amorphes de VNbO₅ cyclés dans la fenêtre de potentiel habituelle (de 3.8 à 1.8 V) pour laquelle interviennent toutes les réactions de réduction R1, R2 et R3. A ce voltammogramme se superpose celui d'un film analogue cyclé de 3.8 à 2.8 V de façon à ne faire intervenir que les pics de réduction R1 et R2 (il vient en effet d'être montré que ces pics d'insertion du lithium sont responsables de la modification structurale). Dans le cas du balayage lent de 3.8 à 2.8 V, l'intensité de la courbe de réduction du deuxième cycle est inférieure à celle du premier cycle ce qui témoigne de l'impact de la transformation structurale. Si on compare l'intensité des courbes de réduction des deuxièmes cycles correspondants aux zones de balayage différentes, on constate que l'intensité de la courbe de réduction du balayage large est inférieure à celle du balayage étroit. La différence peut dès lors être imputée à l'impact de la couche SEI.

S'il est possible de s'affranchir de la contribution de la SEI en travaillant à plus haute vitesse de balayage, ce qui va dans le sens d'applications de haute puissance, il est en revanche plus difficile d'éviter la perte de capacité due à la transition structurale associée à la présence de V en site tétraédrique. Travailler avec des échantillons encore plus

Chapitre 7 : Etude des propriétés électrochimiques

désordonnés, pour lesquels moins de vanadium se trouverait en site tétraédrique constituerait une alternative. Dans ce but, la réponse électrochimique d'un film obtenu après recuit à 350°C a été mesurée pour une vitesse de balayage de 0.5 mV/s. Le comportement du film recuit à 350°C est comparé à ceux recuits à plus hautes températures (série n°2, tableau 7.1) sur la figure 7.25.

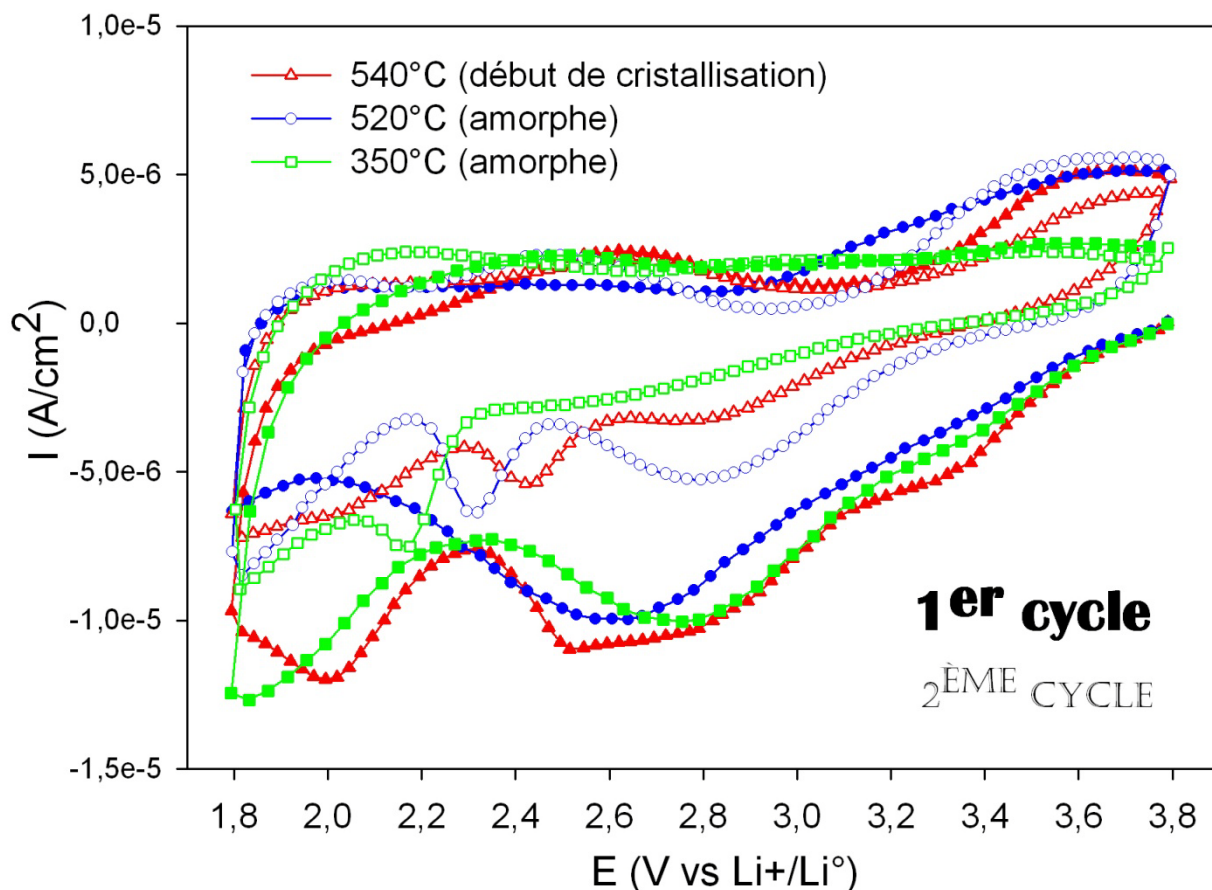


Figure 7.25. Voltammogrammes de films minces de VNbO_5 à base de PSA recuits à 350, 520 et 540°C (série n°2 du tableau 7.1).

La courbe de réduction du premier cycle du film recuit à 350°C est d'intensité similaire aux deux autres films alors que l'intensité de la courbe de réduction du deuxième cycle présente une intensité inférieure au niveau du pic R1. Le pic R2 est quant à lui, déplacé vers de petites valeurs de potentiel. Une hypothèse pour expliquer cette perte encore plus importante de capacité serait que le film recuit à 350°C ne supporte pas mécaniquement l'insertion de lithium ou la déformation structurale, même faible, induite par l'insertion de lithium, d'où résulte un effondrement de la structure poreuse.

La transition structurale pose toujours un problème pour obtenir des capacités élevées. Toutefois il est intéressant d'étudier dans quelle mesure la présence du réseau mésoporeux influence l'importance de la perte de capacité observée du premier au deuxième cycle. Pour ce faire, nous avons comparé les valeurs de la chute de capacité obtenue pour des films minces poreux amorphes de VNbO₅ à base d'agent structurant PSA, PSB ou PSC à celle du film dense correspondant. Pour rappel, les parois inorganiques du film PSA ont une épaisseur de 15 nm, ceux de PSB de 50nm et ceux de PSC de 100 à 150 nm. Le diamètre des pores est respectivement du même ordre de grandeur que la taille des murs inorganiques.

Le tableau 7.6 reprend les valeurs des capacités spécifiques des premiers et des deuxièmes cycles de ces films (série n°3, tableau 7.1) relevées sur les voltammogrammes discutés à la section 7.4.1.

Tableau 7.6. Capacités spécifiques du 1^{er} et du 2^{ème} cycle d'insertion des films de la série n°3 (tableau 7.1), estimées de 3.8 à 1.8V pour une vitesse de balayage de 0.5 mV/s.

	Film dense	Film-PSC	Film-PSB	Film-PSA
C (mAh/g) – Cycle 1	43	265	290	430
C (mAh/g) – Cycle 2	12	94	117	214
% rétention (du 1^{er} au 2^{ème} cycle)	28	35	40	50

Les pourcentages de rétention de la capacité du premier au deuxième cycle sont également présentés dans ce tableau. Seulement 28 % de la capacité initiale est maintenue dans le cas du film dense. Ce pourcentage de rétention augmente d'autant plus que la taille des parois inorganiques (et donc aussi la taille des pores) diminue, c'est-à-dire de PSC à PSA. L'architecture mésoporeuse obtenue à partir d'agent structurant PSA permet de conserver près de 50 % de sa capacité initiale. L'architecture mésoporeuse aide donc à accommoder le stress important causé par les modifications structurales induites par la distorsion de l'environnement du vanadium au cours de la première insertion d'ions lithium et ce, tout en préservant sa structure poreuse de l'effondrement (Cf. micrographie TEM de la figure 7.19).

7.4.4 Identification des contributions aux voltammogrammes du niobium et du vanadium

Dans les sections précédentes, des couples de réactions de réduction(R) - oxydation(O), qui accompagnent respectivement l'insertion et l'extraction de Li^+ au sein des films minces mésoporeux de VNbO_5 , ont été identifiés ; à savoir R1-O3, R2-O2 et R3-O1. Les pics correspondants sont indexés sur les figures concernées comme, par exemple, la figure 7.14 de la section 7.4.2. La présente section vise à identifier, parmi ces couples, la nature de l'espèce électroactive qui entre en jeu parmi les deux métaux de transition présents, soit le couple V^{5+} , soit le Nb^{5+} . Pour tenter de distinguer la contribution à la réponse électrochimique du vanadium et du niobium, des films dont la teneur en niobium varie ont été caractérisés par voltammétrie cyclique pour une vitesse de balayage de 0.5 mV/s. Ces films de $\text{V}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$ (avec $0 \leq x \leq 1$) ont été synthétisés sous forme de films denses et de films à base d'agent structurant PSA. Les films denses et ceux à base de PSA correspondants ont subi le même traitement thermique. Ce traitement dépend toutefois de la teneur en vanadium du film. Il a été montré au chapitre 5 que la structure poreuse des films dont la teneur en vanadium est peu élevée ($x \geq 0.5$) résiste au traitement thermique, du moins tant que le réseau d'oxyde reste amorphe dans le cas particulier de VNbO_5 . Ces films ont donc été traités suivant le traitement thermique typique : 10 min à 350°C et 1 min à 520°C. Les films d'une teneur élevée en vanadium ($x < 0.5$) sont simplement stabilisés pendant 30 min à 180°C. A l'issue de cette manipulation, les films sont donc toujours hybrides et comportent toujours le surfactant. Les caractéristiques de ces films sont résumées dans le tableau 7.1 (série n°7).

Les voltammogrammes qui nous éclairent sur le comportement électrochimique de ces différents films pour les premiers et troisièmes cycles d'insertion-désinsertion sont illustrés figure 7.26.

