

Dérivés fluorés des différentes variétés allotropiques du carbone – Synthèse, caractérisation et application aux matériaux d'électrode

Jérôme Giraudet

▶ **To cite this version:**

Jérôme Giraudet. Dérivés fluorés des différentes variétés allotropiques du carbone – Synthèse, caractérisation et application aux matériaux d'électrode. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2002. Français. NNT : . tel-00005785

HAL Id: tel-00005785
https://theses.hal.science/tel-00005785

Submitted on 5 Apr 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre: D.U. 1332

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

(U.F.R de Recherche Scientifique et Technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°: 337

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

(Spécialité: Chimie, Sciences des Matériaux)

PAR

Jérôme GIRAUDET

Diplômé d'Etudes Approfondies

Dérivés fluorés des différentes variétés allotropiques du carbone – Synthèse, caractérisation et application aux matériaux d'électrode

Soutenue publiquement le 21 Janvier 2002, devant la commission d'examen:

Président:	M. Ph TOUZAIN
Rapporteurs:	M. D. BILLAUD
	M. P. DELHAES
Examinateurs:	M. P. GADELLE
	M. D. CLAVES
	M. A. HAMWI

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire des Matériaux Inorganiques de l'université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand II) sous la direction de Monsieur le Professeur André Hamwi. Je le remercie de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir permis de mener à bien ces travaux et pour la confiance qu'il m'a toujours accordée.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur Philippe Touzain, Professeur à l'université de Grenoble, en acceptant de présider le jury de thèse. Je le remercie sincèrement de m'avoir consacré un peu de son temps.

J'exprime ma plus sincère gratitude à Messieurs Denis Billaud, Professeur à l'université de Nancy et Pierre Delhaès, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir bien voulu accepter d'être rapporteur de ce travail.

Je suis très honoré que Monsieur Patrice Gadelle, Maître de Conférence à l'université de Grenoble ait accepter de participer à mon jury de thèse. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire lors de mon court séjour à Grenoble consacré à l'élaboration des nanotubes.

Je voudrais remercier très sincèrement Monsieur Daniel Claves, Maître de conférence à l'université Blaise Pascal d'avoir participer à ce jury. Je voudrais le remercier plus particulièrement pour son aide infiniment précieuse lors de la réalisation de ce travail.

Je tiens également à remercier l'ensemble du laboratoire et plus particulièrement les personnes avec lesquelles j'ai travaillé au sein de l'équipe "carbone" : Katia, Marc et Jean Patrick.

Je n'oublie pas non plus de remercier ma famille, mes parents et mon frère, qui m'ont toujours soutenu tout au long de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....13

CHAPITRE 1: MODE DE SYNTHESE DES COMPOSES CARBONE-FLUOR..... 15

1. SCHEMA DES REACTEURS UTILISES. 17

2. FLUORATION DIRECTE..... 18

3. FLUORATION A TEMPERATURE AMBIANTE..... 18

4. SYNTHESE DE COMPOSES CARBONE-FLUORURES INORGANIQUES, CARBONE- OXYFLUORURES INORGANIQUES. 19

4.1. PREPARATION DES FLUORURES ET DES OXYFLUORURES. 19

4.2. SYNTHESE DES COMPOSES 19

4.2.1 Fluorures gazeux: MoF_6, WF_6, BF_3 et IF_5. 19

4.2.2 Fluorures solides: NbF_5, TaF_5 et TiF_4. 20

4.3 OXYFLUORURES. 21

4.3.1 VOF_3. 21

4.3.2 CrO_2F_2. 21

5. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET STRUCTURE DES FLUORURES ET OXYFLUORURES INORGANIQUES..... 22

5.1 FLUORURES INORGANIQUES. 22

5.1.1 Trifluorure de bore BF_3..... 22

5.1.2 Tétrafluorure de titane TiF_4. 22

5.1.3 Pentafluorures de niobium NbF_5 et de tantale TaF_5. 22

5.1.4 Hexafluorures de molybdène MoF_6 et tungstène WF_6. 23

5.2 FLUORURES INTERCALES 24

5.3 OXYFLUORURES INORGANIQUES. 26

5.3.1 Oxyfluorure de vanadium VOF_3. 26

5.3.2 Fluorure de chromyle CrO_2F_2..... 26

BIBLIOGRAPHIE 28

CHAPITRE 2: COMPOSES D'INTERCALATION DU GRAPHITE AVEC DES OXYFLUORURES DE METAUX DE TRANSITION.....29

1. INTRODUCTION. 31

2. COMPOSES D'INTERCALATION DU GRAPHITE (C.I.G) AVEC LES ACCEPTEURS D'ELECTRONS. 31

2.1 INTERCALATION DES FLUORURES ET DES OXYFLUORURES EN L'ABSENCE D'ATMOSPHERE OXYDANTE. 31

2.1.1 Hexafluorures MF_6. 31

2.1.2 Pentafluorures MF_5. 32

2.1.3 Oxyfluorures. 32

2.2 INTERCALATION DES FLUORURES ET DES OXYFLUORURES EN PRESENCE D'UNE ATMOSPHERE OXYDANTE Cl_2, F_2 OU CrO_2F_2. 32

2.2.1 Hexafluorures MF_6 et oxyfluorures MO_nF_{6-2n}. 32

2.2.2 Pentafluorures MF_5 et oxyfluorures MO_nF_{5-2n}. 32

2.2.3 Tetrafluorures MF_4. 33

2.2.4 Trifluorures MF_3. 33

2.2.5 Co-intercalation sous atmosphère de CrO_2F_2. 33

2.3 INTERCALATION DE FLUORURES ET D'OXYFLUORURES EN PRESENCE DE HF. 33

2.4 PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES C.I.G-FLUORURES. 34

2.5 COMPOSES D'INTERCALATION AVEC LES OXYDES. 34

3. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES - ASPECTS EXPERIMENTAUX. 36

3.1 SYSTEME A MILIEU ELECTROLYTE LIQUIDE. 36

3.2 SYSTEME A MILIEU ELECTROLYTE SOLIDE. 37

3.3 METHODES ELECTROCHIMIQUES D'INTERCALATION. 38

3.3.1 Insertion en mode galvanostatique. 39

3.3.2 Intercalation par voltammétrie cyclique. 39

4. SYNTHESE, CARACTERISATION DE C.I.G-OXYFLUORURES OBTENUS PAR ECHANGE FLUOR-OXYGENE. 40

4.1 SYNTHESE, CARACTERISATION DES COMPOSES D'INTERCALATION AVEC LES FLUORURES (OXYFLUORURES) INORGANIQUES. 40
4.1.1 Synthèse. *41*
4.1.1.1 Synthèse des précurseurs C.I.G fluorures. 41
4.1.1.2 Synthèse des précurseurs C.I.G-oxyfluorures. 41
4.1.1.3 Tableau récapitulatif des conditions opératoires. 42
4.1.2 Caractérisation des précurseurs C.I.G-fluorures et C.I.G-oxyfluorures. *43*
4.1.2.1 Composés C.I.G-fluorures (MoF_6, WF_6, NbF_5). 43
4.1.2.2 Composés C.I.G- oxyfluorures (VOF_3, VOF_3-CrO_2F_2). 48
4.1.3 Conclusions. *50*
4.2 MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATION DE L'ECHANGE FLUOR-OXYGENE. 51
4.2.1 Mode opératoire. *51*
4.2.2 Caractérisation des composés après échange. *51*
4.2.2.1 Echange effectué à partir des C.I.G-fluorures. 52
4.2.2.2 Echange effectué à partir des C.I.G oxyfluorures. 59
4.2.3 Modèle proposé pour l'échange. *62*
4.2.3.1 Mécanisme réactionnel. 62
4.2.3.2 Aspect thermodynamique. 64
4.2.4 Conclusion. *65*
4.3 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES C.I.G-OXYFLUORURES. 66
4.3.1 Techniques électrochimiques. *66*
4.3.2 Etudes galvanostatiques. *66*
4.3.3 Etudes par voltammétrie cyclique. *71*
4.3.4 Conclusion. *73*
5. CONCLUSION DE L'ETUDE. 73
BIBLIOGRAPHIE. 75

CHAPITRE 3: COMPOSÉS NANOTUBES-FLUORURES INORGANIQUES: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION.....79

1.INTRODUCTION. 81

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....84

2.1 SYNTHÈSE. 84
2.2. PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES. 85
2.2.1 Propriétés mécaniques. *85*
2.2.2 Propriétés électroniques. *85*
2.3 PURIFICATION. 86
2.4. OUVERTURE DES NANOTUBES. 87
2.5. CHIMIE DES NANOTUBES DE CARBONE. 88
2.5.1 Introduction. *88*
2.5.2 Remplissage du canal central. *88*
2.5.3.Insertion intertubulaire. *89*
2.5.3.1.Réaction avec les alcalins (donneurs d'électrons). 89
Lithium. 89
Autres alcalins (K, Rb, Cs). 90
2.5.3.2. Réaction avec les accepteurs d'électrons. 90
Halogènes (Br, I) 90
Acides 90
2.5.4 Insertion interplanaire. *91*
2.5.4.1 Réaction avec les alcalins (donneurs d'électrons). 91
Lithium 91
Autres alcalins (K, Rb) 91
2.5.4.2 Réaction avec les accepteurs d'électrons. 91
2.5.5 Fonctionnalisation. *92*
Fluoration externe. 92
Fluoration interne. 92

3. ETUDE DES COMPOSÉS NANOTUBES DE CARBONE-FLUORURES INORGANIQUES. 93

3.1 SYNTHÈSE DES NANOTUBES UTILISÉS. 93

3.1.1 Dispositif expérimental. *93*

3.1.1.1 Le système d'alimentation des gaz. 93

3.1.1.2 Le four. 93

3.1.1.3 Le réacteur. 95

3.1.1.4 Le système d'analyse des gaz. 96

3.1.1.5 Conditions expérimentales. 96

3.1.2 Préparation du catalyseur. *96*

3.1.3 Synthèse. *96*

3.1.4 Caractérisation. *97*

3.1.5 Purification. *100*

3.2. ETUDE DES COMPOSÉS NANOTUBES DE CARBONE-FLUORURES INORGANIQUES. 104

3.2.1 Synthèse. *104*

3.2.1.1 Mode opératoire. 104

a) Synthèse dynamique. 104

b) Synthèse statique. 106

3.2.2 Caractérisation des composés nanotube-fluorure. *107*

3.2.2.1 Aspects structuraux - diffraction des rayons X. 107

3.2.2.2 Aspects électroniques. 113

3.2.2.2.1 Résonance paramagnétique électronique. 114

3.2.2.2.2 Mécanismes de transfert de charge. 115

3.2.2.3 Aspects stœchiométriques. 115

4. CONCLUSION. 117

BIBLIOGRAPHIE. 119

CHAPITRE 4: ETUDE DE LA FLUORATION DU C_{70}: SYNTHESE, CARACTERISATION STRUCTURALE ET PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES.....125

