

Smart-fluids : des matériaux innovants

Synthèse électrochimique de liquides conducteurs magnétiques

Emmanuelle Dubois et Jean Chevalet

Résumé

La réduction électrochimique directe de ferrofluides à base de nanoparticules d'oxydes métalliques a été étudiée en vue d'utiliser cette technique comme outil de synthèse de nouveaux types de matériaux liquides et magnétiques. Cette étude a permis de définir, d'analyser et d'optimiser les conditions d'une telle opération dans le cas de ferrofluides de maghémite réduits sur cathode de mercure. Le concept de nanoréacteur, qui est à la base de ce mode de synthèse – c'est-à-dire la conservation et le transfert des dimensions des entités de départ vers celles du matériau final – a été en partie validé. Les matériaux ainsi synthétisés présentent des caractéristiques et des propriétés physiques qu'on ne trouve pas réunies simultanément dans les matériaux actuels. Cette nouvelle voie de synthèse par transformation électrochimique de nanoobjets débouche sur des matériaux innovants, des smart-fluids, qui offrent d'importantes perspectives d'application.

Mots-clés

Ferrofluides, nanoparticules, colloïdes, électroréduction.

Abstract

Smart-fluids: innovative materials. Electrochemical synthesis of magnetic conducting fluids

With the goal of exploring other ways for the synthesis of new types of magnetic fluids, a direct electrochemical reduction process of aqueous ferrofluids based on metallic oxides nanoparticles has been investigated. The conditions for performing such a type of experiment are described, discussed and analyzed in the present work, leading to the optimization of relevant parameters in the case of ferrofluids containing maghemite nanoparticles, the electro-reduction step being achieved on a mercury cathode. The concept of nanoreactor mechanism process – i.e. the preservation of the dimensions of the entities throughout the overall reduction steps –, which was the leading idea for this new type of synthesis, has been validated at least under several experimental conditions. The new materials synthesized following this method offer unprecedented physical properties, since they are liquids featuring simultaneously high electrical and thermal conductivities, high magnetization, and field dependant characteristics like viscosity. This new electrochemical transformation of nanoobjects leads to a family of smart-fluids, innovative materials, which offer a wide potential of applications.

Keywords

Ferrofluids, nanoparticles, colloids, electroreduction.

Les liquides conducteurs magnétiques sont de nouveaux matériaux qui peuvent être considérés comme des liquides magnétiques usuels (voir *encadré* sur les ferrofluides) doués de propriétés supplémentaires (conduction électrique et thermique), ou considérés comme des solutions colloïdales d'un nouveau type en raison de la nature conductrice du solvant. D'une part, ils présentent un intérêt fondamental, notamment pour envisager une simulation expérimentale du noyau terrestre et mieux comprendre l'origine du champ magnétique terrestre, ce qui correspond au problème de la « dynamo » [1]. D'autre part, ils sont intéressants du point de vue de leurs applications, objectif initial de leur développement lors des toutes premières études dans les années 1970, notamment celles de la NASA [2].

Dans les études et les travaux antérieurs de différentes équipes de recherche académiques ou non, de tels liquides magnétiques et conducteurs étaient obtenus par des dispersions de fer dans le mercure, réalisées par réduction d'ions métalliques sur une électrode de mercure [3]. Cependant, les produits obtenus n'avaient pas les caractéristiques espérées en termes de concentration et donc en particulier en termes de propriétés magnétiques, et

les difficultés semblaient provenir de la synthèse du matériau. Nous avons alors opté pour une autre solution : la réduction sur une électrode de mercure de nanoparticules d'oxyde de fer en dispersion stabilisées dans l'eau, c'est-à-dire de ferrofluides aqueux. On pouvait en effet d'une part, envisager que les nanoparticules se comporteraient comme des nanoréacteurs⁽¹⁾, permettant de mieux contrôler le produit final de la réaction. D'autre part, nous avions au sein du laboratoire une bonne expérience des solutions colloïdales et en particulier des ferrofluides – ce qui nous permettait de bien maîtriser les caractéristiques et les propriétés du produit de départ –, et simultanément une solide pratique des techniques électrochimiques ouverte sur l'interprétation des mécanismes réactionnels.