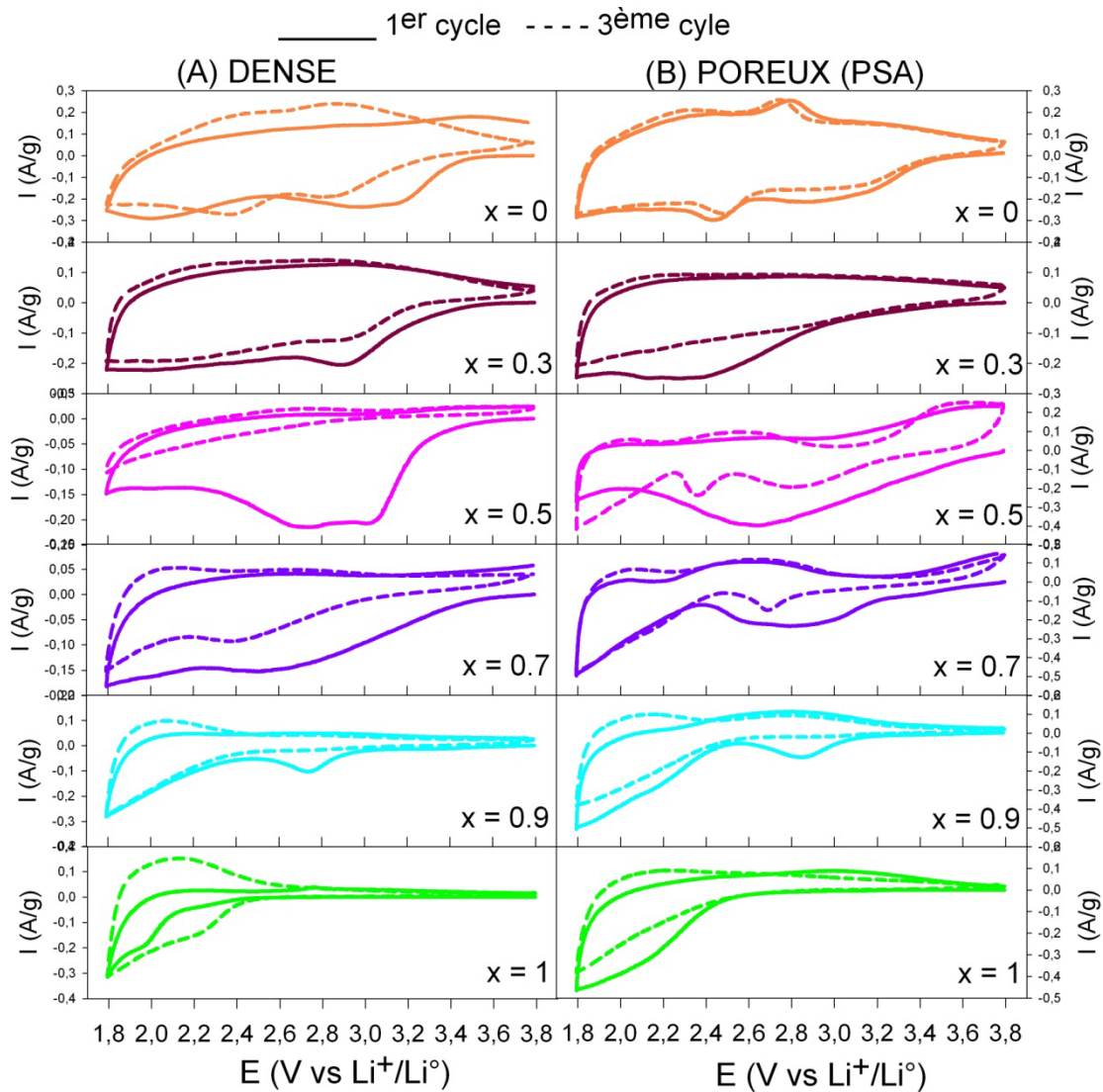


Figure 7.26. Voltammogrammes (0.5mV/s) de films minces amorphes de $V_{2-2x}Nb_{2x}O_5$ denses (A) et à base de PSA (B) amorphes de $VNbO_5$ de la série n°7 du tableau 7.1.

Sur les voltammogrammes de la figure 7.26, en examinant les courbes de $x = 0$ vers $x = 1$, on constate que le signal électrochimique diminue progressivement dans la large gamme de potentiel comprise entre 2.4 et 3.6 V et qu'à l'inverse, pour des valeurs de potentiel plus faibles, la réponse enregistrée augmente de $x = 0$ vers $x = 1$.

Cette évolution montrerait que la contribution du niobium est prédominante en dessous de 2.4 V tandis que le vanadium contribuerait principalement au signal à plus haut potentiel.

Les films d'oxydes mixtes ($x = 0.3, 0.5, 0.7$ et 0.9) présentent, dans la zone de potentiel comprise entre 2.4 et 3.6 V, une perte de capacité significative du premier au

troisième cycle. Celle-ci peut à nouveau être associée à la modification structurale induite par la distorsion du site tétraédrique du vanadium au cours de l'insertion de lithium car les structures cristallines d'oxydes mixtes Nb-V correspondantes ne comportent que des vanadium en coordination 4 (Cf. chapitre 3). Cette observation permettrait donc de confirmer que la zone de potentiel où le vanadium est principalement électroactif serait bien comprise entre 2.4 et 3.6 V. Dans le cas de l'échantillon à base de PSA, pour $x = 0$, aucune perte de capacité n'est observée car la structure cristalline correspondante V_2O_5 possède uniquement des vanadium en sites octaédriques qui sont capables d'accueillir des ions V^{5+} et V^{4+} sans subir de distorsion significative.

Dans le cas de l'étude des films minces mésoporeux de $VNbO_5$, la réponse électrochimique à haut potentiel, qui est dès lors attribuée à la réaction de réduction du vanadium, correspond aux pics de réduction R1 et R2. La présence de deux pics pour une seule espèce électroactive peut avoir plusieurs origines. Elle peut s'expliquer par le fait que deux réactions différentes sont mises en jeu, dans ce cas il s'agirait de la réduction de V^{5+} à V^{4+} pour le pic R1 et de V^{4+} à V^{3+} pour le pic R2. Mais ces deux pics peuvent également être associés à une même réaction électrochimique de réduction de V^{5+} à V^{4+} mais dont l'insertion de lithium au sein d'une même phase cristalline la transforme en deux phases cristallines distinctes. C'est ce qui est observé pour le matériau V_2O_5 cristallisé [99, 116].

Dans leurs recherches sur les poudres cristallisées de $NbVO_5$ [55, 34, 107], Amarilla et al. ont montré que les seules espèces présentes au sein du film après une insertion en 24 h de 2 équivalents de Li^+ sont V^{4+} et Nb^{4+} , aucune trace de V^{3+} n'est détectée. En extrapolant leur conclusion pour les films mésoporeux de $VNbO_5$ étudiés ici, la première hypothèse pour l'origine des deux pics de réduction R1 et R2 serait exclue. R1 et R2 seraient donc associés à une même réaction rédox mais s'accompagnerait de l'insertion de lithium dans deux types de sites différents. Cette possibilité pourrait être reliée à l'existence de deux types de sites différents pour les ions lithium au sein de la structure cristalline de $NbVO_5$; ils sont illustrés au chapitre 3 (figure 3.2). Le pic de réduction R3, pour une vitesse de balayage de 0.5 mV/s, résulterait de la réduction de l'espèce Nb^{5+} en Nb^{4+} .

Toutefois, comme dans le cas des films amorphes de $NbVO_5$, l'étude de l'évolution de l'état d'oxydation du vanadium et du niobium, en cours d'insertion par la technique XPS par exemple, n'a pas été conduite ici, aucune conclusion quant à l'attribution des pics R1 et R2 ne peut être tirée définitivement.

7.4.5 Influence de l'épaisseur du film sur la capacité spécifique

Pour accroître la capacité d'un accumulateur au lithium qui utiliserait des films minces mésoporeux comme matériau d'électrode positive, il est essentiel d'augmenter la quantité de matière active sans pour autant en agrandir la surface géométrique. La solution à ce problème est donc de jouer sur la troisième dimension en synthétisant des films plus épais. Un des paramètres qui permet d'épaissir un film obtenu par *dip-coating* est la vitesse avec laquelle il est retiré de la solution des précurseurs lors de la formation du dépôt. En augmentant la vitesse de retrait dans les limites expérimentales imposées par le *dip-coater* qui peut faire varier cette dernière de 0.5 à 2.5 mm/s, il est possible d'augmenter l'épaisseur d'un film.

Les films minces mésoporeux amorphes de VNbO_5 obtenus dans cette gamme de vitesse de retrait présentent, après recuit à 520°C , des épaisseurs comprises entre 52 et 110 nm. Les voltammogrammes des deux premiers cycles de ces films, dont les caractéristiques sont reprises à la série n°9 du tableau 7.1, sont présentés figure 7.27.

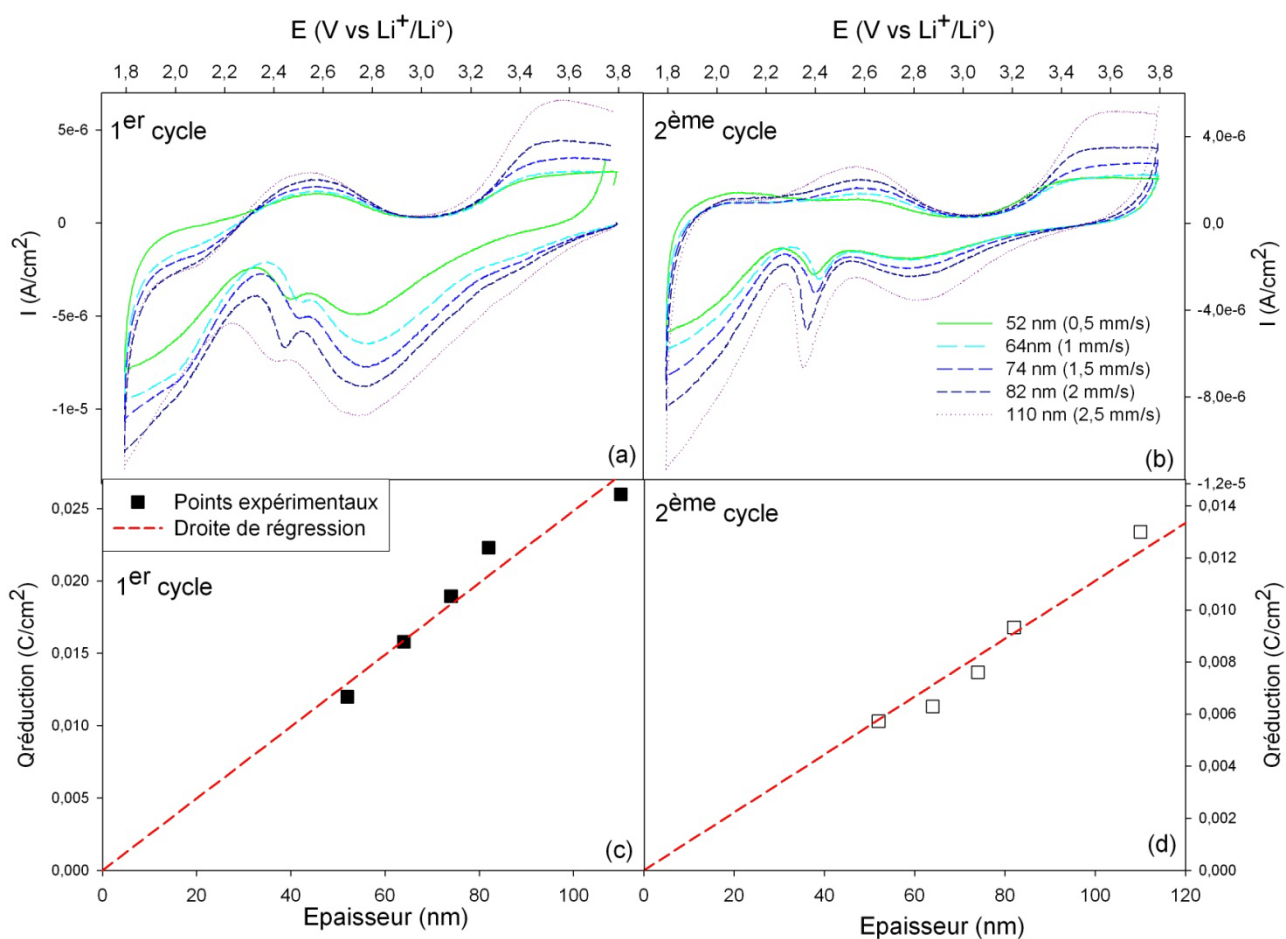


Figure 7.27. Voltammogrammes des 1^{er} et 2^{ème} cycles des films minces mésoporeux amorphes de VNbO₅ à base de PSA de différentes épaisseurs (série n°9 du tableau 7.1)

La quantité d'ions lithium insérés par unité de surface géométrique de l'électrode augmente avec l'épaisseur du film suivant une relation linéaire dans le cas du premier comme du deuxième cycle. Cette relation suggère que l'électrolyte pénètre bien au sein du réseau poreux et peut ainsi interagir avec le film sur toute son épaisseur.

L'épaisseur maximale d'une centaine de nm qu'il est possible d'atteindre en jouant uniquement sur ce paramètre de vitesse de retrait reste très réduite.

Pour augmenter l'épaisseur du film de manière significative, il est donc nécessaire de faire appel au processus de dépôt multicouches décrit au chapitre 6 (Section 6.2.2) Cette technique permet d'accéder à des épaisseurs de films de l'ordre du micron. Les films mésoporeux de VNbO₅ constitués de 2, 4, 6 et 9 couches ont été caractérisés par voltammétrie cyclique (série n°10, tableau 7.1). Les résultats sont présentés figure 7.28.