1. BIBLIOGRAPHIE. 127

1.1 INTRODUCTION. 127

1.2 SYNTHESE DES FULLERENES. 127

1.3 STRUCTURE ET CARACTERISATION. 128

1.4 LA CHIMIE DU C_{70}. 129

1.4.1 Composés d'intercalation du C_{70} avec les donneurs d'électrons. 129

1.4.2 Composés d'intercalation du C_{70} avec les accepteurs d'électrons. 130

1.4.3 Composés d'intercalation du C_{70} avec les gaz rares. 131

1.4.4 Composés covalents. 131

Hydrogène: 131

Azote: 131

Oxygène: 131

Chlore: 131

Fluor: 132

2. ETUDE DE LA FLUORATION DU C_{70} 135

2.1 SYNTHESE. 135

2.2 CARACTERISATION. 135

2.2.1 Composition chimique et nature de la liaison chimique C-F. 136

2.2.2 Structure du perfluofullerène. 140

2.2.3 Stabilité thermique de $C_{70}F_{56}$. 146

2.2.4 Propriétés électrochimiques de $C_{70}F_{56}$. 146

2.2.4.1 Techniques électrochimiques. 147

2.2.4.2 Etude en milieu électrolyte solide. 147

2.2.4.3 Etude en milieu électrolyte liquide. 150

3. CONCLUSION DE L'ETUDE. 152

BIBLIOGRAPHIE 154

CHAPITRE 5: CARBONES DESORDONNES OBTENUS PAR DIVERS MODES DE REDUCTION DE CF_X……159

1.INTRODUCTION. **161**

1.1 LES GRAPHITES-STRUCTURES ORDONNEES. 161

1.1.1 Le graphite hexagonal. *161*

1.1.2 Le graphite rhomboédrique. *162*

1.1.3 Le graphite turbostratique. *163*

1.2 STRUCTURES DESORDONNEES. 163

1.2.1 Les carbones graphitables (carbones tendres). *163*

1.2.2 Les carbones non graphitables (carbones durs). *163*

2. CHIMIE D'INTERCALATION DU GRAPHITE – NOTION DE STADES. **164**

3. COMPOSES A BASE DE GRAPHITE. **164**

3.1 LES COMPOSES COVALENTS. 165

3.1.1 Oxyde de graphite. *165*

3.1.2 Fluorure de graphite. *165*

" Fluorures covalents". 165

3.2 LES COMPOSES D'INTERCALATION A TRANSFERT DE CHARGE. 166

3.2.1 Les composés accepteurs. *166*

"Fluorures ioniques". 166

3.2.2 Les composés donneurs. *166*

3.2.2.1 Synthèse par voie chimique. 166

3.3.2.2 Insertion électrochimique du lithium. 166

a) Les graphites. 169

b) Les carbones tendres. 169

c) Les carbones durs. 169

d) Les graphites modifiés. 170

Modification structurale 170

Traitement de surface du graphite. 171

4. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPOSES CF_X REDUITS. 172

4.1 SYNTHESE DES FLUORURES DE GRAPHITE. 172

4.1.1 Synthèse des CF_x haute température (CFHT). 172

4.1.2 Synthèse des CF_x basse température (CFBT). 172

4.2 CARACTERISATION DES COMPOSES CF_X. 172

4.3 REDUCTION DES COMPOSES CF_X. 175

4.3.1 Synthèse des composés réduits. 175

4.3.1.1 Réduction chimique. 175

4.3.1.2 Réduction thermique (par dismutation du CF_x). 176

4.3.1.3 Réduction électrochimique. 177

4.3.2 Caractérisation des carbones désordonnés élaborés. 177

4.3.3 Discussion. 180

5. INTERCALATION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE D'IONS LITHIUM DANS LES CARBONES DESORDONNES. 181

5.1 CARBONES ISSUS D'UNE REDUCTION CHIMIQUE ET THERMIQUE. 181

a) Réduction chimique. 181

b) Réduction thermique. 184

c) Récapitulatif. 187

d) Discussion. 188

5.2 MODES DE FIXATION DU LITHIUM. 188

5.2.1 Adsorption. 188

5.2.2 Intercalation. 190

5.3 CARBONES ISSUS D'UNE REDUCTION ELECTROCHIMIQUE. 191

6. CONCLUSION DE L'ETUDE. 194

BIBLIOGRAPHIE. 196

CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVE..... 199

ANNEXES..... 201

Introduction générale.

L'étude du carbone cristallin, déjà source d'une chimie très intéressante, a connu un renouveau avec la découverte, au début des années 90, des molécules de types fullerènes, constituées d'atomes de carbone dont l'état d'hybridation est intermédiaire entre sp^2 et sp^3. La relève en matière de nouveauté dans ce domaine a été assuré par l'avènement des nanotubes, qui dominent l'actualité du carbone depuis 1995.

La famille des composés fluorocarbonés solides, elle même de taille importante, a de ce fait connu une recrudescence des travaux portant sur le sujet. La fluoration peut être envisagée de plusieurs façons différentes Elle peut se caractériser par la création d'une liaison forte C-F sur les atomes de carbone du réseau. On peut également envisagé l'intercalation de fluorures, au sein d'un matériau carboné.

Notre étude porte sur des composés fluorés issus de trois des variétés allotropiques du carbone cristallin: le graphite, le fullerène C_{70} et les nanotubes de carbone multiparois.

L'étude sur les composés à base de graphite fait l'objet de deux chapitres. Un premier traitera de l'insertion électrochimique du lithium dans des carbones graphitiques désordonnés, issus de la réduction de fluorures de graphite préparés à basse ou à haute température.

Dans le second, nous traiterons de l'élaboration de nouveaux matériaux par intercalation d'oxyfluorures de métaux de transition dans le graphite et de l'intérêt de ce type de composé, en qualité de matériaux d'électrode.

Nous avons ensuite entrepris, dans un troisième chapitre, la fluoration à haute température du fullerène C_{70}, qui bien qu'a priori analogue à celle du C_{60}, reste mal connue. Nous nous sommes attachés à mettre en évidence la présence d'une composition homogène et à caractériser le type de liaison C-F formé. Une étude des propriétés électrochimiques sera également réalisée.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à la synthèse et à la caractérisation de matériaux nanotubes de carbone-fluorures, dont la technique d'élaboration est issue de celle utilisée pour l'intercalation de ces mêmes fluorures dans le graphite.

Chapitre 1:
Modes de synthèse des composés carbone-fluor

---

1. SCHEMA DES REACTEURS UTILISES. 17

2. FLUORATION DIRECTE..... 18

3. FLUORATION A TEMPERATURE AMBIANTE. 18

4. SYNTHESE DE COMPOSES CARBONE-FLUORURES INORGANIQUES, CARBONE-OXYFLUORURES INORGANIQUES. 19

4.1. PREPARATION DES FLUORURES ET DES OXYFLUORURES. 19

4.2. SYNTHESE DES COMPOSES 19

4.3 OXYFLUORURES. 21

5. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET STRUCTURE DES FLUORURES ET OXYFLUORURES INORGANIQUES..... 22

5.1 FLUORURES INORGANIQUES. 22

5.2 FLUORURES INTERCALES 24

5.3 OXYFLUORURES INORGANIQUES. 26

BIBLIOGRAPHIE 28

1. Schéma des réacteurs utilisés.

Dans ce chapitre, nous décrirons les modes de synthèses des composés “Carbone-Fluor”, qu'il s'agisse de composés obtenus par fonctionnalisation du carbone ou de composés d'intercalation. Le matériau carboné employé peut être du graphite, un fullerène ou des nanotubes.

Le réacteur utilisé est représenté figure 1. Il est constitué d'un réacteur principal, auquel on peut ajouter un réacteur secondaire (figure 2).

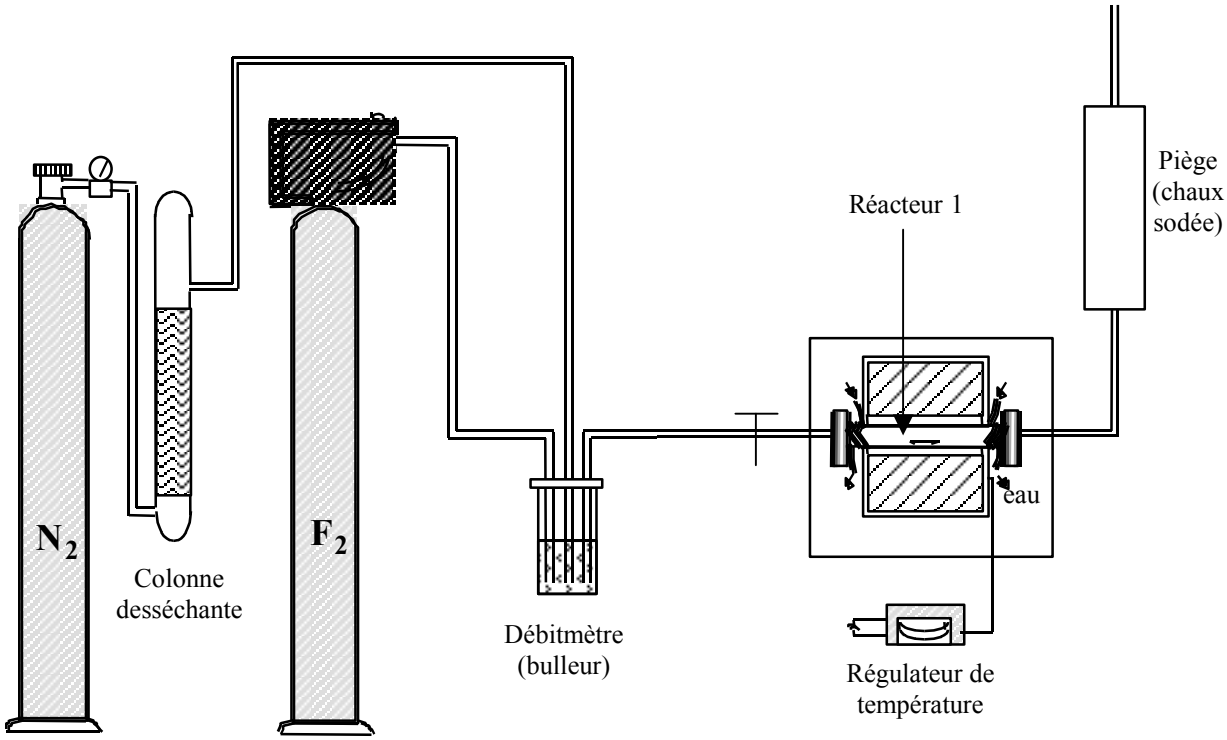


Figure 1: *Appareillage de synthèse principale.*

Le dispositif comprend un four régulé, permettant de chauffer jusqu’à 900 °C, dans lequel est placé un réacteur tubulaire horizontal en nickel ou en alliage de type Monel (nickel + cuivre). Une circulation de l’un des deux gaz suivants peut être réalisée: azote ou fluor. En sortie, un piège contenant de la chaux sodée permet de neutraliser le fluor et les fluorures n’ayant pas réagi.