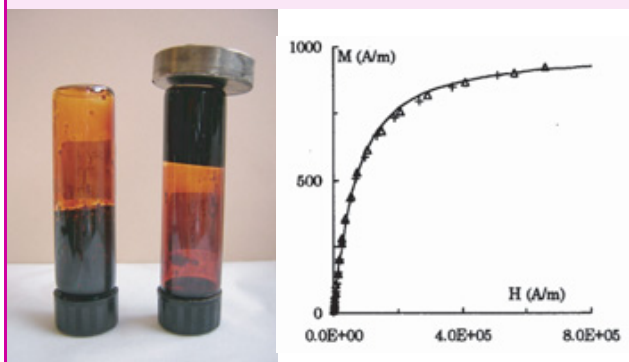
Cependant, ce procédé de réduction de nanoparticules soulève *a priori* de nombreuses questions car il s'agit de réactions électrochimiques totalement non conventionnelles, qui concernent un grand ensemble d'atomes (un nanocristal) et non des ions ou de petites molécules comme en électrochimie classique. La première question est ainsi de savoir s'il est possible de réduire l'ensemble des quelques 10 000 atomes que constitue une nanoparticule ? (ces

Les ferrofluides

Les ferrofluides sont des dispersions colloïdales de particules magnétiques dans un solvant aqueux ou organique (huiles, solvants, etc.) – voir exemple sur la photo (tube de gauche sans aimant, tube de droite avec un aimant en haut). L'oxyde de fer (Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est le plus fréquemment utilisé. Les particules sont maintenues dispersées en solution (dispersions dites stables) grâce à des forces interparticule répulsives, qui peuvent être d'origine électrostatique si les particules portent une charge électrique ou d'origine stérique si les particules sont recouvertes de molécules de tensioactifs. Les conditions permettant la stabilité entraînent des contraintes dimensionnelles : les particules doivent être nanométriques [a].

Lorsqu'un champ est appliqué, les particules s'orientent peu à peu dans la direction du champ et les dispersions ont un comportement superparamagnétique : l'aimantation M augmente avec le champ appliqué H et sature lorsque toutes les particules sont orientées (voir courbe à droite).

[a] a) *Magnetic Fluids and Applications Handbook*, B.M. Berkovski (ed), Begell House Publ., New York, 1996 ; b) *Intermolecular and Surface Forces*, J. Israelachvili (ed), Academic Press, 1992.



atomes sont de plus entourés par une structure ionique de « double couche électrique », c'est-à-dire une charge de surface, en interaction avec toute surface chargée). Si oui, comment un tel processus peut-il se dérouler ? Le comportement de type nanoréacteur est-il effectif, et dans quelles conditions ? Comment l'aspect conducteur du solvant modifie-t-il le comportement de telles dispersions colloïdales par rapport à des dispersions traditionnelles ? Quel est le comportement sous champ magnétique, sachant que le fer métallique est beaucoup plus magnétique que la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de départ ?

Les réponses à ces questions très diverses impliquent en pratique de nombreuses études relevant de domaines variés, et ces questions ne sont en outre pas toujours indépendantes. Par exemple, du point de vue des techniques électrochimiques, deux voies peuvent être suivies et couplées : celle des expériences analytiques et/ou celle des expériences préparatives, dont les résultats sont parfois divergents en raison notamment de l'effet de changement d'échelle. L'aspect analytique doit permettre de comprendre les mécanismes de transformation des matériaux, en travaillant sur de très faibles quantités de matière (méthodes électroanalytiques). Par contre, l'aspect préparatif permet la production de matériau en quantité beaucoup plus importante, ce qui permet d'analyser ses propriétés pour le caractériser quantitativement.

Après avoir montré la faisabilité du procédé, tout en soulevant de nombreuses questions, nous avons couplé les méthodes analytiques et préparatives d'une part, et des études sur des nanoparticules et des ions d'autre part, et

étudié la pertinence de la notion de fonctionnement en « mode nanoréacteur ». Ces études ont finalement abouti à une nouvelle méthode de synthèse de matériaux liquides magnétiques et conducteurs présentant des propriétés jusqu'alors jamais obtenues, et qui ont fait l'objet de deux brevets déposés en 2005 [4].