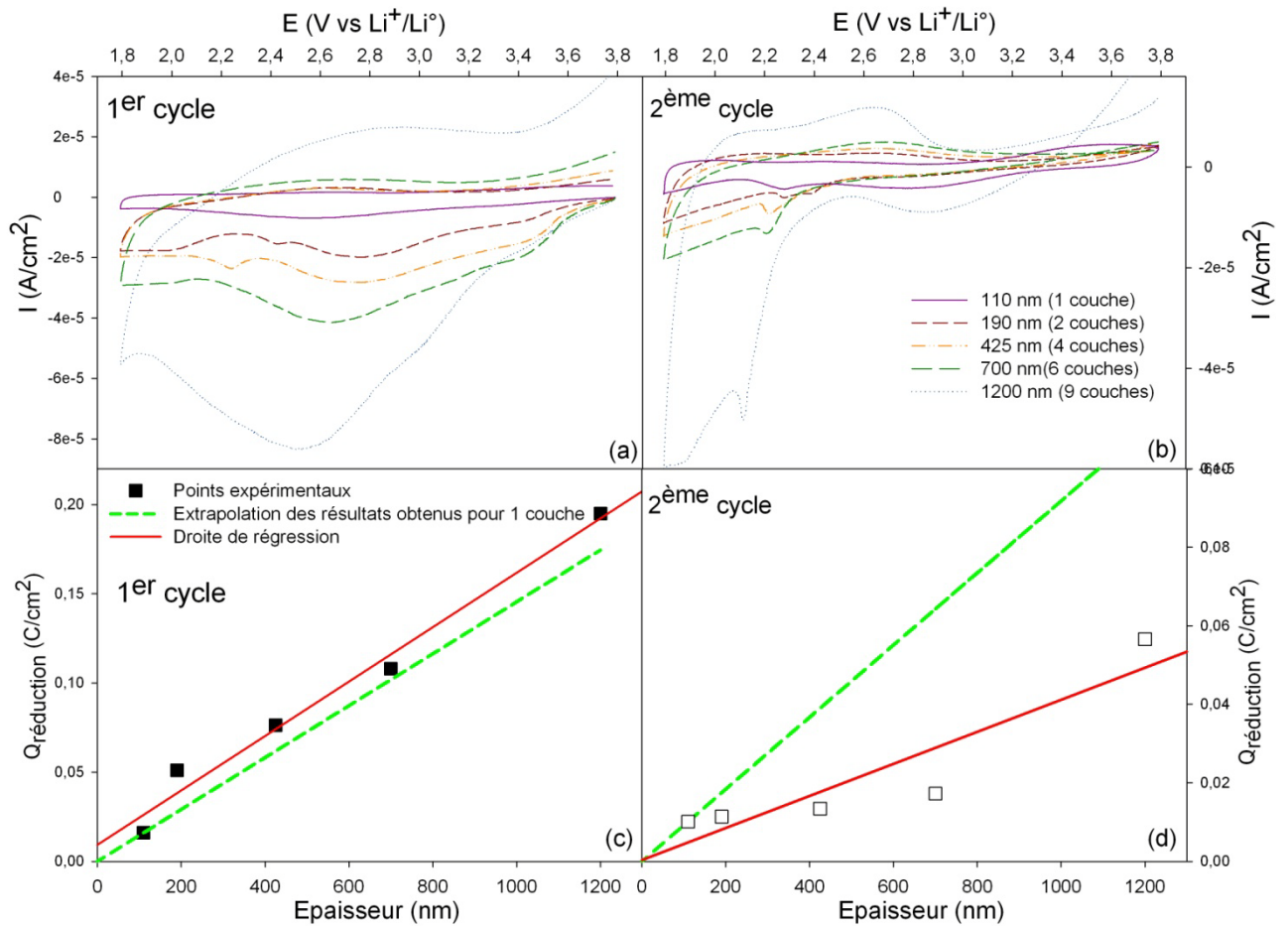


Figure 7.28. Voltammogrammes des 1^{er} et 2^{ème} cycles des films mésoporeux amorphes de VNbO₅ à base de PSA de différentes épaisseurs comportant de 1 à 9 couches (série n°10 du tableau 7.1)

A partir des différents voltammogrammes présentés à la figure 7.28, les quantités d'ions lithium insérés (exprimées en termes de quantités de charge) par unité de surface géométrique de l'électrode sont évaluées. Elles sont portées en graphique en fonction de l'épaisseur des films.

Dans le cas du premier cycle, la quantité de charges par unité de surface augmente quasi linéairement avec l'épaisseur du film, suivant une droite qui est représentée en rouge.

Les quantités de charges insérées au deuxième cycle sont, comme attendu (Cf. point 7.4.3), plus faibles que celles du premier cycle pour chaque épaisseur de film. Elles ont également tendance à augmenter avec l'épaisseur du film suivant la droite continue en rouge sur le graphique.

A cette évolution expérimentale de la quantité d'ions lithium insérés par unité de surface géométrique de l'électrode, est comparée l'évolution théorique de la quantité de charges en fonction de l'épaisseur du film, extrapolée à partir du comportement obtenu pour un film d'une seule couche de 110 nm. Elle est matérialisée pour les premier et deuxième cycles par la droite pointillée verte du graphe.

Pour le premier cycle d'insertion, la droite expérimentale (rouge) suit la droite théorique (verte). Dans le cas du deuxième cycle, la droite expérimentale (rouge) prévoit une quantité de lithium nettement inférieure à la quantité attendue par l'extrapolation du comportement du film à une seule couche et ce, dès que l'épaisseur de film dépasse une épaisseur de 200 nm. La dégradation du comportement au second cycle traduirait donc la plus grande difficulté des films multicouches à accommoder les distorsions imposées par la modification structurale au cours de la première insertion de lithium. L'allure observée des courbes de réduction de deuxième cycle pour les films multicouches se caractérise par un pic R1 de très faible intensité par rapport à R2. Cette allure rappelle sensiblement celle de la courbe de réduction obtenue pour le second cycle d'un film mince mésoporeux de VNbO_5 recuit à 350°C pendant 10 min qui a été évoquée section 7.4.3 (figure 7.25). Cette similitude semble attribuer à un traitement thermique insuffisant la fragilité mécanique importante observée du réseau d'oxyde multicouches. Dans cette étude, la durée du traitement de stabilisation à 350°C a en effet été adaptée grossièrement en fonction du nombre de couches (de 10 à 300 min) contrairement au traitement de 1 min à 520°C qui est identique quelque soit l'épaisseur du film. L'optimisation de cette dernière étape de recuit s'avère donc essentielle en vue de permettre au réseau d'oxyde multicouches de mieux supporter les distorsions importantes imposées par l'insertion de lithium au cours du premier cycle.

Toutefois indépendamment des dégâts causés par la modification structurale, inhérente à la combinaison de la présence de vanadium en site tétraédrique et du traitement thermique inadapté, les résultats obtenus pour le premier cycle sont très encourageants. Ils montrent qu'il est possible d'augmenter l'épaisseur des films au-delà du micron tout en conservant la même capacité spécifique du matériau.

Chapitre 8 : Conclusions et perspectives

8.1 Conclusions

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de l'avènement d'électrodes mésoarchitecturées dans les futurs accumulateurs au lithium à électrodes interpénétrées. Ce type d'électrodes vise à améliorer la puissance du dispositif de stockage énergétique en vue de répondre aux besoins actuels toujours plus grands en cette matière.

L'architecture du matériau d'électrode positive étudiée dans ce travail est celle des films minces mésoporeux. Ces films présentent l'avantage d'offrir à l'électrolyte l'accès à un réseau poreux, ce qui augmente considérablement la surface spécifique du matériau, tandis que l'existence de parois inorganiques très fines (de l'ordre d'une dizaine de nanomètres) permet de réduire significativement la distance de diffusion des ions lithium et des électrons. Cette architecture à trois dimensions présente également l'intérêt, par rapport aux nanoparticules, d'assurer le maintien de la connectivité du réseau d'oxydes quelles que soient les variations volumiques auxquelles le matériau puisse être soumis au cours des cycles d'insertion-désinsertion des ions lithium.

Dans cet ouvrage, les films minces mésoporeux ont été obtenus par la méthode des templates doux appelée *soft-templating*. Au cours de la formation du dépôt par *dip-coating*, cette technique met en jeu l'organisation de micelles hybrides d'agent structurant et de précurseurs inorganiques selon le mécanisme EIMP (*Evaporation Induced Micelles Packing*). Cette façon de faire s'apparente à la méthode plus répandue, connue sous l'acronyme anglais EISA (*Evaporation Induced Self-Assembly*) pour laquelle l'agencement en micelles des molécules de l'agent structurant a lieu lors du dépôt.

Le matériau retenu pour être synthétisé sous forme de films minces mésoporeux, en vue d'utiliser ces derniers comme électrode positive dans un accumulateur au lithium, est un oxyde mixte de vanadium et de niobium. Nous avons choisi cette voie car de nombreuses recherches ont mis en évidence l'intérêt des oxydes de vanadium dans ce genre d'application, étant donné leur capacité spécifique et leur potentiel de travail élevés. La littérature rapporte de nombreuses mises en forme pour VO_x telles que des structures poreuses du type aérogel ou xérogel mais également des nanoparticules dont les plus répandues sont les nanotubes. Cette dernière constate cependant que l'architecture des films minces mésoporeux reste inaccessible à l'oxyde de vanadium par la technique EISA. Cet insuccès est attribué au faible degré de condensation atteint par l'oxyde de vanadium au

moment de l'étape d'élimination de l'agent structurant et à la propension naturelle du vanadium à orienter la structure de manière bidimensionnelle.

De façon à palier aux difficultés amenées par l'espèce vanadium, nous avons fait le choix, dans cette recherche, de substituer une partie du vanadium par du niobium car ce dernier a en l'occurrence tendance à orienter la structure du film dans les trois dimensions de l'espace. D'autant plus qu'il a été montré, dans le cadre d'applications catalytiques, que l'ajout en faible proportion de vanadium au sein d'un réseau mésoporeux d'oxyde de niobium n'en affecte pas la mésostructure.

Notre recherche a rapidement montré qu'une simple substitution partielle de vanadium par du niobium n'était pas suffisante pour contrebalancer les difficultés liées à la présence de vanadium. La voie que nous avons choisie d'explorer a été celle de l'utilisation de templates du type PS-*b*-PEO qui sont thermiquement plus stables que les agents structurants du type *Pluronic* utilisés classiquement dans les synthèses EISA. La caractérisation par diffusion lumineuse des solutions de précurseurs obtenues à partir des agents structurants choisis a permis de montrer que c'était un mécanisme EIMP qui était impliqué dans le processus de synthèse des films hybrides d'oxydes mixtes de Nb-V.

Le passage, par traitement thermique, du film hybride au film mésoporeux constitue une étape clé dans l'obtention d'une architecture poreuse tridimensionnelle stable. C'est précisément cette étape du processus EISA qui est fatale aux films hybrides à base d'oxyde de vanadium. Nous avons étudié le comportement de films hybrides d'oxydes mixtes de teneur variable en niobium obtenus par EIMP soumis à une rampe de température continue et croissante. Pour ce faire, des techniques de caractérisation ponctuelles classiques, telles que la microscopie électronique à balayage ou à transmission et la diffraction de rayons X à incidence rasante, nous ont permis de révéler un parallèle entre l'évolution de l'architecture du film en fonction de la température et celle de sa structure cristalline. Ces résultats ont pu être confortés et affinés par une technique d'analyse *in situ* : la thermo-ellipsométrie développée récemment par D. Grosso du LCMCP.