Le réacteur secondaire, vertical et fermé par deux vannes, peut s’insérer entre la sortie du dispositif principal et l'entrée du piège. Il peut être chauffé jusqu’à 300 °C par un four vertical de type Buchï ou refroidi dans la glace salée, par exemple.

Avant toute synthèse, l'atmosphère du réacteur est "neutralisée" par un balayage à l'azote, afin d'éliminer l'humidité et l'oxygène résiduels. La même opération est répétée après réaction, afin de purger le fluor résiduel.

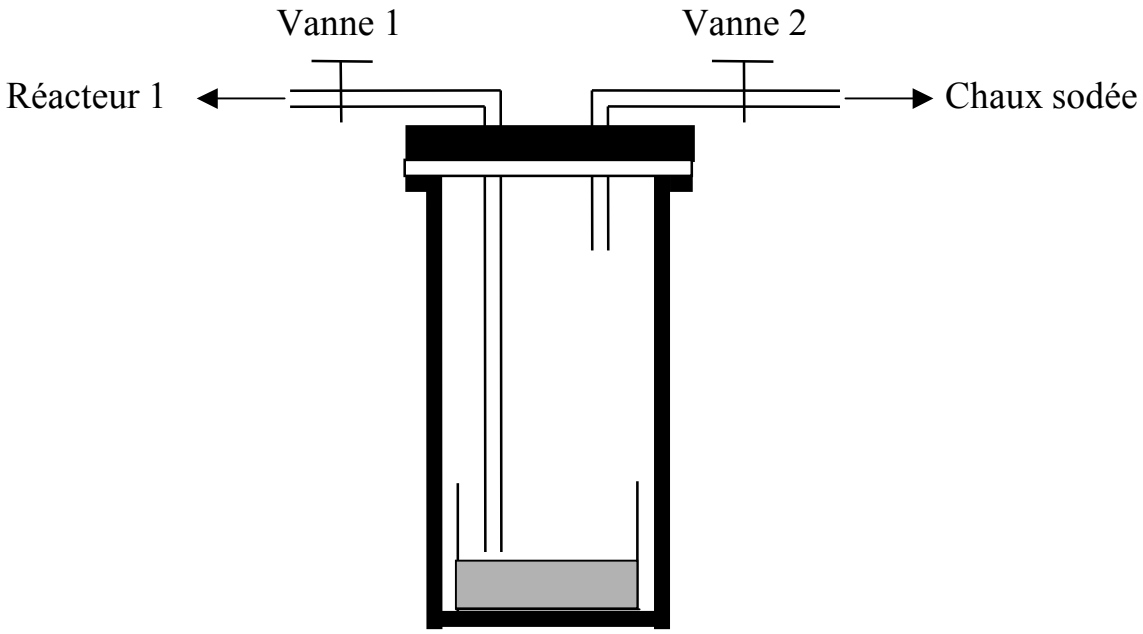


Figure 2: *Dispositif secondaire.*

2. Fluoration directe.

Dans ce cas, seul le réacteur principal est utilisé. Le matériau à fluorer est contenu dans une nacelle en alumine et celle-ci est placée dans le réacteur. Après balayage à l'azote le produit est chauffé sous courant de fluor à la température de réaction désirée, pendant le temps nécessaire à la fluoration.

3. Fluoration à température ambiante.

Le dispositif est légèrement modifié, afin de permettre l'introduction d'un gaz supplémentaire: HF. La synthèse se fait sous atmosphère combinée F_2-HF-IF_5.

4. Synthèse de composés carbone-fluorures inorganiques, carbone-oxyfluorures inorganiques.

4.1 Préparation des fluorures et des oxyfluorures.

Les fluorures utilisés sont : NbF_5, TaF_5, MoF_6, WF_6, BF_3, IF_5, TiF_4. Les oxyfluorures sont VOF_3 et CrO_2F_2. Les fluorures sont préparés par action directe du fluor gazeux sur le métal, les oxyfluorures par action directe du fluor sur les oxydes V_2O_5 ou CrO_3.

Tableau 1: *Température de synthèse des fluorures et oxyfluorures utilisés.*

Fluorure ou oxyfluorure	Réactif	Température de réaction (°C)
MoF_6	Mo	300
WF_6	W	300
NbF_5	Nb	120
TaF_5	Ta	120
TiF_4	Ti	280
BF_3	B	250
IF_5	I_2	T ambiante
VOF_3	V_2O_5	300
CrO_2F_2	CrO_3	300

4.2 Synthèse des composés.

On distingue deux variantes de la synthèse suivant si les fluorures sont ou non volatils à température ambiante (fluorures gazeux ou solides).

4.2.1 Fluorures gazeux: MoF_6, WF_6, BF_3 et IF_5.

Cette synthèse peut elle même être divisée en deux modes dits dynamique ou statique.

Synthèse dynamique.

A l'intérieur du dispositif principal, le métal et le matériau carboné sont disposés comme indiqué sur la figure 3.

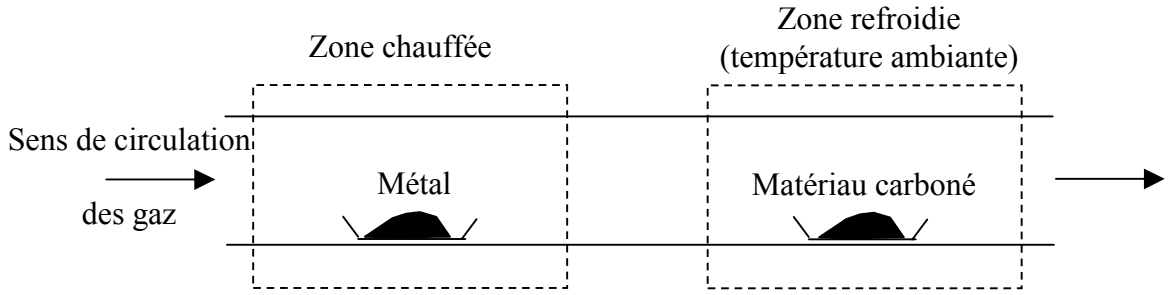


Figure 3: *Mode dynamique.*

Le métal est placé dans le four à la température de formation du fluorure, le matériau carboné est lui placé dans la zone à température ambiante. Le fluorure gazeux, une fois formé, est amené par le courant de fluor au contact du carbone.

Synthèse statique.

On utilise pour cette synthèse le dispositif secondaire.

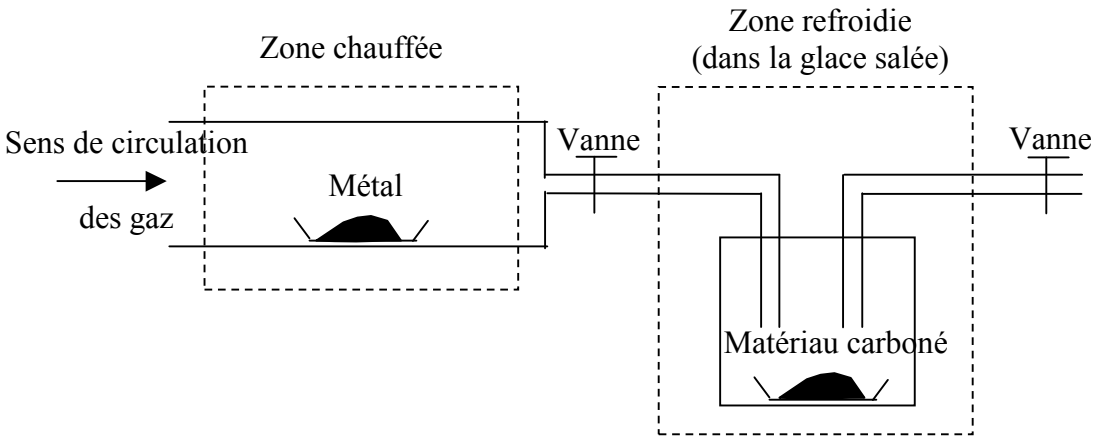


Figure 4: *Mode statique.*

Le fluorure est obtenu de la même façon, mais il est cette fois dévié en direction du réacteur secondaire (contenant le matériau carboné) qui est refroidi par de la glace salée (-21 °C). A cette température, le fluorure se condense sur les parois du réacteur. Le dispositif secondaire est ensuite isolé (par l'intermédiaire des vannes) puis placé dans une étuve à température contrôlée pour une durée déterminée.

4.2.2 Fluorures solides: NbF_5, TaF_5 et TiF_4.

Dans ce cas, le carbone est placé à la même température que le métal, température correspondant à la formation du fluorure (figure 5).

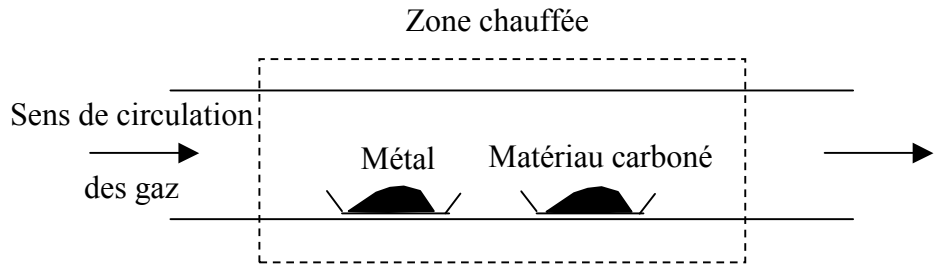


Figure 5: *Mode dynamique dans le cas des fluorures solide.*

4.3 Oxyfluorures.

4.3.1 VOF_3.

L'oxyfluorure VOF_3 est préparé par action du fluor sur l'oxyde V_2O_5 selon la réaction:

$$V_2O_5 + 3\ F_2 \longrightarrow 2\ VOF_3 + \frac{3}{2} O_2$$

L'oxyde V_2O_5 est placé dans le réacteur secondaire et, après élimination de l'air par balayage d'azote, le réacteur est rempli de fluor puis chauffé à 300 °C. L'oxyfluorure formé se condense sur une extrémité du réacteur qui est refroidie par un courant d'air comprimé. Après balayage à l'azote, l'oxyfluorure est récupéré en boite à gants.