Faisabilité de la préparation des fluides magnétiques conducteurs par voie électrochimique

La faisabilité du procédé a été testée par des essais préparatifs de réduction électrochimique d'oxydes de fer nanométriques sur une cathode de mercure (nappe d'environ 1 cm^2 au fond de la cellule d'électrolyse). Ce dispositif permet d'obtenir une quantité de matériau suffisante afin de détecter la formation de fer par réduction des nanoparticules grâce à des mesures d'aimantation du matériau obtenu associées à des caractérisations de sa composition chimique.

Les conditions expérimentales de l'électrolyse sont imposées par la nature du ferrofluide qui intervient dans la composition de l'électrolyte, et dont on veut maintenir la stabilité colloïdale afin de réduire des particules individuellement dispersées en solution. Dans ces milieux aqueux en effet, ces nanoparticules chargées assurent des répulsions de type électrostatique, qui sont donc fonction de la nature des ions et de leurs concentrations. Parmi les différents milieux testés, le plus favorable est le milieu basique constitué d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) à des pH supérieurs à 13. Dans ces conditions, et pour des potentiels suffisamment négatifs, les nanoparticules d'oxyde de fer peuvent être réduites en fer métallique dans le mercure (la solubilité du fer dans le mercure étant non mesurable [5], le fer se présente nécessairement sous la forme d'agrégats et non d'atomes), et on a pu introduire jusqu'à 1 % en volume de fer dans le mercure [6].

Bien que le TMAOH soit le milieu le plus favorable en termes de rendement, ce dernier reste de l'ordre de 10 à 30 %. De plus, les courants de réduction (faibles comparés à ceux obtenus avec une même concentration de fer ionique) sont également très irréguliers. Cependant, la réduction implique la totalité du volume des nanoparticules dans la mesure où l'on obtient, d'après les propriétés magnétiques du matériau produit, du fer métallique. Ces particules de fer sont nanométriques (diamètre entre 4 et 10 nm) et les attractions qui existent entre elles induisent la formation d'agrégats, comme le montrent des mesures effectuées par diffusion de rayonnement (diffusion de neutrons aux petits angles).

La compréhension plus précise de ce qui se produit à l'électrode implique et justifie l'utilisation couplée de techniques analytiques, parallèlement à de telles préparations quantitatives.

Couplage des méthodes analytiques et préparatives

L'utilisation des méthodes électrochimiques analytiques classiques impose l'utilisation d'une surface propre et aisément renouvelable, ce qui nous a conduit à utiliser l'électrode à goutte de mercure et non la nappe décrite précédemment. On peut alors appliquer des techniques impulsives (polarographie impulsionnelle normale et différentielle, chronoampérométrie) sur des surfaces

renouvelées ou ayant déjà subi des réactions. Dans ce cas, il est impossible d'étudier le matériau formé étant donné les très faibles quantités de matière mises en jeu. Cependant, nous avons cherché à rester dans des milieux adaptés à la synthèse, c'est-à-dire dans lesquels la dispersion colloïdale aqueuse est stable et où du fer métallique peut être obtenu. Ces milieux sont sélectionnés grâce aux expériences préparatives dont il ressort les conditions suivantes : (i) le pH doit être supérieur à 7 ; (ii) les ions alcalins doivent être évités car ils peuvent être réduits en même temps que le fer, ce qui conduit à la formation d'amalgames, à des variations de pH et à des déstabilisations locales de la dispersion ; (iii) les ions présents doivent être faiblement complexants du fer et ne pas déstabiliser les solutions. Par exemple, si le pH est inférieur à 10, les dispersions colloïdales utilisées imposent la présence d'un complexant (typiquement le citrate) à une concentration minimale pour assurer la stabilité des dispersions. Cependant, ce complexant décale les potentiels de réactions, ce qui permet d'observer le couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, mais il déplace également le potentiel de réduction en fer métallique, qui peut alors sortir du domaine d'électroactivité. Un compromis sur la concentration du complexant est donc nécessaire.