Dans les conditions de traitement de cette étude, il ressort que pour une teneur en niobium inférieure à 50%, le film hybride peut difficilement être converti en film mince mésoporeux, alors que les films dont la teneur en niobium est supérieure à 70% peuvent être synthétisés sous une forme à la fois mésoporeuse et cristallisée. Le cas particulier de l'échantillon de VNbO₅ qui contient 50% de niobium peut être synthétisé sous une forme mésoporeuse amorphe. L'architecture du réseau inorganique supporte l'étape de calcination de l'agent structurant mais ne résiste pas au mécanisme de frittage diffus des grains une fois ceux-ci cristallisés. Cependant, nous avons montré que pour des tailles de parois inorganiques importantes (de l'ordre de 50 nm), qui peuvent être obtenues en sélectionnant

un agent structurant dont les unités PS et PEO ont des tailles adaptées, il était possible, en ajustant soigneusement le traitement thermique, d'obtenir des films mésoporeux de VNbO₅ partiellement cristallisés car des murs épais peuvent accueillir des tailles de cristallites plus grandes.

L'étude thermo-ellipsométrique a également permis d'avancer une hypothèse supplémentaire quant à l'origine de l'instabilité au cours du traitement thermique des échantillons riches en vanadium. En effet nous avons constaté, qu'en présence de vanadium, l'agent structurant PS-*b*-PEO est éliminé à des températures d'autant plus faibles que la teneur en vanadium augmente. Le vanadium aurait tendance à diminuer la température de calcination de l'agent structurant, ce qui signifie que le réseau inorganique n'est pas encore suffisamment condensé et donc pas assez résistant au moment du départ prématuré du template. L'activité catalytique du vanadium dans la réaction de dégradation de l'agent structurant a également pu être mise en évidence au cours de l'analyse XPS. Elle serait associée au pouvoir catalyseur oxydant du vanadium. Cette observation conforte donc l'opinion selon laquelle il est nécessaire de sélectionner un agent structurant initialement stable thermiquement.

L'efficacité de l'agent structurant PS-*b*-PEO, dit stable thermiquement, dans la synthèse de films mésoporeux d'oxydes mixtes, en particulier celui de VNbO₅, réside dans sa dégradation en deux temps, constatée par les trois analyses d'ATR-IR, d'XPS et de thermo-ellipsométrie. La partie PEO est éliminée à plus faible température (autour de 200°C) que la partie PS (autour de 400°C). Cela signifie que le film mésoporeux peut être synthétisé à une température intermédiaire pour laquelle le réseau inorganique peut se renforcer par condensation autour d'une architecture de template de polystyrène non encore dégradée.

Fort de ces résultats, notre travail s'est concentré sur les films minces mésoporeux amorphes de VNbO₅ pour lesquels nous proposons un traitement thermique. Il se décompose en trois étapes, la stabilisation (à 200°C pendant 10 min), la calcination (à 350°C pendant 10 min) et le recuit (à 520°C pendant 1 min). L'architecture poreuse qui résulte de ce mode opératoire a pu être révélée et examinée par ellipsométrie porosimétrie environnementale et par microscopie électronique à transmission classique combinée à l'option tomographique. Le croisement des résultats issus de ces technologies a conduit à l'identification et à la visualisation d'un réseau poreux qui se présente sous la forme de canaux d'environ 15 nm de diamètre, de géométrie cylindrique et qui sont organisés de façon vermiculaire, perpendiculairement au substrat et connectés entre eux par des ponts. Le pourcentage poreux atteint par une telle structure est d'environ 25 à 30 %. Notre étude a également mis au point la synthèse de films multicouches dont l'épaisseur peut atteindre 1.2 µm tandis que le pourcentage poreux est réduit à 17 %.

Chapitre 8 : Conclusions et perspectives

La caractérisation des films par EEP, obtenus après les deux dernières étapes du traitement thermique décrit plus haut, a permis d'illustrer une réorganisation du réseau inorganique d'oxyde autour de la structure poreuse de 350 à 520°C. Ce réarrangement est le résultat du frittage visqueux du réseau d'oxyde amorphe. Les analyses structurales de type ATR-IR et XPS confirment cet état de choses.

La connaissance de la proportion V^{4+}/V^{5+} dans les films minces de $VNbO_5$ revêt une importance majeure, tant du point de vue des nanomatériaux à base d'oxydes de vanadium dont la synthèse exigerait une quantité minimale indispensable de V^{4+} , que du point de vue électrochimique pour lequel, au contraire, la présence de V^{4+} réduirait la capacité spécifique du matériau d'électrode positive. C'est pourquoi cette proportion a fait l'objet d'investigations particulières par XPS et EPR à l'issue de chaque étape du traitement thermique. Les résultats montrent que la présence de niobium en quantité stœchiométrique est favorable à l'obtention d'une faible proportion de V^{4+} alors qu'un réseau poreux est effectivement obtenu.

L'étude par voltammétrie cyclique du comportement électrochimique des films de $VNbO_5$ a permis d'appréhender la nature et la cinétique des réactions électrochimiques entrant en jeu au cours de l'insertion-désinsertion des ions lithium. Mais elle a surtout mis en lumière la supériorité manifeste des films mésoporeux comparés aux films denses correspondants par différentes caractéristiques, à savoir, leur capacité à insérer plus de lithium au cours des cycles insertion-désinsertion mais également leur capacité à mieux s'accommoder à la distorsion structurale induite lors de l'insertion initiale d'ions lithium au cours du premier cycle, c'est-à-dire à mieux préserver la structure du réseau inorganique.

Cette recherche a également permis de montrer la faisabilité de l'utilisation de films minces multicouches comme électrode positive dans des accumulateurs 3D.

8.2 Perspectives

Dans un tout autre domaine, une perspective d'utilisation immédiate des films mésoporeux d'oxydes mixtes de vanadium et de niobium $VNbO_5$ serait de tester leurs propriétés catalytiques dans des réactions telles que la déshydrogénation oxydative des alcanes ce qui s'avère prometteur.

Dans le domaine des accumulateurs au lithium, la perspective essentielle de ce travail, qui se poursuit au sein de notre laboratoire, serait de parvenir à synthétiser des films minces mésoporeux d'oxydes mixtes dont le contenu en niobium serait ajuster afin de limiter le nombre de vanadium en site tétraédrique (car ces derniers sont à l'origine de la perte importante de capacité à haute vitesse de balayage du premier au deuxième cycle), de

permettre au réseau inorganique de s'orienter dans les trois dimensions, d'accéder à un degré de condensation élevé même à basse température et de réduire la quantité de V^{4+} . La piste actuellement suivie est de considérer d'autres agents structurants encore plus stables thermiquement que le PS-*b*-PEO ou qui seraient moins sensibles à l'activation de leur dégradation par le pouvoir oxydant de V^{5+} .

Il serait intéressant d'optimiser la synthèse de films mésoporeux sur substrats d'acier ou de nickel recouvert d'or, dont les deux faces sont conductrices, en vue de les intégrer dans des cellules électrochimiques du type pile bouton. Des expériences de charge-décharge réalisées sur ces cellules permettraient alors d'étudier l'évolution de leur capacité spécifique au bout de quelques centaines de cycles pour des vitesses de décharge de plus en plus hautes afin de rendre compte des performances du matériau d'électrode en termes de puissance.

L'étape suivante serait la conception d'un accumulateur 3D, tel que présenté sur la figure 1.6.

Chapitre 9 : Appendices

9.1 Appendice A - Caractérisation par diffraction de rayons X de poudres d'oxydes mixtes de V - Nb.

Afin de prévoir les phases cristallographiques susceptibles d'apparaître lors du traitement thermique des films minces de différentes compositions $V_{2-2x}Nb_{2x}O_5$ (où x varie de 0 à 0.9), nous avons réalisé une étude préliminaire sur des poudres de même composition, de façon à disposer d'un plus grand volume d'échantillons afin de détecter plus facilement la présence de phases minoritaires.

Ces poudres ont été obtenues en utilisant les mêmes solutions de précurseurs que pour les films minces (Cf. chapitre 4, figure 4.3) mais le surfactant PS-*b*-PEO a été remplacé par du F127 (copolymère tribloc EO_{100} - PO_{65} - EO_{100}). Le mode opératoire peut se résumer comme suit : un volume de 5 ml de solution est placé dans un cristalliseur de 20 cm de diamètre. Ce dernier est ensuite passé à l'étuve à 120°C pendant 2 h afin d'assurer l'élimination de l'éthanol, du HCl et de l'eau, ce qui tend à induire la condensation des espèces inorganiques. Après calcination à 350°C pendant 20 min, la poudre est récupérée et traitée pendant 1 h à 500°C ($x \leq 0.5$) ou pendant 20 h à 600°C ($x > 0.5$) afin d'induire la cristallisation de chaque échantillon. Tous les traitements thermiques sont réalisés sous air. Les diffractogrammes de rayons X des poudres de composition $V_{2-2x}Nb_{2x}O_5$ ($0 \leq x < 1$) sont présentés sur la figure 9.1.

Pour les poudres de $V_{2-2x}Nb_{2x}O_5$ correspondant à $x = 0, 0.7, 0.9$, une seule phase cristalline est observée, V_2O_5 pour $x = 0$, $Nb_{18}V_4O_{55}$ pour $x = 0.7$ et $T-Nb_9VO_{25}$ pour $x = 0.9$. Pour $x = 0.5$, la phase cristalline $NbVO_5$ est majoritairement obtenue mais elle s'accompagne toutefois d'une faible quantité de V_2O_5 . Pour $x = 0.3$, deux phases cristallines coexistent, V_2O_5 et $NbVO_5$. Ces résultats peuvent être comparés avec les prédictions du diagramme de phase Nb-V-O qui est schématisé figure 9.2 et qui résume la figure 3.1. Les phases cristallines présentes sur ce diagramme sont décrites au chapitre 3 (section 3.2).

Chapitre 9 : Appendices

La majeure partie des résultats concorde assez bien avec les prédictions du diagramme. Cependant, le diffractogramme obtenu pour la composition $x = 0.7$ ne reflète pas exactement ce que prévoit le diagramme de phases, à savoir un mélange de $Nb_{18}V_4O_{55}$ et de $NbVO_5$, car pour cet échantillon, seule la première phase cristalline est détectée en diffraction des rayons X. L'excès de vanadium serait donc présent sous forme amorphe au sein du matériau. Pour $x = 0.9$, après un traitement thermique prolongé (20 h à 600°C) seul un début de cristallisation de la phase « haute température » T- Nb_9VO_{25} est observé et non la phase métastable correspondante.

Pour la composition $x = 0.5$, une impureté de V_2O_5 est détectée, toutefois le diffractogramme montre surtout que la phase $NbVO_5$ peut être synthétisée avec un degré de pureté relativement élevé à partir de la solution de précurseurs décrite au chapitre 4. Il est important de souligner ce résultat puisque les tentatives abouties de synthèse de la phase de $NbVO_5$ pur rapportées dans la littérature sont peu nombreuses (Cf. chapitre 3, point 3.2.2).

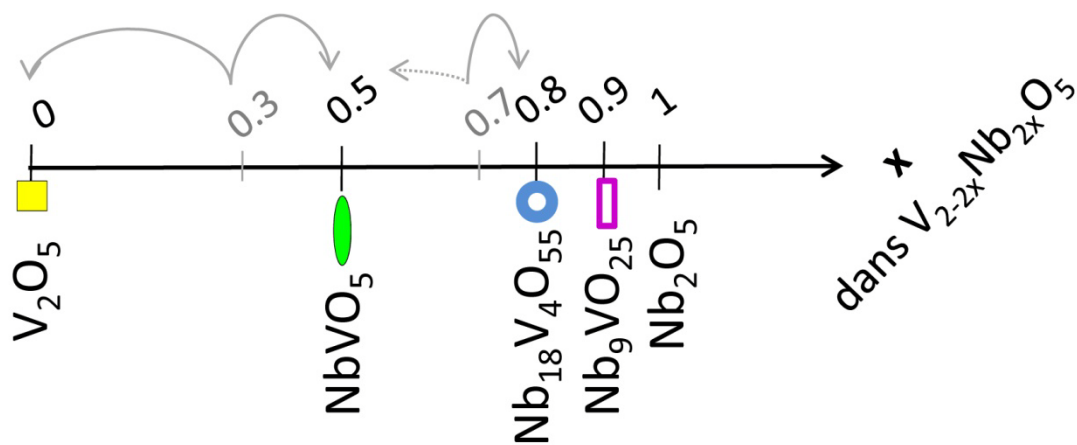


Fig. 9.2. Schéma simplifié du diagramme de phase Nb-V-O
(Cf. figure 3.1) [34, 63, 64, 66].