La réaction d'intercalation s'effectue de manière identique mais cette fois c'est le mélange matériau carboné-VOF_3 qui est placé dans le réacteur. Ce dernier est rempli de fluor gazeux puis placé dans une étuve, afin d'avoir une température homogène. Dans ce cas, il s'agit également d'un mode de synthèse dit statique.

4.3.2 CrO_2F_2.

L'oxyfluorure CrO_2F_2 a été utilisé pour des composés de co-intercalation avec VOF_3. CrO_2F_2 est également préparé par action du fluor sur l'oxyde CrO_3 selon la réaction:

$$CrO_3 + F_2 \longrightarrow CrO_2F_2 + \frac{1}{2} O_2$$

Le mélange matériau carboné-VOF_3 est toujours placé dans le réacteur secondaire qui est cette fois refroidi par de la glace salée. CrO_3 est placé dans le réacteur principal. Par circulation de fluor, CrO_2F_2 est formé puis dirigé vers le réacteur secondaire où il est condensé. Le réacteur secondaire est ensuite placé, comme dans le cas précèdent, dans une étuve à température contrôlée, afin d'effectuer la réaction d'intercalation.

5. Propriétés physico-chimiques et structure des fluorures et oxyfluorures inorganiques.

5.1 Fluorures inorganiques.

5.1.1 Trifluorure de bore BF_3.

Le trifluorure de bore est un gaz incolore dans les conditions normales de température et de pression. A l'état gazeux, la molécule BF_3 est plane, l'atome de bore étant placé au centre d'un triangle équilatéral. Les trois liaisons B-F, de longueur 0,130 nm, sont équivalentes et forment entre elles des angles de 120 °C.

5.1.2 Tétrafluorure de titane TiF_4.

Le tétrafluorure de titane est un solide blanc cristallisé, très hygroscopique, qui se sublime à 284 °C. A l'état solide, TiF_4 est sous une forme polymérisée [1]. Bien qu'aucune étude structurale détaillée n'ait été réalisée, l'existence d'octaèdres TiF_6 reliés par des ponts fluor est probable [2]. A l'état gazeux, le tétrafluorure se présente sous forme d'unités monomères tétraédriques, l'atome de métal est alors placé au centre de l'édifice et la longueur de la liaison Ti-F est de 0,183 nm.

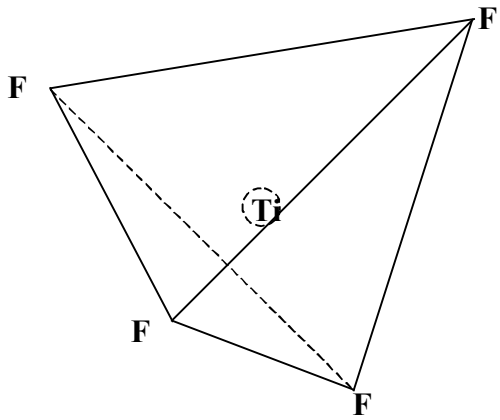


Figure 6: *Structure tétraédrique de TiF_4.*

5.1.3 Pentafluorures de niobium NbF_5 et de tantale TaF_5.

A température ambiante, ces pentafluorures sont des solides de couleur blanche qui cristallisent dans le système monoclinique, avec des paramètres de maille très proches. A l'état solide, ils se présentent sous forme de tétramère, les quatre atomes de métal et les quatre atomes de fluor pontés étant coplanaires (figure 7). Le liquide visqueux laisse penser que les

molécules restent associées, avec un degré de polymérisation probablement différent et plus faible par rapport au solide.

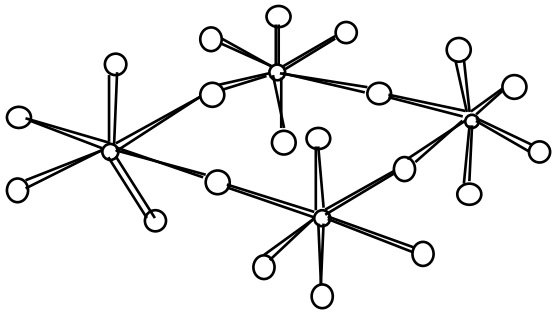


Figure 7: *Forme tétramères de $(TaF_5)_4$ et $(NbF_5)_4$ à l'état solide.*

En phase vapeur, NbF_5 et TaF_5 sont sous forme monomère et présentent une structure pyramidale à base carrée [3] (figure 8.a) ou bipyramidale à base triangulaire [4] (figure 8.b), selon les auteurs. Dans les deux structures, l'atome métallique est placé à égale distance des cinq atomes de fluor, avec une distance M-F de 0,177 nm.

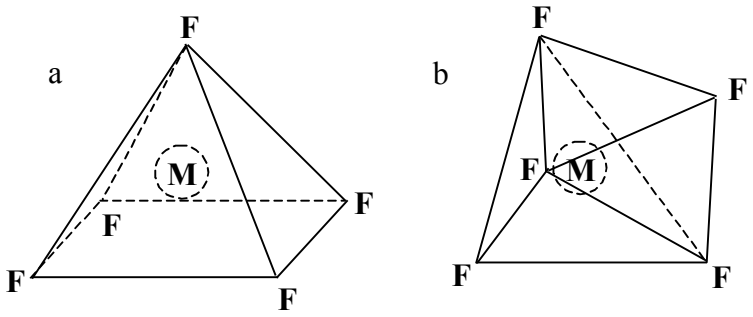


Figure 8: *Formes monomères des pentafluorures à l'état gazeux*
a) pyramide à base carrée (D_{3h})
b) bipyramide à base triangulaire (C_{4v}).

5.1.4 Hexafluorures de molybdène MoF_6 et tungstène WF_6.

A l'état gazeux, ces hexafluorures se présentent sous forme de monomères de symétrie O_h, l'atome de métal étant placé au centre de l'édifice octaédrique (figure 9). Les longueurs des liaisons métal fluor sont de 0,1832 et 0,1820 nm pour WF_6 et MoF_6, respectivement [5].

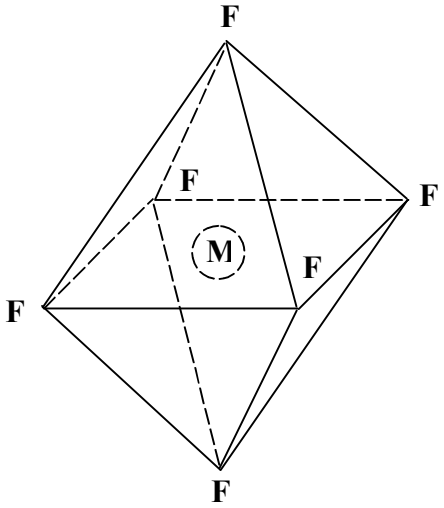


Figure 9: *Symétrie O_h des hexafluorures étudiés.*

Tableau 2: *Propriétés physiques des fluorures utilisés* [5].

Fluorure	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Pression de vapeur saturante (atm)	Epaisseur minimale calculée (nm)
BF_3	-127	-101		0,420
TiF_4	400	284 (*)	1 (à 284 °C)	0,477
NbF_5	80	234	$17,4\ 10^{-3}$ (à 110°C)	0,484
TaF_5	95,1	229	$9,4\ 10^{-3}$ (à 110 °C)	0,476
MoF_6	17,4	34	0,6 (à 20 °C)	0,475
WF_6	2,3	17,1	1,1 (à 20 °C)	0,478

(*)sublimation

5.2 Fluorures intercalés

Dans le cas de l'insertion de MF_6 dans le graphite, deux orientations peuvent être envisagées. Dans le premier modèle (figure 10.a), l'octaèdre est en position “couché”. Trois atomes de fluor sont en contact avec chacun des deux plans de graphène. Dans le deuxième

modèle, seul un atome est en contact avec le plan de graphène. Ce modèle est appelé octaèdre en position “debout” (figure 10.b).

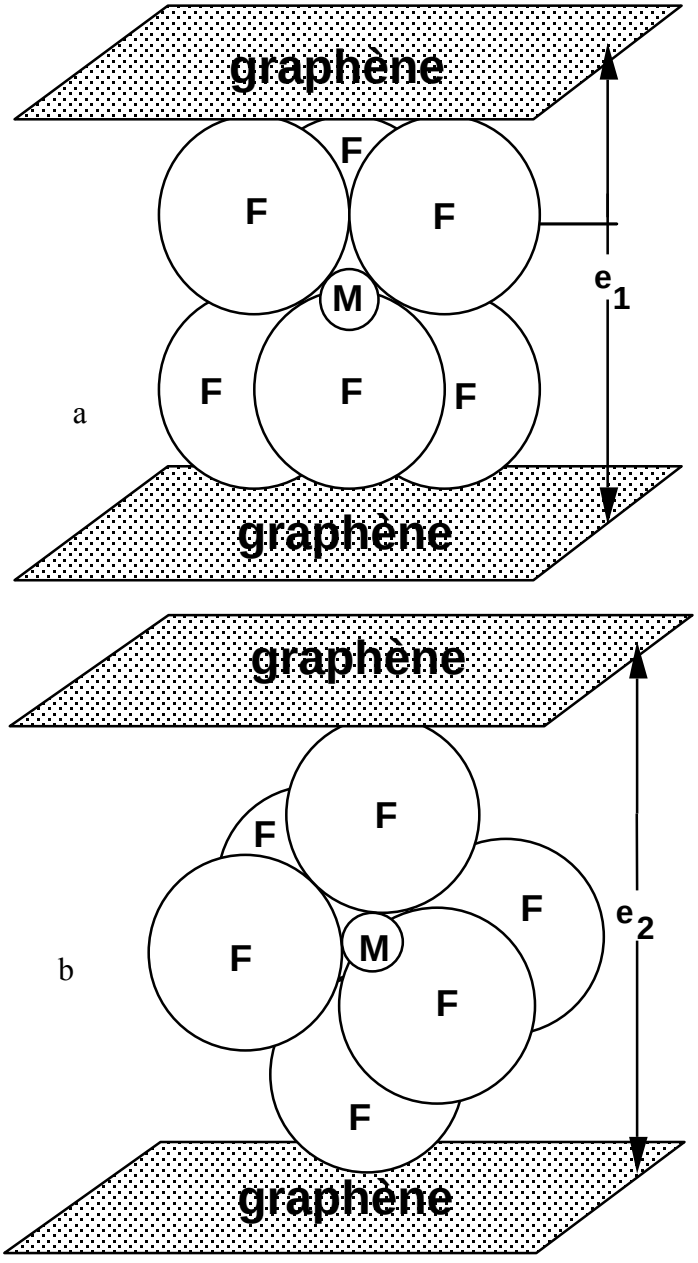


Figure 10: *Schéma de l'intercalation de MF_6 (M = Mo ou W)*

a) Octaèdre en position “couché”

b) octaèdre en position “debout”.