Nous avons ainsi étudié de nombreux milieux tels que $\text{NH}_4\text{citrate}/\text{NH}_3$ (pH = 8,6), $\text{TMAH}_2\text{PO}_4/\text{TMA}_2\text{HPO}_4$ (pH = 7,1), TMAOI, TMAOH, NH_4Cl (ou $\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{citrate}$ (pH = 8,6)). Les milieux tampons sont particulièrement intéressants pour les préparations car la réaction tend à faire évoluer le pH de la solution électrolysée. Les expériences analytiques montrent que, si le détail des phénomènes observés au cours de ce processus de réduction dépend du milieu, de nombreux comportements caractéristiques se manifestent systématiquement. Ainsi, le fer est toujours réduit à des potentiels très négatifs proches du bord du domaine d'électroactivité (pic Red3 sur la *figure 1a*) et il n'est jamais réoxydé dans le milieu de synthèse, comme le montre la *figure 1a* (le pic Ox1 est associé à Red1 et Red2 et non au pic Red3) [6]. Il n'est d'ailleurs pas réoxydable électrochimiquement, même dans un milieu très acide. De plus, il existe des phénomènes d'accumulation qui dépendent du temps passé à certains potentiels : la *figure 1a* montre que le courant de réduction augmente fortement avec le temps d'attente au potentiel $E_{\text{attente}} = -0,3 \text{ V}/\text{Ag,AgCl}$ avant

réduction (en particulier le pic Red3 qui correspond à la formation de fer métallique). Au contraire, si $E_{\text{attente}} = -1 \text{ V}/\text{Ag,AgCl}$, on n'observe pas de courant de réduction. En revanche, une attente à $E_{\text{attente}} = -0,2 \text{ V}/\text{Ag,AgCl}$ suivie d'un saut de potentiel à $-1,4 \text{ V}/\text{Ag,AgCl}$ permet l'observation d'un pic de réduction des particules en Fe° , comme le montre la *figure 1b*. De plus, dans la zone de potentiels intermédiaires, des espèces qui bloquent l'interface se forment (pics Red1 et Red2). Ainsi, les zones de potentiels traversées – donc l'histoire de l'électrode – ont une forte influence sur les réactions ultérieures qui peuvent se produire à l'interface, ce qui explique les différences de résultats observables entre une électrode renouvelée (goutte) et non renouvelée (nappe). La conséquence associée à ces observations est la difficulté du changement d'échelle lors du passage des expériences analytiques aux expériences préparatives.

Couplage et comparaison des études de réduction des particules et des ions

Si la complexité des phénomènes mis en évidence par les expériences décrites précédemment trouve en partie son origine dans le comportement électrochimique du fer – qui, sous ses multiples formes (ioniques, particulières ou autres), est loin d'être simple –, les différences viennent essentiellement du fait que l'espèce électroactive est une particule constituée d'environ 10 000 atomes. Nous avons donc envisagé de comparer, dans un même milieu, le comportement des ions et des nanoparticules afin de comprendre la spécificité de ces dernières. Choisir le milieu est délicat puisqu'il faut pH 7 pour observer la réduction en fer métallique. Si les particules peuvent être stabilisées dans ces conditions assez aisément, les ions précipitent en solution. Nos essais ont convergé vers le choix du milieu $\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{citrate}$ (pH = 8,6), milieu tampon dans lequel les particules sont stables ainsi que les ions Fe^{II} ou Fe^{III} qui restent en solution pour des concentrations faibles ($< 10^{-3} \text{ M}$) grâce au citrate d'ammonium, complexant du fer présent qui évite sa précipitation. La *figure 2a* montre les résultats : la réduction en Fe° se fait au même potentiel pour les ions et les nanoparticules. En revanche, à quantité équivalente de fer, le courant de réduction est plus faible pour les particules, ce qui peut être interprété en terme du rapport

des racines carrées des coefficients de diffusion ($D_{\text{ions}} \sim 3,10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $D_{\text{particules}} \sim 2,10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Néanmoins, comme indiqué sur la *figure 1b*, les particules peuvent s'adsorber sur l'électrode, phénomène qui n'existe pas pour les ions fer et qui peut modifier considérablement la concentration effective de particules en surface de l'électrode, donc les courants de réduction associés. Ces phénomènes d'adsorption traduisent des interactions à l'interface entre l'électrode et l'ensemble électrolyte-nanoparticules, qui contrôlent donc l'approche des espèces électroactives et dont on a montré qu'elles sont partiellement de nature électrostatique. Elles dépendent en effet du potentiel appliqué à l'électrode, donc de la charge de l'interface. Les nanoparticules s'adsorbent lorsqu'elles sont de charge opposée à celle du plan de moindre