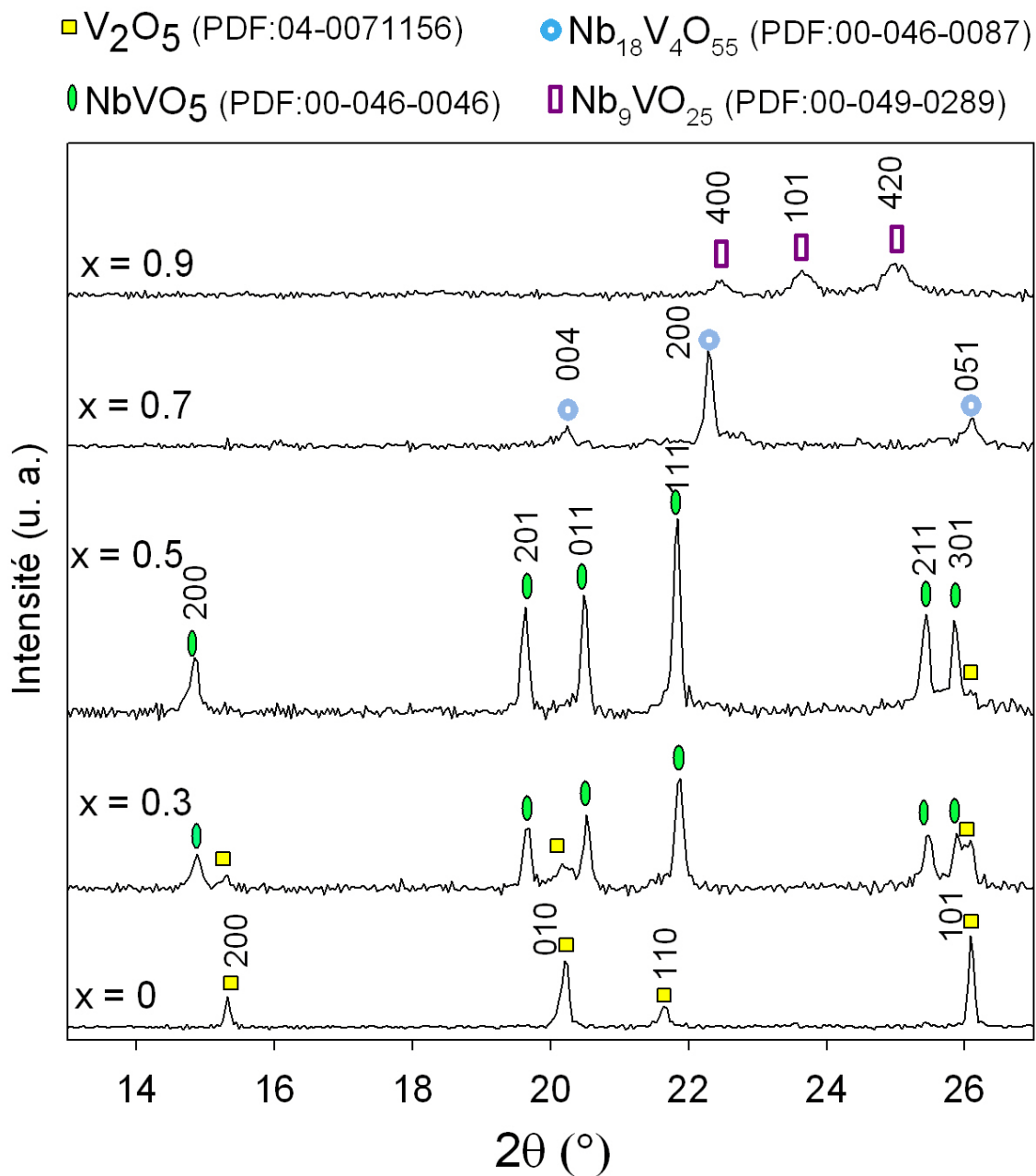


Figure 9.1. Diffractogrammes de rayons X des poudres cristallisées de $V_{2-2x}Nb_{2x}O_5$ avec $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7$ et 0.9 .

9.2 Appendice B - Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire de poudres de VNbO₅

Cette recherche étudie principalement le comportement électrochimique des films minces mésoporeux amorphes de VNbO₅ préparés à base de PSA et recuit à 520°C. L'interprétation des mesures de voltammétrie cyclique, présentée au point 7.4.3, demande de pouvoir identifier la coordination du vanadium au sein du film amorphe. L'accès à cette information exige de recourir à des techniques d'analyse sensibles à l'organisation à courte distance du réseau d'oxyde, telle que la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Cette technique peut caractériser l'environnement du vanadium car ce noyau possède un isotope, le ⁵¹V, de spin nucléaire demi-entier dont l'abondance naturelle est de 99.76 %. Il possède un spin de 7/2 et un faible moment quadripolaire électrique (0.05 barn) [119].

La quantité de matériau disponible à partir de films minces est toutefois insuffisante pour cette caractérisation. Afin d'obtenir une quantité plus importante de matière, tout en se rapprochant des conditions de synthèse par *dip-coating*, un film plus épais a été synthétisé. Ce film a été obtenu en pulvérisant sur un substrat carré de silicium (de 10 x 10 cm²) environ 5 ml de la solution de précurseurs de VNbO₅ à base de PSA (Cf. figure 4.3). Le film a été stabilisé à 200°C à 4 reprises en cours de synthèse. Une fois le dépôt terminé il a été traité à 350°C pendant 30 min avant d'être recuit 10 min à 520°C. Les durées des traitements thermiques ont dû être adaptées au fait que le film était plus épais. La poudre a été récupérée en grattant la surface du substrat et son caractère amorphe a été vérifié par diffraction des rayons X. La quantité de poudre récupérée n'étant toujours pas suffisante pour remplir le rotor du dispositif expérimental destiné aux analyses en mode statique, un complément de poudre de silice y a été mélangé. Les résultats de RMN du ⁵¹V enregistrés pour cette poudre ont été comparés à ceux obtenus pour la poudre de VNbO₅ parfaitement cristallisée obtenue par évaporation lente de la solution de précurseurs et dont la méthode de synthèse est présentée à l'appendice A. Dans la suite de cette section, les poudres seront dénommées *pulvérisée-amorphe* pour la première et *évaporée-cristallisée* pour la poudre cristallisée de l'appendice A.

En général, le spectre RMN du solide d'un échantillon polycristallin d'un noyau quadripolaire est dominé par trois types d'interactions principales qui vont influencer la position des pics et la largeur des bandes [119, 120, 121] : l'interaction d'écrantage magnétique, l'interaction quadripolaire du noyau avec le gradient de champ électrique et l'interaction dipolaire avec les moments magnétiques des autres noyaux.

- ***L'interaction d'écrantage magnétique***

L'interaction d'écrantage magnétique influence la position des bandes (« déplacement chimique ») et les rend asymétriques.

Elle est généralement décrite par trois paramètres : le déplacement chimique isotrope (δ_{iso}), l'anisotropie de déplacement chimique (δ_σ , notée également CSA) et le paramètre d'asymétrie de l'anisotropie de déplacement chimique (η_σ). L'expression de ces paramètres en fonction des composantes principales du tenseur d'anisotropie de déplacement chimique (δ_{ii}) est donnée par les équations 9. 1-2-3.

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{XX} + \delta_{YY} + \delta_{ZZ}) \quad \text{(Equation 9.1)}$$

$$\delta_\sigma = \delta_{ZZ} - \delta_{iso} \quad \text{(Equation 9.2)}$$

$$\eta_\sigma = \frac{\delta_{YY} - \delta_{XX}}{\delta_{ZZ} - \delta_{iso}} \quad \text{(Equation 9.3)}$$

- ***L'interaction quadripolaire du noyau avec le gradient de champ électrique.***

L'interaction quadripolaire fait apparaître des bandes satellites et contribue au déplacement de la bande centrale.

Les paramètres relatifs aux interactions quadripolaires sont la constante de couplage quadripolaire (C_Q) et le paramètre d'asymétrie du noyau quadripolaire (η_Q), qui sont définis par les équations 9.4 et 9.5, où V_{ii} (avec $i = X, Y$ ou Z) sont les composantes principales du tenseur de gradient de champ électrique.

$$C_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{h},$$

Q est le moment quadruolaire du noyau (Equation 9.4)

$$\eta_Q = \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}} \quad \text{(Equation 9.5)}$$

• *L'interaction dipolaire avec les moments magnétiques des autres noyaux.*

L'interaction dipolaire tend à élargir les bandes.

L'interaction dipolaire avec les moments magnétiques des autres noyaux peut se révéler particulièrement importante dans le cas d'échantillons à base de vanadium lorsque du V^{4+} , qui est paramagnétique, est présent au sein de l'échantillon.

En pratique, c'est la relation entre ces trois interactions qui va définir l'allure réelle du spectre dont l'analyse permettra d'identifier le type de coordination du vanadium.

Il existe différents types de sites pour le vanadium comme illustré figure 9.3 [119, 121] : $VO_4 T_d$ (tétraédrique), $VO_4 P_d$ (pyramidal trigonal), VO_5 , VO_{5+1} (type V_2O_5) et VO_6

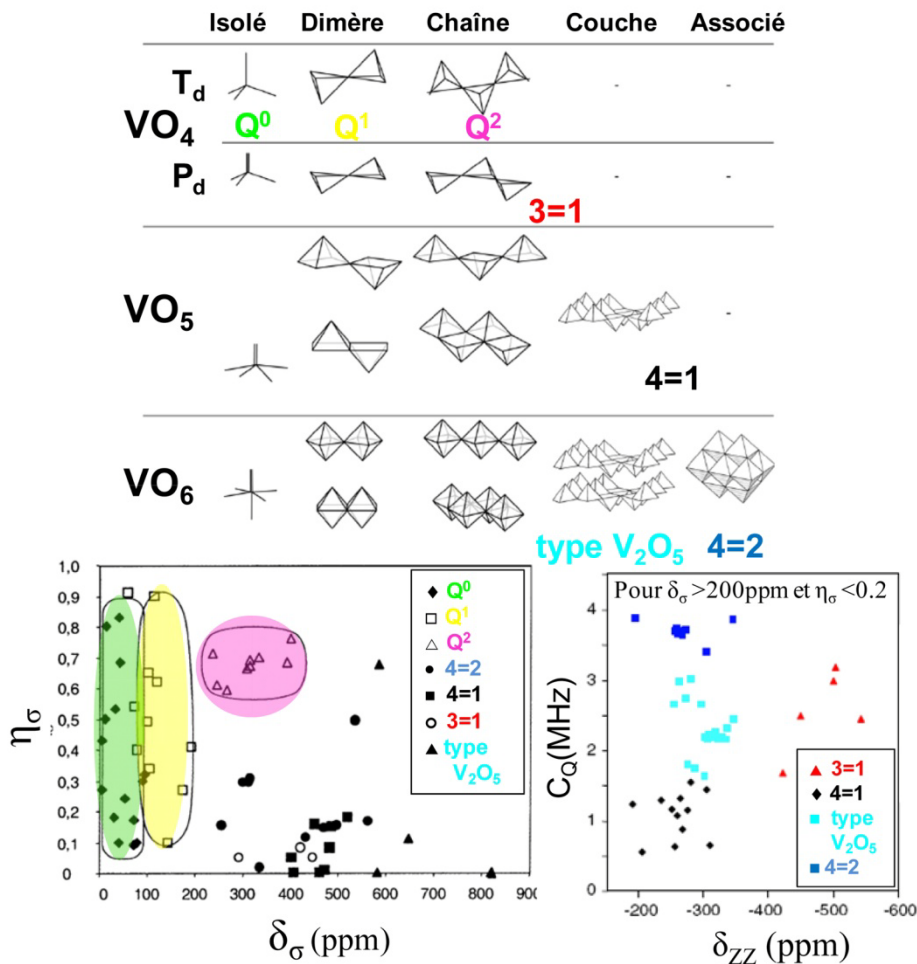


Figure 9.3. Types d'environnements du noyau vanadium et leurs caractéristiques en RMN du ^{51}V [122, 121, 119, 123, 124].