5.3 Oxyfluorures inorganiques.

5.3.1 Oxyfluorure de vanadium VOF_3.

L'oxyfluorure de vanadium est un solide jaune polymérisé. Il se sublime à 110 °C. A l'état vapeur, il se présente sous forme monomère. La molécule de VOF_3 possède une structure de symétrie C_{3v} (figure 11) [6].

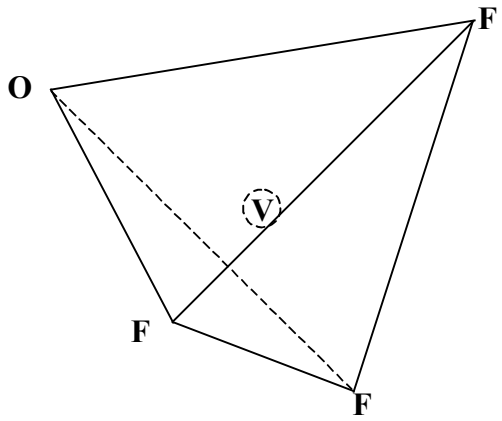


Figure 11: *Structure tétraédrique de VOF_3.*

5.3.2 Fluorure de chromyle CrO_2F_2.

Le fluorure de chromyle est extrêmement réactif avec le verre. A température ordinaire, il coexiste sous forme de cristaux rhomboédriques violets-rouges et de vapeurs de couleur brun-rouge. Il se sublime vers 31 °C et se polymérise lentement sous l'effet de la lumière.

A l'état gazeux, il est à l'état de monomères et sa molécule a une structure tétraédrique dans laquelle l'atome de chrome est au centre (figure 12) [7].

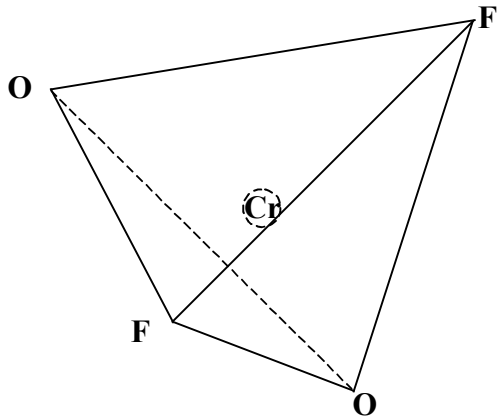


Figure 12: *Structure tétraédrique de CrO_2F_2.*

Tableau 2: *Propriétés physiques des oxyfluorures* [6, 7].

Oxyfluorure	Pression de vapeur saturante (mm de Hg)	Distance métal fluor (nm)	Distance métal oxygène (nm)	Epaisseur minimale calculée (nm)
VOF_3	760 (à 110 °C)	0,170	0,157	0,466
CrO_2F	350 (à 20 °C)	0,174	0,158	0,458

Bibliographie

1 Alexander L.E, Beattie I.R, *J. Chem. Soc. Dalton* 1745 (1972)

2 MTP International Review of Science, Transition Metals Part I, *Inorganic Chemistry Series One*, edDWA Sharp, Volume 5 203

3 Acquista N, Abramowitz S, *J. Chem. Phys.* **56** 5221 (1992)

4 Blanchard S, *J. Chem. Phys.* **62** 919 (1965)

5 Canterford J.H, Carlton R, *Halides of the second and third row transition metals*, Wiley, New york (1996)

6 Almenningen A, Samdal S, Christen P, *J. Mol. Structure* **48** 69 (1978)

7 Beattie I.R, Marsden C.J, Oyden J.S, *J. Chem. Soc. Dalton* 535 (1980)

Chapitre 2:
Composés d'intercalation du graphite avec des oxyfluorures de métaux de transition

---

1. INTRODUCTION. 31

2. COMPOSES D'INTERCALATION DU GRAPHITE (C.I.G) AVEC LES ACCEPTEURS D'ELECTRONS. 31

2.1 INTERCALATION DES FLUORURES ET DES OXYFLUORURES EN L'ABSENCE D'ATMOSPHERE OXYDANTE. 31

2.2 INTERCALATION DES FLUORURES ET DES OXYFLUORURES EN PRESENCE D'UNE ATMOSPHERE OXYDANTE Cl_2, F_2 OU CrO_2F_2. 32

2.3 INTERCALATION DE FLUORURES ET D'OXYFLUORURES EN PRESENCE DE HF. 33

2.4 PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES C.I.G-FLUORURES. 34

2.5 COMPOSES D'INTERCALATION AVEC LES OXYDES. 34

3. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES - ASPECTS EXPERIMENTAUX. 36

3.1 SYSTEME A MILIEU ELECTROLYTE LIQUIDE. 36

3.2 SYSTEME A MILIEU ELECTROLYTE SOLIDE. 37

3.3 METHODES ELECTROCHIMIQUES D'INTERCALATION. 38

4. SYNTHESE, CARACTERISATION DE C.I.G-OXYFLUORURES OBTENUS PAR ECHANGE FLUOR-OXYGENE. 40

4.1 SYNTHESE, CARACTERISATION DES COMPOSES D'INTERCALATION AVEC LES FLUORURES (OXYFLUORURES) INORGANIQUES. 40

4.2 MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATION DE L'ECHANGE FLUOR-OXYGENE. 51

4.3 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES C.I.G-OXYFLUORURES. 66

5. CONCLUSION DE L'ETUDE. 73

BIBLIOGRAPHIE. 75

1. Introduction.

Cette contribution à l'étude de nouveaux composés d'intercalation du graphite porte sur l'élaboration de C.I.G-oxydes, par une nouvelle voie de synthèse, mettant en œuvre un mécanisme d'échange atomique interplanaire. La stabilité de l'intercalant et son pouvoir oxydant devraient permettre d'envisager d'utiliser de tels C.I.G comme électrode positive dans des systèmes réversibles. Nous présenterons dans un premier temps un rappel sur les différents C.I.G-fluorures et sur les rares C.I.G-oxydes mentionnés jusqu'ici dans la littérature.

2. Composés d'intercalation du graphite (C.I.G) avec les accepteurs d'électrons.

Les acides de Lewis (chlorures, fluorures, oxyfluorures, oxydes) sont de bon candidats pour la formation de ce type de C.I.G. Si certains C.I.G peuvent être obtenus en l'absence d'une atmosphère oxydante, pour d'autres la présence d'un tel milieu est indispensable.

2.1 Intercalation des fluorures et des oxyfluorures en l'absence d'atmosphère oxydante.

2.1.1 Hexafluorures MF_6.

Beaucoup d'hexafluorures MF_6 (M = Mo, Os, Re, Ir, Pt, U) [1-4] forment un premier stade avec le graphite sous leur propre atmosphère. La différence de réactivité peut engendrer des conditions de synthèses différentes. L'intercalation de MoF_6 est par exemple obtenue à température ambiante sur 10 jours, celle de OsF_6 à -120°C sur quelques jours. Une telle réaction s'accompagne souvent d'une réduction du degré d'oxydation du métal: partielle ou complète pour U [2, 3], +5 pour Mo et Os, +4 pour Pt [4].

Tableau 1: *Composition et période d'identité de C.I.G-MF_6* [1-4].

MF_6	MoF_6	OsF_6	ReF_6	IrF_6	PtF_6	UF_6
x dans C_xMF_6	8-11	8	10	8	12	9
I_c (nm)	0,835	0,81	0,835	0,805	0,756	-

2.1.2 Pentafluorures MF_5.

Des stades de 1 à 3 peuvent être obtenus avec AsF_5 (C_8AsF_5 pour un premier stade) simplement en jouant sur les conditions opératoires [5, 6]. Avec l'antimoine, un premier stade $C_{6,5}SbF_5$ est obtenu en 20 jours à 70 °C [7, 8]. Une réduction partielle du métal a également lieu pendant l'intercalation. L'intercalation de RuF_5 (stade 1; $C_5RuF_{4,5}$) et OsF_5 (stade 1; C_8OsF_5) s'effectue respectivement à 120 et 190 °C [9].

2.1.3 Oxyfluorures.

Hamwi et Touzain [10] ont obtenu un premier stade à partir de $MoOF_4$ ($C_{8,8}MoOF_4$) en 2 jours, en l'absence d'atmosphère oxydante. Avec WOF_4, seuls des stades plus élevés (≥ 4) ont été observés. CrO_2F_2 [11-13] est connu pour s'intercaler dans le graphite en donnant un composé de troisième stade ($C_{22\text{-}24}CrO_2F_2$).

2.2 Intercalation des fluorures et des oxyfluorures en présence d'une atmosphère oxydante Cl_2, F_2 ou CrO_2F_2.

2.2.1 Hexafluorures MF_6 et oxyfluorures MO_nF_{6-2n}.

La présence d'une atmosphère oxydante, telle que Cl_2 sous haute pression, est indispensable à l'intercalation de WF_6 ($2^{ème}$ stade $C_{28}WF_6$) [14]. Elle contribue également à une amélioration de l'intercalation d'autres fluorures (NbF_5, TaF_5).

Des premiers stades de composition $C_{10\text{-}20}MF_6$ (M = Mo, W, Re) [15, 16] sont facilement obtenus, en quelques heures, sous courant de fluor et à température ambiante ou très modérée. L'intercalation en présence de fluor conduit à la formation, en plus de MF_6, d'espèces anioniques MF_7^- et MF_8^{2-} intercalées. Les oxyfluorures WO_2F_2 et WOF_4 sont également susceptibles d'être intercalés sous fluor en donnant un premier stade dans les deux cas [16].