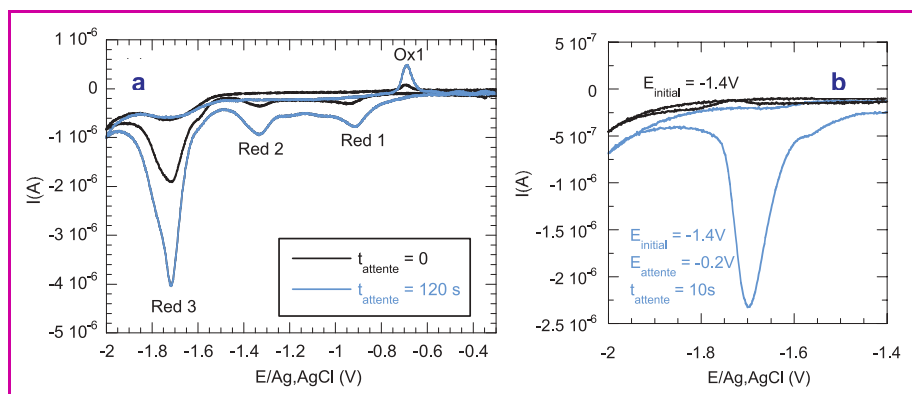


Figure 1 - Voltamétrie cyclique sur goutte de mercure sur un ferrofluide à base de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans l'eau.

Les potentiels sont donnés par rapport à une électrode de référence Ag,AgCl.

(a) Conditions : $[\text{TMAOH}] = 0,2 \text{ mol/L}$; $d_{\text{nanoparticules}} = 10 \text{ nm}$; $[\text{Fe}] = 0,0003 \text{ M}$; vitesse de balayage = 100 mV/s ; potentiel initial (où l'on attend t_{attente}) = $-0,3 \text{ V}$; (b) Conditions : $[\text{TMAOH}] = 0,02 \text{ mol/L}$; $d_{\text{nanoparticules}} = 10 \text{ nm}$; $[\text{Fe}] = 0,0003 \text{ M}$; vitesse de balayage = 100 mV/s ; potentiel initial = $-1,4 \text{ V}$. Dans le cas d'un temps d'attente avant le cycle, le potentiel d'attente est $-0,2 \text{ V}$.

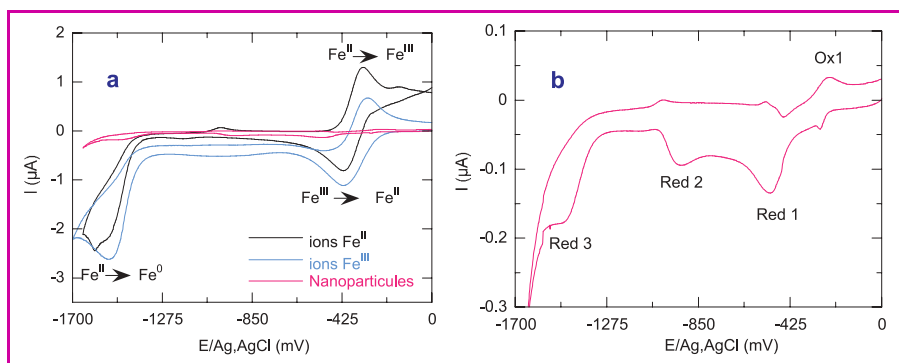


Figure 2 - Voltamétrie cyclique sur goutte de mercure avec des ions Fe^{II} et Fe^{III} et sur un ferrofluide à base de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans l'eau.