Ces polyèdres peuvent être soit isolés (Q^0), soit connectés aux autres pour former des dimères (Q^1) ou des chaînes (Q^2). Chacun de ces environnements est caractérisé par des paramètres d'anisotropie de déplacement chimique (δ_σ), d'asymétrie d'anisotropie de déplacement chimique (η_σ) et de constante quadripolaire (C_Q) caractéristiques. Les domaines où les différentes coordinations existent sont illustrés à la figure 9.3. L'accès aux paramètres, δ_{iso} , δ_σ , η_σ , C_Q , η_Q permet donc d'identifier le type de polyèdres de coordination des noyaux vanadium ainsi que leur connectivité.

Dans le cas particulier du vanadium, les interactions quadripolaires et l'anisotropie de déplacement chimique dominent les autres types d'interactions [120, 125]. Pour obtenir les paramètres relatifs et à l'anisotropie de déplacement chimique (δ_σ , η_σ) d'une part et à la constante quadripolaire (C_Q , η_Q) d'autre part, il est courant de recourir à une approximation [120, 125]. Cette hypothèse simplificatrice mentionne qu'en mode statique, l'allure de la bande centrale serait principalement gouvernée par le tenseur d'anisotropie de déplacement chimique. Tandis qu'en mode MAS (*Magic Angle Spinning*), la rotation de l'échantillon à l'angle magique permet de moyenniser les interactions dipolaires, l'écrantage magnétique ainsi que les interactions quadripolaires de 1^{er} ordre de telle sorte que l'élargissement de la bande principale serait essentiellement dû aux interactions quadripolaires de second ordre [120, 125].

Ainsi les simulations des spectres expérimentaux de RMN du ^{51}V enregistrés en mode statique et en mode rotation MAS permettent, en première approche, d'évaluer outre le déplacement chimique isotrope, les paramètres (δ_σ , η_σ) et (C_Q , η_Q), respectivement.

Dans cette étude, les spectres de RMN du ^{51}V ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre *Bruker Avance DSX 400WB*, avec les paramètres suivants : un champ magnétique B_0 de 9.04 T, une durée d'impulsion de 0.8 μs et un temps mort de 0.2 s. Les spectres ont été enregistrés en mode statique et MAS pour une vitesse de rotation du rotor de 20 kHz. La référence de vanadium utilisée est du Na_3VO_4 . La simulation des spectres a été réalisée à l'aide du programme *Dmfit* qui a été développé par le groupe CemHTI de l'Université d'Orléans¹³.

¹³ Ce programme est disponible librement à l'adresse : <http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/dmfit/>.

La figure 9.4 illustre les spectres obtenus en mode statique des poudres évaporées-cristallisées et pulvérisées-amorphes avec ou sans poudre de silice ajoutée ainsi que leurs simulations. Les grandeurs δ_{iso} , δ_{σ} et η_{σ} issues de ces simulations, réalisées à l'aide de l'option « *CSA stat* » du programme *Dmfit*, sont reportées dans le tableau 9.1.

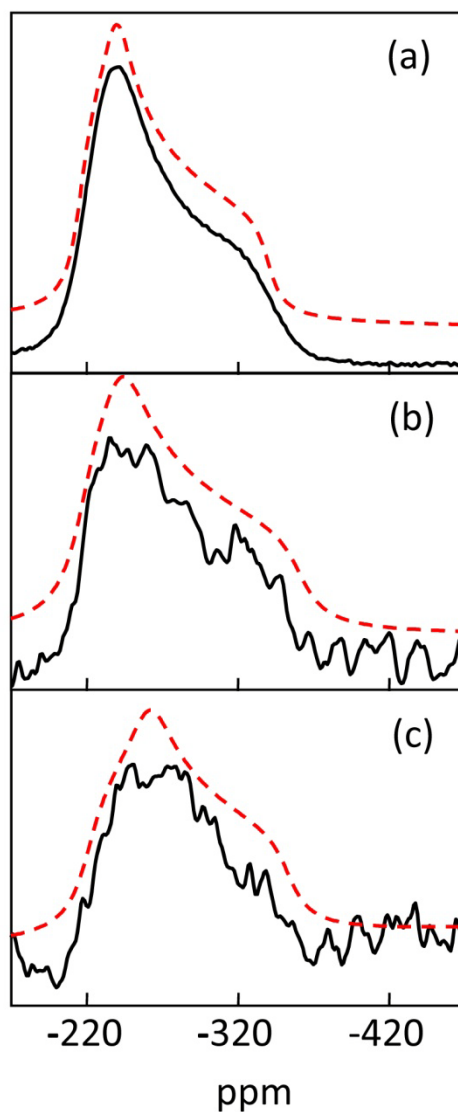


Figure 9.4. Spectres RMN du ^{51}V en mode STATIQUE (trait plein) et leur simulation (trait discontinu) pour
(a) la poudre de VNbO_5 évaporée-cristallisée
(b) la poudre de NbVO_5 évaporée-cristallisée mélangée à de la silice ; et
(c) la poudre de VNbO_5 pulvérisée-amorphe mélangée à de la silice.
Référence Na_3VO_4 .

Tableau. 9.1. Résultats des simulations (option « CSA stat » de Dmfit) des spectres RMN statique du ^{51}V

Echantillon de VNbO_5	RMN statique du ^{51}V			
	δ_{iso} (ppm) réf. Na_3VO_4	δ_{iso} (ppm) réf. VOCl_3 ¹⁴	δ_{σ} (ppm)	η_{σ}
Evaporé - Cristallisé	-263	-808	83	0.37
Evaporé - Cristallisé + silice	-268	-813	86	0.38
Pulvérisé - Amorphe + silice	-275	-820	77	0.60

¹⁴ Pour pouvoir être comparés aux données de la littérature, les résultats sont également reportés par rapport à la référence courante de VOCl_3 , sachant que $\delta(\text{Na}_3\text{VO}_4) = -545$ ppm par rapport à VOCl_3 [123]

La figure 9.5 illustre les spectres enregistrés en mode MAS des poudres évaporées-cristallisées et pulvérisées-amorphes ainsi que leurs simulations respectives réalisées à l'aide de l'option « *Q mas 1/2* » du programme *Dmfit*. Les grandeurs quadripolaires C_Q et η_Q issues de ces simulations sont reportées dans le tableau 9.2.

Le tableau 9.3 résume les données RMN du ^{51}V de la littérature [121, 66, 126] concernant le composé VNbO_5 .

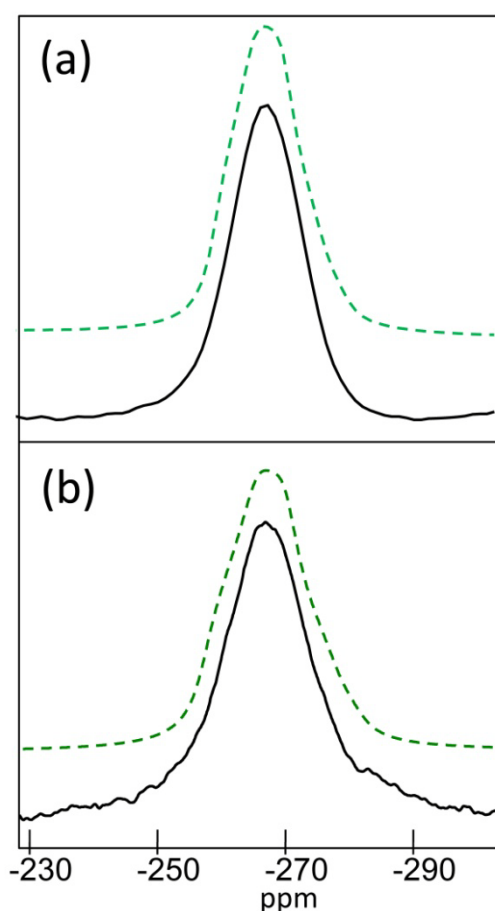


Figure 9.5. Spectres RMN du ^{51}V en mode MAS (20 kHz) (trait plein) et leur simulation (trait discontinu) pour : (a) la poudre de VNbO_5 évaporée-cristallisée
(b) la poudre de VNbO_5 pulvérisée-amorphe. Référence Na_3VO_4 .

Tableau. 9.2. Résultats des simulations (option « Qmas1/2 » de Dmfit) des spectres RMN MAS du ^{51}V

Echantillon	RMN MAS du ^{51}V			
	δ_{iso} (ppm) réf. Na_3VO_4	δ_{iso} (ppm) réf. VOCl_3	C_Q (MHz)	η_Q
Evaporé - Cristallisé	-259	-804	5.7	0.58
Pulvérisé - Amorphe	-256	-801	6.6	0.64

Tableau 9.3. Données RMN de la littérature pour NbVO_5

Données de la littérature	Référence	Type de V	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	δ_σ (ppm)	η_σ
NbVO₅ cristallisé [121, 66, 126]	VOCl_3	$\text{VO}_4(\text{Q}^0)$	-791.4	1.2	0.39	70	0.17

Les valeurs des déplacements chimiques isotropes des poudres de VNbO_5 évaporées-cristallisées et pulvérisées-amorphes sont très proches quel que soit le spectre considéré (statique ou MAS). Ce déplacement autour de -800 ppm par rapport à VOCl_3 correspond bien à celui tiré de la littérature pour le composé cristallisé de NbVO_5 pour lequel le vanadium se trouve en coordination tétraédrique. Les résultats obtenus à partir du spectre statique pour l'anisotropie de déplacement chimique, de 76 à 83 ppm, concordent relativement bien avec la littérature qui prévoit 70 ppm pour ce paramètre. Si on se réfère au graphe de gauche de la figure 9.3, cette valeur d'anisotropie de déplacement chimique correspond à un tétraèdre de VO_4 isolé, conformément à ce qui est observé dans la structure cristalline de NbVO_5 présentée au chapitre 3 (figure 3.2). L'analyse de ces deux paramètres tend donc à montrer que même dans le composé amorphe recuit à 520°C , le vanadium occupe des sites tétraédriques qui sont isolés les uns des autres par les polyèdres de coordination du niobium NbO_6 [126].

L'examen des autres paramètres tels que la constante quadripolaire et les deux paramètres d'asymétrie, d'anisotropie de déplacement chimique et du noyau quadripolaire, révèle des valeurs plus élevées pour les échantillons de VNbO_5 étudiés par rapport à ceux

rapportés dans la littérature. De plus, ces valeurs sont d'autant plus grandes que l'échantillon est amorphe, ce qui pourrait être lié à une distribution d'environnements.

Par ailleurs, les poudres étudiées ici pourraient contenir une proportion de V^{4+} plus élevée, par rapport à la proportion rapportée dans la littérature. Cette proportion serait d'autant plus grande que l'échantillon est amorphe. La caractérisation en EPR de la poudre évaporée-cristallisée a en effet révélé la présence de vanadium dans un état d'oxydation +4 (chapitre 6, section 6.3.2). De plus, l'étude XPS mentionnée au chapitre 6 (Section 6.3.3) tend à montrer qu'un composé amorphe a tendance à présenter une quantité plus grande de V^{4+} . Cette hypothèse est d'autant plus plausible que les poudres sont obtenues ici à partir d'une solution de précurseurs de VCl_4 .