2.2.2 Pentafluorures MF_5 et oxyfluorures MO_nF_{5-2n}.

Sous atmosphère de chlore, Melin et al. [7] ont obtenu un second stade pour NbF_5 et TaF_5. En augmentant la pression jusqu'à une dizaine d'atmosphère, Ravaine et al. [17] ont atteint un premier stade $C_{8,5}TaF_5$. A 110 °C, avec une pression variant respectivement de 1 à 5 atmosphères [10], un premier et un second stade de composition $C_{8,3}NbF_5$ et $C_{16,6}NbF_5$, ont pu être obtenus. Sous forte pression de chlore, à une température inférieure à 90 °C, VOF_3 donne des C.I.G de stades compris entre 3 et 5 [18].

A pression atmosphérique de fluor, un $2^{ème}$ stade de composition $C_{15}VOF_4$ est obtenu, suite à la co-intercalation de VOF_3 et de F_2 [19]. En utilisant le même mode de synthèse que

pour MF_6, Hamwi et al. [15] ont inséré NbF_5, TaF_5 et IF_5 sous forme de premiers stades, avec co-intercalation d'espèces anioniques de type MF_n^{m-}. A partir du vanadium et sous fluor, les stades 1 à 8, de composition $C_{8n}VF_5$, n étant le stade d'intercalation, peuvent être observés [20].

2.2.3 Tetrafluorures MF_4.

TiF_4 s'intercale seulement en présence d'une atmosphère oxydante de chlore ou de fluor. Pour une pression de chlore supérieure à 5 bar, un composé $C_{19-24}TiF_4$ de 3ème stade est obtenu.

Sous atmosphère de F_2, en quelques heures (P ≈ 1bar, T < 250 °C) un stade 2 ($C_{10-16}TiF_y$) est atteint [21, 22]. Mouras et al. [15] ont obtenu un premier stade $C_{9,2}TiF_4$, l'intercalat est un mélange de TiF_4 et TiF_6^{2-}. GeF_4 a également été intercalé sous forme d'un premier stade [23].

2.2.4 Trifluorures MF_3.

BF_3 donne un premier stade $C_{7,3}BF_3$ sous atmosphère de fluor [15]. L'espèce anionique BF_4^- est également observée. Selig et al. [24] ont obtenu des stades 1 à 3 par réaction de graphite HOPG en plaquette avec BF_3 sous F_2.

2.2.5 Co-intercalation sous atmosphère de CrO_2F_2.

L'utilisation d'une atmosphère oxydante de CrO_2F_2 lors de l'intercalation de fluorures se traduit par l'existence de composés ternaires G-MF_n-CrO_2F_2 [12]. Un premier stade est atteint pour VOF_3, NbF_5, TaF_5, MoF_6, $MoOF_4$, WF_6 et WOF_4 intercalés sous CrO_2F_2.

2.3 Intercalation de fluorures et d'oxyfluorures en présence de HF.

L'intercalation des fluorures dans HF liquide donne de bons résultats. Il convient toutefois de noter que HF n'est pas une atmosphère oxydante. Les fluorures étudiés doivent être solubles dans HF anhydre. Des composés de second stade avec SnF_4, PbF_4, CrF_5, RhF_5, $LiBF_4$ et K_2NaPdF_6 peuvent être obtenus en milieu HF [25-27]. Deux exemples de composition sont $C_{17-35}SnF_4$ et $C_{11-18}PbF_6$ [28]. L'intercalation de RhF_5 dans le graphite conduit à un second stade $C_{28}RhF_{5,9}H_{1,3}$, obtenu par co-intercalation du fluorure avec HF_2^-. AuF_3 [29], WF_6 et VOF_3 [14], à des températures comprises entre 20 et 60 °C, donnent respectivement un premier, un second et un quatrième stade.

2.4 Propriétés électrochimiques des C.I.G-fluorures.

D'un point de vue pratique, l'utilisation de C.I.G dans les batteries au lithium donne des valeurs initiales de f.e.m en circuit ouvert élevées (4,5-5 V). Les courbes de décharges présentent une lente diminution du potentiel sans plateau particulier. L'insertion du lithium conduit à différentes valeurs de x dans $C_mLi_xMF_n$ (tableau 2).

Tableau 2: *Valeurs de x dans $C_mLi_xMF_n$.*

MF_n	TaF_5	NbF_5	TiF_4	VF_6	ReF_6	WF_6	NbF_5	TaF_5	TiF_4
x	5	3,5	3	4,5	1,91	2,2	0,6	0,51	1,5
Ref.	31		32		33				

La différence observée pour des composés semblables (TaF_5 et NbF_5) s'explique par des taux de fluorures et des méthodes de synthèses différents.

La réduction électrochimique des C.I.G-MF_n (ou C.I.G-MO_mF_n) a lieu généralement en deux étapes [33]:

1. Réduction du carbone

$$C_m^{\delta+}MF_{n+d}^{\delta-} + \delta\, Li^+ + \delta\, e^- \longrightarrow C_mLi_\delta MF_{n+\delta} \quad (1)$$

2. Réduction du métal

$$C_mLi_\delta MF_{n+\delta} + q\, Li^+ + q\, e^- \longrightarrow C_mLi_{\delta+q}MF_{n+\delta} \quad (2)$$

Une décomposition chimique du complexe formé peut avoir lieu selon

$$C_mLi_{\delta+q}MF_{n+\delta} \longrightarrow C_mMF_{n-q}(LiF)_{q+\delta} \quad q < p \quad (3)$$

Le caractère irréversible de la réaction 3 implique que les C.I.G peuvent seulement être utilisés comme batterie primaire.

2.5 Composés d'intercalation avec les oxydes.

Très peu d'études ont été consacrées à l'intercalation des oxydes dans le graphite et seuls quelques-uns ont pu y être intercalés avec succès. L'intercalation d'un oxyde a été réalisée pour la première fois par Croft [34] en 1956 (action directe de CrO_3 sur le graphite) et les deux C.I.G $C_{6,8}CrO_3$ et $C_{99}MoO_3$ ont été recensés. Plus tard Skowronski [35] a intercalé CrO_3 par deux méthodes: une méthode d'imprégnation du graphite dans une solution aqueuse

de CrO_3 à 70 °C suivi d'un chauffage à 200 °C ou une réaction du graphite avec CrO_3 fondu. Dans les deux cas la composition finale est d'environ $C_{13}CrO_3$.

L'intercalation de Re_2O_7 a été réalisé par action de celui-ci sur le graphite en phase liquide et un premier stade $C_{5\text{-}6}Re_2O_7$ se décomposant facilement en un second stade et ReO_3 a été obtenu [36]. Des stades 4, 5 et un mélange de 3ème et de 4ème stade ($C_{23}Re_2O_7$), obtenus par action de Re_2O_7 sur le graphite sous diverses atmosphères (O_2, N_2, Ar), ont été isolés par Scharff et al. [37]. En utilisant une méthode similaire Fröba et Metz [38] ont synthétisés un 3ème stade.

Fuzellier [37] signale en outre que Mn_2O_7 et SeO_3 ont également pu être insérés dans le graphite. En revanche, les oxydes de Sb (+III, +IV, +V), Te (+II, +III) et V_2O_5 n'ont jamais pu être insérés à ce jour.

3. Techniques électrochimiques - aspects expérimentaux.

Dans cette partie consacrée aux techniques électrochimiques, nous décrirons les différentes méthodes utilisées aussi bien pour caractériser l'insertion du lithium dans les carbones désordonnés que dans les autres matériaux d'électrodes étudiés dans ce travail.

3.1 Système à milieu électrolyte liquide.

L'insertion électrochimique du lithium est réalisée à l'aide d'une cellule électrochimique à deux électrodes dont le schéma est représenté sur la figure 1. Le montage de la cellule est réalisé dans une boite à gants sous atmosphère d'argon. Un joint en PTFE assure ensuite l'étanchéité de la cellule.

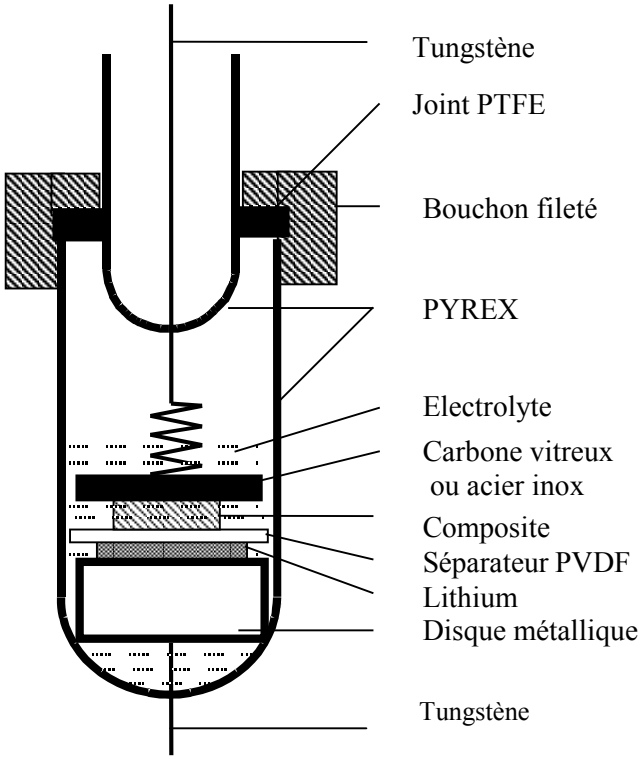


Figure 1: *Cellule électrochimique utilisée en milieu électrolyte liquide.*

Elle est composée de :

- Un pôle négatif en tungstène avec une soudure en verre
- Un collecteur de courant en acier inoxydable servant de support
- Un disque en lithium collé par pression contre le disque en acier
- Un séparateur en PVDF

- L'électrode composite constituée du matériau carboné à étudier déposé sur un disque en carbone vitreux ou en acier
- Un pôle positif en tungstène soudé au second tube de verre Pyrex

L'anode est constituée d'un disque découpé dans une feuille de lithium de 0,5 mm d'épaisseur. Le lithium joue le double rôle d'électrode de référence et de contre électrode.

Les électrolytes utilisés peuvent être une solution molaire de $LiClO_4$ dans le carbonate de propylène (1M $LiClO_4$/CP) ou un mélange à volume égal de carbonate d'éthylène (1,5 $mol.kg^{-1}$ $LiClO_4$/CE) et de carbonate de propylène (1M $LiClO_4$/CP). Le carbonate de propylène est préalablement distillé deux fois avant emploi, le carbonate d'éthylène est déshydraté par dégazage, à température ambiante durant une nuit, et $LiClO_4$ est dégazé une nuit à 100 °C.