Conditions : $\text{pH} = 8,6$; $[\text{citrate}(\text{NH}_4)_3] = 0,01 \text{ M}$; $[\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3] = 0,015 \text{ M}$; $[\text{Fe}] = 0,0006 \text{ mol/L}$; vitesse de balayage : 50 mV/s ; (a) ions Fe^{II} , Fe^{III} et nanoparticules ; (b) signal des nanoparticules (agrandissement de a).

approche de l'interface, et cette adsorption dépend également de la concentration de l'électrolyte support. On observe enfin expérimentalement que les interactions sont fortes car on peut remplacer la solution particules-électrolyte par de l'électrolyte support pur sans décrocher les particules de l'interface. Ainsi, un voltamogramme consécutif à une telle opération conduit à un courant de pic de réduction en Fe^0 inchangé par rapport à l'expérience directe après accumulation.

Dans la zone des potentiels intermédiaires (entre $-0,4 \text{ V/Ag,AgCl}$ et $-1,2 \text{ V/Ag,AgCl}$), les particules peuvent être réduites intermédiairement en Fe^{II} (pics Red1 et Red2 sur la figure 2b) et le Fe^{II} formé se réoxyde en Fe^{III} (pic Ox1) ; ceci a été mis en évidence par la combinaison de mesures et d'observations directes en présence ou en l'absence d'orthophénanthroline, complexant fort et coloré du Fe^{II} . Cela signifie que les particules peuvent être dissoutes dans certaines conditions et que l'on perd alors la notion de nanoréacteur. Par ailleurs, cette dissolution lors des étapes intermédiaires de la réduction peut être suivie de la formation d'espèces adsorbées à l'électrode ou d'espèces non réductibles ou inactivées telles que celles décrites précédemment.

Ces résultats montrent que la particule ne peut pas être considérée comme un « macro-ion » avec un simple changement d'échelle par rapport aux ions Fe^{II} ou Fe^{III} , et que les paramètres de contrôle sont essentiellement différents de ceux relatifs aux ions. Cela explique les difficultés rencontrées lors des électrolyses préparatives : le courant observé dépend en fait de l'histoire de l'électrode en raison des phénomènes d'adsorption et des espèces intermédiaires de surface. De plus, des réactions chimiques et électrochimiques couplées peuvent faire baisser le rendement électrochimique. Par ailleurs, cela prouve aussi que les nanoparticules ne constituent pas nécessairement un nanoréacteur qui permettrait de conserver la taille et la forme de l'objet initial.

Pertinence de la notion de nanoréacteur

Afin de tester la pertinence de cette notion de nanoréacteur, nous avons utilisé des solutions colloïdales initiales constituées de particules de tailles différentes (4, 6 et 10 nm de diamètre) afin de voir si les particules obtenues dans le matériau final gardent la mémoire de la taille initiale. Nous avons associé des expériences analytiques et préparatives dans le milieu le plus favorable, à savoir le milieu basique. Les

matériaux préparés dans de telles conditions sur nappe de mercure ont pu être analysés et l'application des techniques électrochimiques effectuée en parallèle à l'aide de la goutte de mercure renouvelable.

Ces expériences montrent une très forte influence de la taille des particules. Le courant de réduction augmente fortement avec la taille des particules, à concentration en matière constante, comme le montre la figure 3. Pourtant, le coefficient de diffusion est plus faible pour les grosses particules, qui atteignent donc moins vite l'électrode par diffusion, et la concentration en particules est également plus faible pour les grosses puisqu'elles contiennent plus de matière.

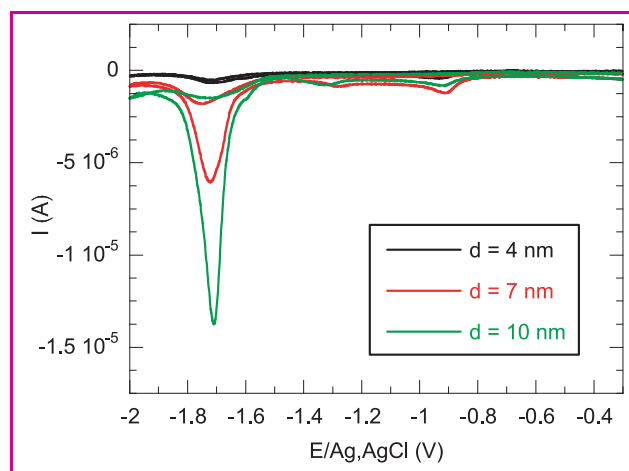


Figure 3 - Voltamétrie cyclique sur goutte de mercure sur des ferrofluides à base de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans l'eau.