En conclusion, au sein des films minces mésoporeux amorphes, on peut donc s'attendre à obtenir du V^{5+} en site tétraédrique qui se rapproche de celui observé pour un échantillon cristallisé de $NbVO_5$.

Chapitre 10 : Acronymes et références

10.1 Liste des acronymes

Acronym(e)	Nom Complet (Complete Name)
AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopie de force atomique)
ATR-IR	Attenuated Total Reflectance Infrared
CSA	Co-operative Self Assembly
DLS	Dynamic Light Scattering (Diffusion lumineuse dynamique)
EEP	Environmental Ellipsometric Porosimetry (Ellipsométrie porosimétrie environnementale)
EIMP	Evaporation Induced Micelles Packing
EISA	Evaporation Induced Self-Assembly
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction (Diffraction de rayons X à incidence rasante)
HR	Humidité Relative
HSP	Hard Sphere Packing
LCMCP	Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris
LCT	Liquid-Crystal Templating
Li-SPE	Li-Solid Polymer Electrolyte
MAS	Magic Angle Spinning (Rotation à l'Angle Magique)
NBB	NanoBuildingBlocks
OCV	Open Circuit Voltage (Potentiel à circuit ouvert)
POMMs	Periodically Organized Mesoporous Materials
POMTFs	Periodically Organized Mesoporous Thin Films
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
SEI	Solid Electrolyte Interface (Interface électrolyte solide)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopie électronique à balayage)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopie électronique à transmission)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie de photoélectrons)

10.2 Références

- [1] Baxer J., Bian Z., Chen G., Danielson D., Dresselhaus M. S., Fedorov A. G., Fisher T. S., Jones C. W., Maginn E., Kortshagen U., Manthiram A., Nozik A., Rolison D. R., Sands T., Shi L., Sholl D., Wu Y., *Energy and Environmental Science*, 2009, 2, 559-588.
- [2] Rolison D.R., Long J. W., Lytle J.C., Fischer A.E., Rhodes C.P., McEvoye T.M., Bourg M. E., Lubers A. M., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 226-252.
- [3] Ji X., Lee K. T., Nazar L.F., *Nature Materials*, 2009, 8, 500-506.
- [4] Patil A., Patil V., Shin D.W., Choi J.-W., Paik D.-S., Yoon S.-J., *Materials Research Bulletin*, 2008, 43, 1913-1942.
- [5] Linden D., Reddy T.B., *Handbook of batteries 3rd Edition*, McGraw-Hill, 2002.
- [6] Morcrette M., Larcher D., Tarascon J.M., Edström K., Vaughey J.T., Thackeray M.M., *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 5339-5345.
- [7] Olivetti E.A., Avery K.C., Taniguchi I., Sadoway D. R., Mayes A.M., *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(7), A488-A493.
- [8] Pahdi A.K., Najundaswamy K.S., Goodenough J.B., *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144, 1188.
- [9] Shukla A. K., Kumar T.P., *Current Science*, 2008, 94(3), 314-331.
- [10] Li Z., Zhang D., Yang F., *J. Mater. Sci.*, 2009, 44, 2435-2443.
- [11] Olivetti E.A., Kim J.H., Sadoway D. R., Asatekin A., Mayes A.M., *Chem. Mater.*, 2006, 18, 2828-2883.
- [12] Sides C.R., Martin C.R., *Advanced Materials*, 2005, 17(1), 75-128.
- [13] Xie Y., Wu C., *Dalton Transactions*, 2007, 5235-5240.
- [14] Armand M., Tarascon J.-M., *Nature*, 2008, 451, 652-657.
- [15] Bruce P.G., Scrosati B., Tarascon J.-M., *Angewandte Chemie*, 2008, 47, 2930-2946.
- [16] Huguenin F., Torresi R.M., Buttry D.A., Pereira da Silva J.E., Cordoba de Torresi S.I., *Electrochimica Acta*, 2001, 46, 3555-3562.
- [17] Wang Y., Takahashi K., Lee K., Guozhong C., *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16, 1133-1144.
- [18] Cheng F., Tao Z., Liang J., Chen J., *Chemistry of Materials*, 2008, 20, 667-681.
- [19] Li Z.F., Ruckenstein E., *Langmuir*, 2002, 18, 6956-6961.
- [20] Malta M., Louarn G., Errien N., Torresi R.M., *Journal of Power Sources*, 2006, 156, 533-540.
- [21] Doble A., Ngala K., Yang S., Zavalij P.Y., Whittingham M. S., *Chem. Mater.*, 2001, 13, 4382-4386.
- [22] Wang Y., Takahashi K., Shang H., Cao G., *The Journal of Physical Chemistry B Letters*, 2005, 109, 3085-3088.
- [23] Nordlinder S., Nyholm L., Gustafsson T., Edström K., *Chem. Mater.*, 2006, 18, 495-503.
- [24] Dong W., Sakamoto J.S., Dunn B., *Science and Technology of Advanced Materials*, 2003, 4, 3-11.
- [25] Bruce P.G., *Solid State Ionics*, 2008, 179, 752-760.
- [26] Luo J.-Y., Wang Y.-G., Xiong H.-M., Xia Y.-Y., *Chem. Mater.* 2007, 19, 4791-4795.
- [27] Luo J.-Y., Zhang J.-J., Xia Y.-Y., *Chem. Mater.*, 2006, 18, 5618-5623.
- [28] Shi Z.C., Attia A., Ye W.L., Wang Q., Li Y.X., Yang Y., *Electrochimica Acta*, 2008, 53, 2665-2673.
- [29] Sallard S., Brezesinski T., Smarsly B. M., *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 7200-7206.
- [30] Sanchez C., Boissière C., Grosso D., Laberty C., Nicole L., *Chem. Mater.*, 2008, 20, 682-737.
- [31] Crepaldi E. L., Soler-Illia G.J. de A.A., Grosso D., Cagnol F., Ribot F., Sanchez C. J. *Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 9770-9786.
- [32] Reiman K.H., Brace K.M., Gordon-Smith T.J., Nandhakumar I., Attard G.S., Owen J.R., *Electrochemistry Communications*, 2006, 8, 517-522.

- [33] Crepaldi E. L., Grosso D., Soler-Illia G. J. de A. A., Albouy P.-A., Amenitsch H., Sanchez C., *Chem. Mater.*, 2002, 14, 3316-3325.
- [34] Amarilla J. M., Casal B., Ruiz-Hitzky E., *Journal of Materials Chemistry*, 1996, 6(6), 1005-1011.
- [35] Chen W., Kaneko Y., Kinomura N., *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, 32, 515-518.
- [36] Brezesinski T., Groenewolt M., Pinna N., Amenitsch H., Antonietti M., Smarsly B.M, *Advanced Materials*, 2006, 18, 1827-1831.
- [37] Yang P., Zhao D., Margolese D.I., Chmelka B.F., Stucky G.D., *Chemistry of Materials*, 1999, 11, 2813-2826.
- [38] Su B.-L., Léonard A., Yuan Z.-Y., *C.R. Chimie*, 2005, 8, 713-726.
- [39] Nicole L., Boissière C., Grosso D., Quach A., Sanchez C., *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15, 3598-3627.
- [40] Tang J., Zhou X., Zhao D., Lu G. Q., Yu C. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129, 9044-9048.
- [41] Groenewolt M., Brezesinski T., Schlaad H., Antonietti M., Groh P.W., Ivan B., *Advanced Materials*, 2005, 17, 1158-1162.
- [42] Cheng Y.-J., Gutmann J. S., *Journal of American Chemical Society*, 2006, 128, 4658-4674.
- [43] Kuemmel M., Smatt J.-H., Boissière C., Nicole L., Sanchez C., Linden M., Grosso D., *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19, 3638-3642.
- [44] Mège S., Levieux Y., Ansart F., Savariault J.M., Rousset A., *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30, 657-664.
- [45] Durupthy O., Jaber M., Steunou N., Maquet J., Chandrappa G.T., Livage J., *Chem. Mater.* 2005, 17, 6395-6402.
- [46] Patrissi C.J., Martin C.R., *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(11), A1247-A1253.
- [47] Patrissi C. J., Martin, *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(9), 3176-3180.
- [48] Azambre B., Hudson M.J., *Materials Letters*, 2003, 57, 3005-3009.
- [49] Mai L., Chen W., Xu Q., Zhu Q., Han C., Peng J., *Solid State Communications*, 2003, 126, 541-543.
- [50] Liu P., Lee S.-H., Tracy C.E., Yan Y., Turner J. A., *Advanced Materials*, 2002, 14(1), 27-29.
- [51] Liu P., Lee S.-H., Tracy C.E., Turner J.A., Pitts J.R., Deb S.K., *Solid State Ionics*, 2003, 165, 223-228.
- [52] Liu P., Moudrakavski I. L., Sayari A., *Chem. Mater.*, 1997, 9, 2513-2520.
- [53] Lenzmann F., Shklover V., Brooks K., Grätzel, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, 19, 175-180.
- [54] Yuan L., Bhatt S., Beaucage G., Gulians V. V., Mamedov S., Sompan R. S., *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 23250-23254.
- [55] Amarilla J.M., Perez-Revenga M.L., Casal B., Ruiz-Hitzky E, *Catalysis Today*, 2003, 78, 571-579.
- [56] Sarzi-Amade M., Morselli S., Moggi P., Maione A., Ruiz P., Devillers M., *Applied Catalysis A*, 2005, 284, 11-22.
- [57] Deligne N., Bayot D., Degand M., Devillers M., *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180, 2026-2033.
- [58] Mayer-Uhma T., Langbein H., *Thermochimica Acta*, 2006, 447, 178-183.
- [59] Wachs I.E., Briand L.E., Jehng J.-M., Burcham L., Gao X., *Catalysis Today*, 2000, 57, 323-330.
- [60] Barbieri F., Cauzzi D., De Smet F., Devillers M., Moggi P., Predieri G., Ruiz P., *Catalysis Today*, 2000, 61, 353-360.
- [61] Catauro M., Pagliuca C., Lisi L., Ruoppolo G., *Thermochimica Acta*, 2002, 381, 65-72.