Dans le cas général, la cathode est constituée d'un mélange du matériau carboné (83 %), d'un liant PVDF (10 %) et de noir de carbone (7 %), afin d'améliorer la conductivité électronique et le mouillage de l'électrode par l'électrolyte. Le mélange est versé dans du CP puis homogénéisé par agitation magnétique pendant deux heures. La suspension est ensuite déposée sur un disque (carbone vitreux ou acier) chauffé. Après évaporation on obtient un dépôt homogène du composite. Les éventuelles traces d'eau ou de CP sont éliminées par dégazage à 150 °C pendant deux heures.

3.2 Système à milieu électrolyte solide.

La cellule utilisée en milieu électrolyte solide est décrite ci-dessous.

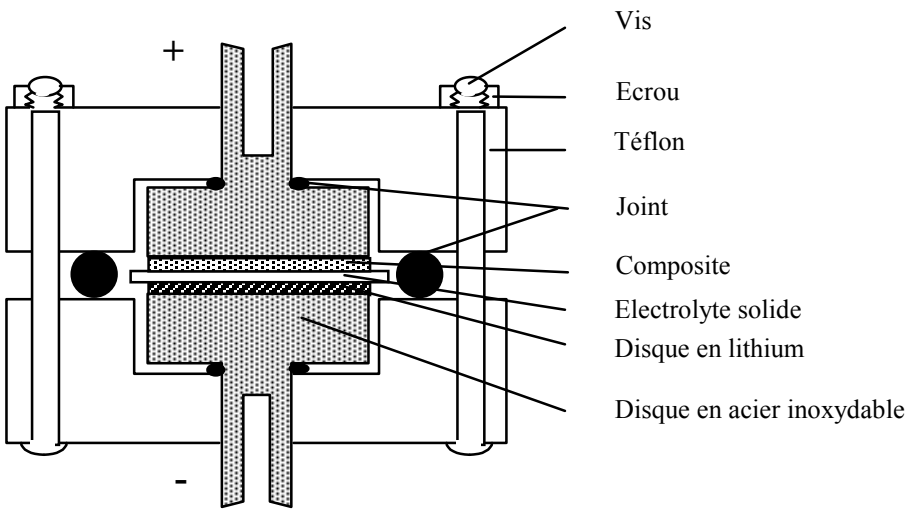


Figure 2: *Cellule électrochimique utilisée en milieu électrolyte solide.*

Elle est composée de deux connecteurs en acier inoxydable, placés à l'intérieur d'un système étanche en téflon, séparés successivement par:

- Un disque de lithium
- L'électrolyte solide
- Le composite du matériau à étudier

L'électrolyte utilisé est $(POE)_8LiClO_4$, et nécessite une préparation préalable sous forme de film mince. Le polyoxyde d'éthylène et $LiClO_4$ sont mélangés dans le rapport 8 moles d'oxyde d'éthylène $(-CH_2-CH_2-O)_n$ pour 1 mole de $LiClO_4$. Le mélange est dissous dans l''acétonitrile (20 mL pour 344 mg de POE et 101 mg de $LiClO_4$), puis agité magnétiquement pendant cinq heures. 30 minutes après la fin de l'agitation (temps nécessaire à l'élimination des bulles d'air), la solution est versée dans un anneau de 5 cm de diamètre posé sur un support lisse en téflon. Après évaporation de l'acétonitrile, les membranes sont dégazées sous vide une nuit à 60 °C, puis stockées en boite à gants. Deux ou trois semaines de cristallisation sont nécessaires pour que le film présente les propriétés indispensables à son utilisation en électrochimie.

Comme dans le cas de l'électrolyte solide, l'anode en lithium sert à la fois d'électrode de référence et de contre électrode.

Le composite est constitué d'un mélange matériau carboné / POE / $LiClO_4$. LiClO4 est ajouté dans les mêmes proportions stœchiométriques que l'électrolyte solide. Le mélange est placé dans un peu d'acétonitrile puis agité une heure, avant d'être déposé sur un disque en acier. Après évaporation du solvant, le dépôt est dégazé une nuit à 80 °C.

La cellule est montée en boite à gants sous atmosphère d'argon. Sa température de fonctionnement est de 80 °C (température permettant d'optimiser la conductivité de l'électrolyte solide).

3.3 Méthodes électrochimiques d'intercalation.

Nous avons utilisé les deux techniques classiques d'intercalation électrochimique:

- La méthode galvanostatique
- La voltammétrie cyclique

Les courbes électrochimiques sont enregistrées à partir d'un ensemble potentiostat/galvanostat interfacé via un ordinateur de type PC, permettant l'acquisition des données expérimentales.

3.3.1 Insertion en mode galvanostatique.

Cette technique consiste à appliquer un courant constant et à suivre l'évolution du potentiel en fonction du taux d'insertion. On peut exprimer ce dernier de deux façons:

- par l'évolution du rapport stœchiométrique Li_xH, où H représente le réseau hôte. Dans le cas du graphite, la capacité maximale est LiC_6, la "formule" du réseau hôte est alors C_6.

- par l'évolution au cours du temps de la quantité d'électricité mise en jeu, exprimée en mAh/g. Dans ce cas, le graphite possède une capacité maximale de 372 mAh/g.

La masse prise en compte est uniquement celle du matériau actif dans le composite. L'intensité du courant appliqué doit être la plus faible possible (de l'ordre de quelques dizaines de microAmpères) afin de se rapprocher au plus près des conditions d'équilibre thermodynamique du système.

Nous avons utilisé une densité de courant comprise entre 10 et 20 mA par gramme de matériau actif.

3.3.2 Intercalation par voltammétrie cyclique.

La voltammétrie cyclique consiste à cycler dans un domaine de potentiel, en le parcourant par pas de potentiel successifs, et à mesurer le courant circulant dans le système électrochimique. L'appareillage utilisé dans ce travail permet d'effectuer des sauts de potentiels de 1 mV. Le balayage a lieu à partir d'une tension E_0, dépendante du matériau, également appelée f.e.m sous courant nul (OCV) jusqu'à une valeur E_1. Le balayage continue ensuite entre 2 valeurs E_1 et E_2 ($E_2 \neq E_0$).

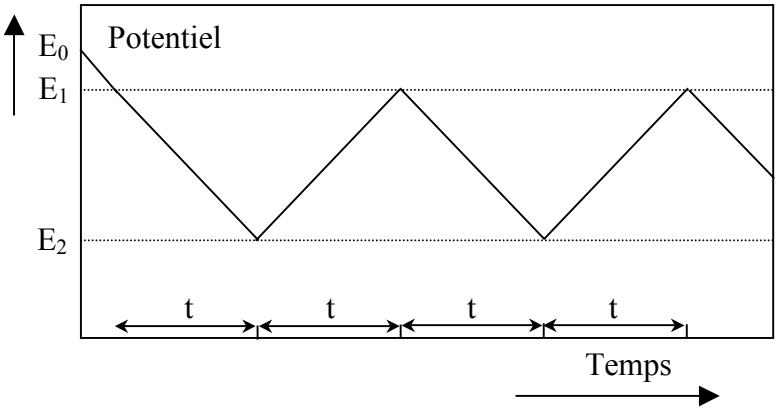


Figure 3: *Evolution du potentiel imposé lors d'une voltammétrie cyclique. La vitesse de balayage varie de 60 mV/min à 1,5 mV/min.*

4. Synthèse, caractérisation de C.I.G-oxyfluorures obtenus par échange fluor-oxygène.

La bibliographie montre que l'intercalation d'oxydes dans le graphite est, à de rares exceptions près, très difficile, voire impossible. En effet, l'intercalation d'une espèce dans le graphite n'est réalisable que lorsque cette espèce est gazeuse ou liquide à la température de stabilité de la matrice. Il faut en outre que cette espèce soit très oxydante ou très réductrice. Si, les métaux alcalins et bon nombre d'halogénures remplissent ces conditions à des températures dans lesquelles la structure en feuillets du graphite est stable, quasiment aucun oxyde ne présente de telles propriétés physico-chimiques.

D'un point de vue application, les composés d'intercalation du graphite peuvent être utilisés comme matériaux d'électrodes, en raison de leur conductivité mixte: électronique par les plans de graphène et ionique par les intercalants. Cependant, les C.I.G à base de fluorures sont instables vis à vis de l'air, et comme mentionné plus haut, bien connus pour ne pouvoir être utilisés que comme pile (aucune réversibilité). Les oxydes sont souvent bons conducteurs et possèdent l'avantage de pouvoir être utilisé dans une batterie (réversibilité), d'où l'intérêt de remplacer le fluor par l'oxygène dans les C.I.G.

A cet effet nous avons mis au point une nouvelle méthode de synthèse permettant d'obtenir des oxydes intercalés dans le graphite. Cette synthèse s'effectue à partir d'un précurseur C.I.G-fluorure, l'oxyde étant obtenu in situ via une réaction d'échange entre le fluor de l'halogénure intercalé et l'oxygène d'un composé oxygéné.

Dans un premier temps, nous décrirons la synthèse et la caractérisation des précurseurs C.I.G-fluorure ou C.I.G-oxyfluorures utilisés, puis dans un second temps la synthèse et la caractérisation des composés après échange fluor-oxygène.

Les produits ainsi formés seront étudiés en tant que matériaux d'électrodes en milieu électrolyte liquide.

4.1 Synthèse, caractérisation des composés d'intercalation avec les fluorures (oxyfluorures) inorganiques.

Dans cette première partie concernant la synthèse des C.I.G-oxydes, nous allons nous intéresser à la synthèse des précurseurs C.I.G-fluorures. Ces derniers ont fait l'objet de nombreuses études antérieures [39] au laboratoire, nous les élaborerons donc à partir des conditions opératoires retenues lors de ces précédentes études.

D'une manière générale, la synthèse a lieu par réaction gaz-solide entre le fluorure gazeux et le graphite sous atmosphère de fluor, le fluorure (oxyfluorure) étant préparé par action directe du fluor gazeux sur le métal ou un oxyde métallique. Dans tous les cas de figure, les composés C.I.G-fluorures ou C.I.G-oxyfluorures possèdent une très grande réactivité vis à vis de l'air, ils doivent donc être récupérés, stockés et manipulés en boite à gants parfaitement purifiée et exempte de toute trace d'air et d'humidité.

4.1.1 Synthèse.

4.1.1.1 Synthèse des précurseurs C.I.G fluorures.

On peut distinguer deux cas de figure: les fluorures volatils à température ambiante (fluorures gazeux) et les fluorures non volatils à température ambiante (fluorures solides).

Fluorures gazeux.