Conditions : $[\text{TMAOH}] = 0,2 \text{ mol/L}$; $[\text{Fe}] = 0,0006 \text{ mol/L}$; vitesse de balayage : 100 mV/s . d : tailles moyennes des nanoparticules.

D'autre part, l'analyse des propriétés magnétiques des matériaux obtenus par les expériences préparatives montre que Fe^0 a bien été formé à partir des trois tailles de particules réduites. Il s'agit d'une réaction en volume et non uniquement en surface des nanoparticules. Les mesures de magnétisme en fonction de la température montrent une différence de la taille des objets en dispersion dans le mercure en relation directe avec la dimension des particules initiales : les objets formés sont plus gros pour des particules initiales plus grosses [7]. On peut donc conclure que la fonction de nanoréacteur de la particule existe dans certaines conditions : le produit final garde effectivement la mémoire dimensionnelle du produit initial.

Nouvelle méthode de production des fluides magnétiques conducteurs

La possibilité d'un contrôle de la taille lors du transfert par voie électrochimique des nanoparticules, qui joueraient alors le rôle de nanoréacteur, apparaît comme une approche intéressante ; néanmoins, cette méthode se trouve finalement mal adaptée à une production quantitative de matériau (faibles rendements et conditions optimales difficiles à

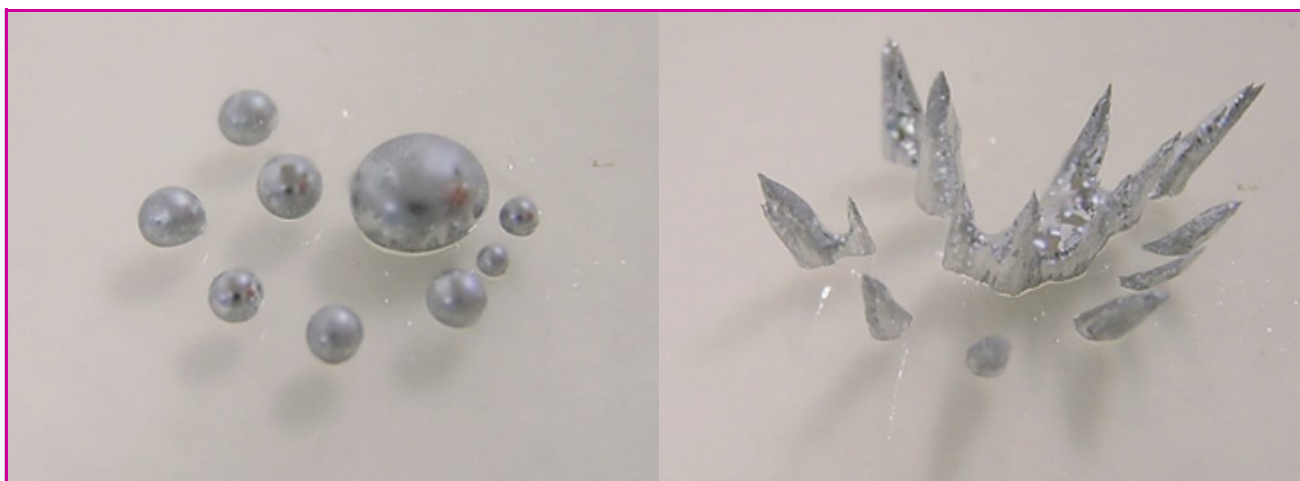


Figure 4 - Exemple de liquide magnétique conducteur sans champ (à gauche) et dans un gradient de champ magnétique perpendiculaire au plan sur lequel repose le liquide (à droite).

La commutation entre ces deux états se fait de manière rapide et réversible.

réaliser et à maintenir). En revanche, cette étude a permis de mieux définir les paramètres importants et de montrer les limites de cette technique. On a notamment observé des différences considérables lorsque l'on remplace l'électrode de mercure par une électrode de gallium par exemple. En définitive, ces travaux et la réflexion qui leur est associée ont conduit à un autre mode de synthèse totalement différent pour la fabrication de liquides magnétiques et conducteurs [4]. Il permet d'atteindre des fractions volumiques beaucoup plus grandes que précédemment, de l'ordre de 10 %, et des aimantations à saturation environ six fois plus grandes que les matériaux fabriqués auparavant. Un exemple d'un tel matériau sous champ est présenté sur la figure 4. En outre, les conductivités thermiques et électriques élevées de ces liquides ouvrent la voie à des applications dans les domaines de la thermique et du contact électrique.