- [62] Moggi P., Devillers M., Ruiz P., Predieri G., Cauzzi D., Morselli S., Ligabue O., *Catalysis Today*, 2003, 81, 77-85.
- [63] Langbein H., Mayer-Uhma T., *Materials Research Bulletin*, 2009, 44, 654-659.
- [64] Polte A., Langbein H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1994, 620, 1947-1952.
- [65] Yamaguchi O., Mukaida Y., Shigeta H. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1989, 574, 235-238.
- [66] Khabibulin D., Romanenko K., Zuev M., Lapina O., *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2007, 45, 962-970.
- [67] Yamagushi O., Mukaida Y., Shigeta H., *Advanced Powder Technology*, 1990, 1(1), 3-12.
- [68] SolerIllia G.J.de A.A., Sanchez C., *New Journal of Chemistry*, 2000, 24, 493-499.
- [69] Vandendorre M. T., Poumellec B., Alquier C., Livage J., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1989, 108, 333-337.
- [70] Livage J., *Chemistry of Materials*, 1991, 3, 578-593.
- [71] Grosso D., Soler-Illia G. J. de A. A., Crepaldi E. L., Cagnol F., Sinturel C., Bourgeois A., Brunet-Bruneau A., Amenitsch H., Albouy P. A., Sanchez C., *Chem. Mater.*, 2003, 15, 4562-4570.
- [72] Yu K., Hurd A. J., Eisenberg A., Brinker C. J., *Langmuir* 2001, 17(26), 7961-7965.
- [73] Langbein H., Polte A., *Z. Naturforsch.*, 1991, 46b, 1509-1514.
- [74] Brezesinski T., Rohlffing D.F., Sallard S., Antonietti M., Smarsly B.M., *Small*, 2006, 2(10), 1203-1211.
- [75] Kuemmel M., Allouche J., Nicole L., Boissière C., Laberty C., Amenitsch H., Sanchez C., Grosso D., *Chem. Mater.*, 2007, 19, 3717-3725.
- [76] Rahaman M.N., *Ceramic Processing and Sintering*, 2d Edition, 2003, Marcel Dekker, inc. USA.
- [77] Bass J.D., Grosso D., Boissière C., Sanchez C. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130, 25, 7882-7897.
- [78] Todorova S., Pârvulescu V., Kadinov G., Tenchev K., Somacescu S., Su B.-L., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 113, 22-30.
- [79] Baklanov, M.R., Mogilnikov, K.P., Polovinkin V.G., Dultsev F.N., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2000, 18(3), 1385.
- [80] Boissiere C., Grosso D., Lepoutre S., Nicole L., Brunet Bruneau A., Sanchez C., *Langmuir*, 2005, 21, 12362.
- [81] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*, 1999, Academic Press, USA.
- [82] Etienne M., Quach A., Grosso D., Nicole L., Sanchez C., Walcarius A., *Chem. Mater.*, 2007, 19, 844-856.
- [83] Grosso D., Cagnol F., Soler-Illia G. J. de A. A., Crepaldi E. L., Amenitsch H., Brunet-Bruneau A., Bourgeois A., Sanchez C., *Advanced Functional Materials*, 2004, 14(4), 309-322.
- [84] Prochazka J., Kavan L., Shklover V., Zupalova M., Franck O., Kalbac M., Zupal A., Peloucha H., Janda P., Mocek K., Klemova M., Carbone D., *Chem. Mater.*, 2008, 20, 2985-2993.
- [85] Baumeister W., Grimm R., Walz J., *Electron tomography of molecules and cells, Trends in Cell Biology*, 1999, 9, 81.
- [86] W. Baumeister, *Electron tomography: towards visualizing the molecular organization of the cytoplasm, Current Opinion in Structural Biology*, 2002, 12, 679-684.
- [87] Winkler H, Taylor K.A., *J. Struct. Biol.*, 2003, 143(1), 24-32.
- [88] Guckenberger R., *Ultramicroscopy*, 1981, 9, 167-173.
- [89] Messaoudi C., Garreau de Loubresse N., Boudier T., Dupuis- Williams P., Marco S., *Multiple-axis tomography: applications to basal bodies from Paramecium tetraurelia. Biol Cell*, 2006, 98 : 415-425.
- [90] Zhao C., Wachs I. E., *Catalysis Today*, 2006, 118, 332-343.

- [91] Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E., Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press International Edition 1964, New-York and London.
- [92] Livage J., Vivien D., Gourier D., Darriet J., Séminaire en RMN-RPE en Chimie du Solide, 1978, Université Pierre et Marie Curie, Paris (France).
- [93] Stoll S., Schweiger A., Journal of Magnetic Resonance, 2006, 178, 42-55.
- [94] Nabavi M., Sanchez C., Livage J., Philosophical Magazine B, 1991, 63(4), 941-953.
- [95] Chary K. V. R., Kumar C. P., Murali A., Tripathi A., Clearfield, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 216, 139-146.
- [96] Pecquenard B., Gourier D., Baffier N., Solid State Ionics, 1995, 78, 287-303.
- [97] Morin G., Bonnin D., Journal of Magnetic Resonance, 1999, 136, 176-199.
- [98] Benayad A., Martinez H., Gies A., Pecquenard B., Levasseur A., Gonbeau D., Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2006, 150, 1-10.
- [99] Swiatowska-Mrowiecka J., Maurice V., Zanna S., Klein L., Marcus P., Electrochimica Acta 2007.
- [100] Li C.-L., Fu Z.-W., Electrochimica Acta 2008, 53, 6434-6443.
- [101] Xie J., Imanishi N., Hirano A., Matsumura M., Takeda Y., Yamamoto O., Solid State Ionics, 2007, 178, 1218-1224.
- [103] Levi M.D., Lu Z., Aurbach D., Journal of Power Sources, 2001, 97-98, 482-485.
- [104] Murugan A.V., Reddy M.V., Campet G., Vijayamohanan K., Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007, 603, 287-296.
- [105] Aurbach D., Levi M. D., Levi E., Solid State Ionics; 2008, 179, 742-751.
- [106] Hjelm A.-K., Lindbergh G., Lundquist A., Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 506, 82-91.
- [107] Amarilla J.M., Casal B., Galvan J.-C., Ruiz-Hitzky, Chemistry of Materials, 1992, 4, 62-67.
- [108] Sakamoto J.S., Dunn B., Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(1), A26-A30.
- [109] Desportes C., Duclot M., Fabry P., Fouletier J., Hammou A., Kleitz M., Siebert E., Souquet J.-L., Electrochimie des Solides, Collection Grenoble Sciences, 1994.
- [110] Keomany D., Petit J.-P., Deroo D., Solar Energy Materials and Solar cells, 1995, 36, 36397-408.
- [111] Barral G., Diard J.P., Montella C., Electrochimica Acta, 1985, 30(5), 585-592.
- [112] Kuratani K., Kiyobayashi T., Kuriyama N., Journal of Power sources, 2009, 189(2), 1284-1291.
- [113] Chen L.-M., Lai Q.-Y., Hao Y.-J., Zhao Y., Ji X.-Y., Journal of Alloys and Compounds, 2009, 467, 465-471.
- [114] Zeng H.M., Zhao Y., Hao Y.J., Lai Q.Y., Huang J.H., Ji X.Y., Journal of Alloys and Compounds, 2009, 477, 800-804.
- [115] Martha S.K., Markevich E., Burgel V., Salitra G., Zinigrad E., Markovsky B., Sclar H., Pramovich Z., Heik O., Aurbach D., Exnar I., Buqa H., Drezen T., Semrau G., Schmidt M., Kovacheva D., Saliyski N., Journal of Power Sources, 2009, 189, 288-296.
- [116] Swiatowska-Mrowiecka J., Maurice V., Zanna S., Klein L., Briand E., Vickridge I., Marcus P., Journal of Power Sources, 2007, 170, 160-172.
- [117] Prouzet E., Cartier dit Moulin C., Villain F., Tranchant A. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, 92(1), 103-109.
- [118] Huguenin F., Torresi R.M., J. Braz. Chem. Soc., 2003, 14(4), 536-543.
- [119] Lapina O.B., Shubin A.A., Khabibulin D.F., Terskikh V.V., Bodart P.R., Amoureux J.-P., Catalysis Today, 2003, 78, 91-104.
- [120] Shubin A.A., Lapina O.B., Bondareva V.M., 1999, 302, 341-346.
- [121] Lapina O.B., Khabibulin D.F., Shubin A.A., Terskikh V.V. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2008, 53, 128-191.

- [122] Alonso B. , Sanchez C., J. Mater. Chem., 2000, 10, 377-386.
- [123] Grant D.M. and Harris R.K. ((editors.), 'Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance', John Wiley and sons, Vol.6, 4893-4903.
- [124] Lapina O.B., Bodart P.R., Amoureux J.-P., Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science (J.Fraissard e Lapina Eds.), 2002, 355-363.
- [125] Smits R.H.H., Seshan K., Ross J.R.H., J. Phys. Chem., 1995, 99, 9169-9175.
- [126] Davis J., Tinet D., Fripiat J.J. J. Mater Res., 1991, 6(2), 393-400.
- [127] Liu P., Zhang J.-H., Tracy C. E., Turner J.A., Electrochemical and Solid-State Letters, 2000, 3(4), 163-166.
- [128] Reddy C.V.S., Wei J., Quan-Yao Z., Zhi-Rong D., Wen C., Mho S., Kalluru R.R., Journal of Power Sources, 2007, 166, 244-249.
- [129] Niederberger M., Muhr H.-J., Krumeich F., Bieri F., Günther D., Nesper R., Chem. Mater., 2000, 12, 1995-2000.
- [130] Yang P., Zhao D., Margolese D.I., Chmelka B.F., Stucky G.D., Nature, 1998, 396, 152-155.

Table des matières

Chapitre 1 : Contexte de la recherche.....	1
1.1 Le contexte économique et écologique	1
1.2 L'accumulateur au lithium	4
1.2.1 Principe.....	4
1.2.2 Performances	6
1.2.3 Inventaire des composants.....	8
1.3 La révolution NANO	12
1.4 Objectif.....	16
1.5 Structure de ce manuscrit.....	17
Chapitre 2 : Matériaux mésostructurés obtenus par <i>soft-templating</i>	19
2.1 Définition et applications.....	19
2.2 Les premiers matériaux mésostructurés	21
2.3 De la silice aux oxydes de métaux de transition.....	21
2.4 Mécanismes principaux de la synthèse de poudres (LCT, CSA, HSP)	22
2.5 Mécanismes de synthèse de films minces (EISA et EIMP)	23
2.5.1 <i>Evaporation Induced Self Assembly</i> (EISA).....	24
2.5.2 <i>Evaporation Induced Micelles Packing</i> (EIMP).....	28
2.5.3 Paramètres clés du <i>soft-templating</i>	29
Chapitre 3 : Choix du système $V_2O_5 - Nb_2O_5$	31
3.1 Le choix du système $V_2O_5-Nb_2O_5$	32
3.2 Description du diagramme de phases $V_2O_5-Nb_2O_5$	33
3.2.1 $V_{2-2x}Nb_{2x}O_5$	33
3.2.2 $x = 0.5$	34
3.2.3 $x = 0.8$	37
3.2.4 $x = 0.9$	37

Chapitre 4 : Synthèse des films hybrides d'oxydes mixtes de V-Nb	39
4.1 Choix des précurseurs inorganiques	40
4.2 Choix des surfactants.....	43
4.3 Choix du substrat	46
4.4 Mode opératoire	47
4.5 De la solution aux films hybrides : observations et discussion	49
4.5.1 Solution de précurseurs (EISA ou EIMP ?)	49
4.5.2 Les films hybrides	51
Chapitre 5 : Du film hybride au film mésoporeux	55
5.1 Composition VNbO ₅ (x = 0.5)	56
5.1.1 Faisabilité du passage d'un film hybride à un film mésoporeux (VNbO ₅)	56
5.1.2 Evolution thermique de la mésostructure	59
5.2 Influence de la composition sur l'évolution thermique	71
Chapitre 6 : Caractérisation des films mésoporeux amorphes VNbO₅.....	77
6.1 Traitement thermique	78
6.2 Caractérisation microstructurale	79
6.2.1 Ellipsométrie Porosimétrie Environnementale	79
6.2.2 Films multicouches	88
6.2.3 Tomographie électronique	92
6.3 Caractérisation structurale des parois inorganiques	98
6.3.1 Spectroscopie infra-rouge.....	99
6.3.2 Résonance Paramagnétique Electronique	103
6.3.3 Spectroscopie de photoélectrons	110
6.3.4 Croisement des résultats et discussion	120
Chapitre 7 : Etude des propriétés électrochimiques	123
7.1 Caractéristiques des films étudiés	125
7.2 Dispositif expérimental	128
7.3 Techniques de caractérisations électrochimiques.....	131

7.3.1	La technique dite de « charge-décharge »	131
7.3.2	Technique retenue : la voltammétrie cyclique	132
7.4	Résultats et discussion	143
7.4.1	Influence de l'architecture mésoporeuse sur la capacité spécifique du matériau	143
7.4.2	Cinétique de la réponse électrochimique	148
7.4.3	Tenue au cyclage	161
7.4.4	Identification des contributions aux voltammogrammes du niobium et du vanadium	174
7.4.5	Influence de l'épaisseur du film sur la capacité spécifique.....	177
Chapitre 8 :	Conclusions et perspectives.....	181
8.1	Conclusions.....	181
8.2	Perspectives.....	184
Chapitre 9 :	Appendices	187
9.1	Appendice A - Caractérisation par diffraction de rayons X de poudres d'oxydes mixtes de V - Nb.....	187
9.2	Appendice B - Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire de poudres de VNbO ₅	190
Chapitre 10 :	Acronymes et références.....	199
10.1	Liste des acronymes.....	199
10.2	Références.....	200