Conclusion

L'ensemble de ces travaux a abouti à des liquides à la fois magnétiques et conducteurs, c'est-à-dire à une association de propriétés physiques inédites en ce qui concerne les ordres de grandeurs des différentes propriétés. En effet, les conductivités (électriques et thermiques) sont comparables à celles des métaux, la viscosité hors champ est proche de celle de l'eau et contrôlable par le champ magnétique, et l'aimantation de ces matériaux peut atteindre celle des ferrites solides.

Ce projet concernant les liquides magnétiques conducteurs a abouti grâce à un travail à l'interface de plusieurs disciplines et à l'association de compétences diverses au sein du laboratoire, en particulier l'électrochimie et la physico-chimie des milieux colloïdaux, mais également le magnétisme. La poursuite actuelle des travaux se situe toujours à l'interface de ces différents domaines et en synergie, car la progression sur un tel sujet implique des travaux de recherche et de développement qui doivent être menés en parallèle sur le matériau et ses domaines d'application.

Note et références

- (1) Nanoréacteur : petite entité d'un matériau au sein de laquelle une réaction est supposée se dérouler complètement. Il peut y avoir ainsi conservation de la structure initiale (géométrique, dimensionnelle), ou au moins de la morphologie.
- [1] Glatzmaier G.A., Geodynamo: numerical simulations, *Encyclopedia of Geomagnetism and Paleomagnetism*, D. Gubbins (ed), Springer, 2007, sous presse (accessible sur www.es.ucsc.edu/~glatz/publications.html, numéro 93).
- [2] Rosensweig R., communication privée.
- [3] a) Luborsky F.E., The formation of elongated iron and iron-cobalt particles by electrodeposition into mercury, *J. Electrochem. Soc.*, 1961, 108, p. 1138 ; b) Windle P.L., Popplewell J., Charles S.W., The long term stability of mercury based ferromagnetic liquids, *IEEE Transactions on Magnetics*, 1975, vol. MAG-11, 5, p. 1367 ; c) Alekseev V.A., Veprek I.Yu., Minukov S.G., Fedonenko A.I., Influence of microstructure on physico-mechanical properties of liquid-metal based magnetic colloids, *J. Magn. Magn. Mat.*, 1990, 85, p. 133 ; d) Linderoth S., Rasmussen L.H., Morup S., New methods for preparing mercury based ferrofluids, *J. Applied Phys.*, 1991, 69(8), p. 5124.
- [4] Dubois E., Chevalet J., brevets FR 2887680 et FR 2887681, 2005.
- [5] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press.
- [6] a) Dubois E., Chevalet J., Electrochemical reduction of iron oxide nanoparticles on mercury, *Langmuir*, 2003, 19, p. 10892 ; b) Chevalet J., Dubois E., Magnetic conductive fluids: electrogeneration of iron nanoparticles dispersions in mercury by reduction of a γ -Fe₂O₃ stabilized ferrofluid, *Proceedings of the 3rd Croatian Symposium on Electrochemistry*, Croatian Society of Chemical Engineers, Dubrovnik, 2004, p. 25.
- [7] Dubois E., Chevalet J., Conservation of nanoparticle sizes throughout the electrochemical reduction process of a ferrofluid at the mercury cathode, article en cours de rédaction.



E. Dubois

Emmanuelle Dubois, Médaille de bronze du CNRS en 2005, est chargée de recherche et **Jean Chevalet** est directeur de recherche au Laboratoire Liquides ioniques et interfaces chargées (LI2C)*.



J. Chevalet

* Laboratoire Liquides ioniques et interfaces chargées (LI2C), UMR UPMC-CNRS-ESPCI 7612, 4 place Jussieu, case 51, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 32 67. Fax : 01 44 27 32 28.
Courriels : emdubois@ccr.jussieu.fr
chevalet@ext.jussieu.fr