Les fluorures gazeux utilisés dans cette étude sont MoF_6 et WF_6. La synthèse utilisée est décrite chapitre 1 et appelée synthèse dynamique (Ch. 1.4.2.1.1). Le métal (Mo, W) est placé dans la zone chauffée à la température de formation du fluorure, le graphite est lui placé dans la partie froide du four. Environ 500 mg de graphite de Madagascar (ø = 40 µm) sont utilisés, la quantité de métal en large excès, par rapport à la stœchiométrie C_8MF_n, variant de 1 à 3 g.

Fluorure solide.

Le fluorure employé est NbF_5. Dans ce cas, le graphite est placé à la même température que le métal (Ch. 1.4.2.2). La réaction a lieu à 120 °C pendant 5 heures.

4.1.1.2 Synthèse des précurseurs C.I.G-oxyfluorures.

La synthèse des composés C.I.G-oxyfluorures, nécessite au préalable l'obtention de l'oxyfluorure. Nous avons donc synthétisé préalablement l'oxyfluorure de vanadium VOF_3. Les deux types de composés que nous avons ensuite obtenus sont G-VOF_3 et G-VOF_3-CrO_2F_2 (co-intercalation).

Synthèse de VOF_3.

Celui-ci est préparé par action du fluor sur l'oxyde V_2O_5 selon la réaction (Ch. 1.4.3.1).

$$V_2O_5 + 3\ F_2 \longrightarrow 2\ VOF_3 + \frac{3}{2}\ O_2\ (300\ °C)$$

Synthèse de C.I.G-VOF_3.

Notre étude préliminaire [40] de la synthèse du composé C.I.G-VOF_3 à partir de l'oxyde de vanadium V_2O_5 a conduit à la formation de composés d'intercalation de stades élevés (> 7), présentant par conséquent un faible taux de VOF_3 inséré. Afin d'augmenter la réactivité, nous avons développé un mode opératoire impliquant un meilleur contact entre le graphite et VOF_3, et une synthèse dite statique a été employée. Le mélange graphite + VOF_3 en proportions stœchiométriques, 7:1, est réalisé dans un réacteur fermé (dispositif secondaire Ch. 1) sous atmosphère d'argon, l'enceinte étant ensuite remplie de fluor. Le système est alors chauffé à 60 °C pendant 24 heures.

Synthèse de C.I.G-VOF_3-CrO_2F_2.

On effectue dans ce cas une réaction dite de co-intercalation et le système utilisé est un peu différent du précédent. La réaction s'effectue toujours à partir d'un mélange graphite-VOF_3 (dans les mêmes proportions stœchiométriques que précédemment), mais cette fois sous atmosphère de CrO_2F_2. Le dispositif secondaire (refroidi dans de la glace salée à –21 °C) contenant le mélange graphite-VOF_3 est connecté au réacteur principal contenant environ 3 g de CrO_3. CrO_2F_2 est formé par passage de fluor gazeux dans le réacteur, selon la réaction $CrO_3 + F_2 \longrightarrow CrO_2F_2 + \frac{1}{2} O_2$, et se condense sur les parois froides du réacteur secondaire, qui est ensuite rempli d'azote puis chauffé à 60 °C pendant 24 heures. A cette température CrO_2F_2 et VOF_3 sont volatils, la co-intercalation s'effectue donc sous atmosphère de ces deux oxyfluorures.

4.1.1.3 Tableau récapitulatif des conditions opératoires.

Tableau 3: *Tableau récapitulatif des conditions opératoires de la synthèse des C.I.G. La masse de graphite utilisée dans chaque cas est de 500 mg.*

Métal ou oxyde métallique initial	Masse initiale de métal ou d'oxyde (g)	Fluorure ou oxyfluorure formé	Température de formation des espèces fluorées (°C)	Température de la réaction d'intercalation (°C)	Temps de réaction (h)	Atmosphère
Mo	1-3	MoF_6	300	20	5	F_2-MoF_6
W	1-3	WF_6	300	20	5	F_2-WF_6
Nb	1-3	NbF_5	120	120	5	F_2-NbF_5
V_2O_5	0,74	VOF_3	300	60	24	F_2-VOF_3
V_2O_5-CrO_3	0,74 (VOF_3) 1-3 (CrO_3)	VOF_3-CrO_2F_2	300	60	24	CrO_2F_2-VOF_3

4.1.2 Caractérisation des précurseurs C.I.G-fluorures et C.I.G-oxyfluorures.

La caractérisation portera sur la détermination de la formule chimique du composé, le stade d'intercalation et la mise en évidence de la liaison M-F des molécules intercalées.

4.1.2.1 Composés C.I.G-fluorures (MoF_6, WF_6, NbF_5).

La formule chimique est déterminée par prise de masse et le stade est facilement obtenu à partir des données de diffraction des rayons X. Le stade de chaque composé obtenu peut être également rapidement estimé à partir de la composition nominale de ce dernier. Dans le cas de premiers stades, les C.I.G synthétisés posséderaient des compositions proches de $C_{12}MoF_6$, $C_{14}WF_6$ et C_9NbF_5 [40]. Il est aisé de constater à partir des valeurs expérimentales du tableau 4 que les résultats obtenus ici correspondent donc à des composés deux fois moins riches.

Tableau 4: *Composition et stade pour les C.I.G-fluorures.*

Fluorure	Composition	Stade
MoF_6	$C_{20,5}MoF_6$	2
WF_6	$C_{24}WF_6$	2
NbF_5	$C_{19}NbF_5$	2

Les diffractogrammes des C.I.G (composés lamellaires) possèdent la propriété d'avoir comme raie la plus intense, la raie d'indice (00l) où l = n+1, n étant le stade d'intercalation. La valeur de la période d'identité I_c vérifie donc, pour un stade n, la relation $I_c = (n+1).d_{00n+1}$. Connaissant dans le cas des fluorures [41-44], l'épaisseur e de chaque molécule (e ≈ 0,5 nm), la valeur de la période d'identité peut être déduite théoriquement par $I_c = 0,335.n + e$ (0,335 est la distance en nm séparant deux feuillets de graphène), d'où $n = \frac{d_{(00n+1)} - e}{0,335 - d_{(00n+1)}}$. L'indexation des raies 00l autres que la raie principale s'effectue ensuite aisément à partir de $l = \frac{Ic}{d_{00l}}$.

Cependant, comme mentionné au paragraphe 2.2, l'intercalation sous courant de fluor peut donner lieu à la formation en quantité notable d'espèces anioniques interplanaires, de tailles différentes de celle de la molécule d'halogénure neutre. L'épaisseur moyenne qui en découle, fortement dépendante de la proportion de tels anions, est alors inconnue, bien que

s'éloignant peu de la valeur tabulée pour la molécule neutre. Le résultat du calcul du stade par l'intermédiaire de la relation explicitée ci-dessus s'avère particulièrement sensible à l'écart entre l'épaisseur de la molécule neutre, prise comme référence, et l'épaisseur moyenne réelle de l'intercalat. Une vérification par essais successifs de la validité du stade ainsi attribué doit donc être entreprise. La raie la plus intense est alors affectée arbitrairement des indices (002), puis (003), (004)... La valeur de la période d'identité correspondante est alors déduite dans chaque cas et permet de calculer une épaisseur moyenne pour l'intercalat. Le jeu d'indices retenu pour la raie principale est celui permettant d'aboutir à une valeur la plus proche possible de la valeur de référence pour la molécule neutre.

L'analyse des diffractogrammes des composés $C_{20,5}MoF_6$, $C_{24}WF_6$ et $C_{19}NbF_5$ (figure 4) confirme alors bien le caractère de second stade établi précédemment à partir de la composition. Alors que pour les composés $C_{20,5}MoF_6$ et $C_{24}WF_6$, les raies 00l sont présentes, dans le cas du composé $C_{19}NbF_5$ celles-ci sont absentes. Ces raies 00l, et plus particulièrement les raies 003n devraient dans ce cas être présentes. Leurs absences pour le composé $C_{19}NbF_5$ peut provenir, comme le montre le bruit de fond important, de la faible intensité des raies de diffraction, entraînant un rapport signal/bruit important, qui expliquerait que seule la raie 003 (très intense) ne soit visible.

Tableau 5: *Analyse des données de diffraction de chaque composé*.

Composé	Distance interréticulaire de la raie la plus intense (nm)	I_c (nm)	Calcul approché de la valeur du stade n	Stade réel du CIG	Epaisseur de référence [41, 42] de la molécule neutre (nm)
$C_{20,5}MoF_6$	0,387	1,162	1,7	2	0,475
$C_{24}WF_6$	0,384	1,152	1,9	2	0,478
$C_{19}NbF_5$	0,356	1,068	6,1	2	0,484

Les spectres Infra- Rouge (figure 5) des C.I.G-fluorures synthétisés présentent, en particulier, une bande située vers 750 cm^{-1}, correspondant à la liaison M-F dans MF_n. Dans la littérature, la vibration de la liaison M-F est en effet donnée à 741 cm^{-1} dans MoF_6 [45], 750 cm^{-1} dans WF_6 [46] et 734 cm^{-1} dans NbF_5 [47].

En plus des bandes provenant de l'intercalant, on note la présence, à environ 1600 et 1400 cm^{-1}, des bandes caractéristiques de la liaison C-C dans le graphite, ainsi qu'à environ 1100 cm^{-1} la présence de la bande de vibration C-F des fluorures de graphite, montrant une légère fluoration de surface de ce dernier au cours du processus de synthèse. Cette dernière reste cependant très faible comme en témoigne l'absence des pics caractéristiques du CF_x sur les diffractogrammes.

A titre de remarque, il convient de mentionner le fait que l'intercalation des fluorures MF_n dans le graphite, sous atmosphère de fluor, s'accompagne de l'oxydation du graphite selon la réaction:

$$x\,C + \frac{1}{2}F_2 \longrightarrow C_x^{+} + F^{-}$$

et également de l'insertion d'espèces anioniques MF_{n+m}^{m-}, dont la signature peut être clairement identifiée sur les spectres Infra- Rouge. Ainsi la liaison M-F dans MoF_7^- peut être caractérisée par une bande d'absorption à 645 cm^{-1} de faible intensité [46], cette bande n'est pas visible sur le spectre expérimental, ce qui peut s'expliquer par la faible intensité originelle de cette bande cumulé à un faible taux de MoF_7^- par rapport à MoF_6 dans le composé étudié.
L'anion moléculaire WF_7^- possède une liaison W-F dont les signaux caractéristiques en IR se situent à 715, 595 et 440 cm^{-1} [48]. Si la première bande n'est pas visible, sans doute masquée par le pied de la bande large à 750 cm^{-1}, les deux autres bandes apparaissent nettement. Pour WF_8^{2-}, deux bandes à 611 et 489 cm^{-1} correspondent à la liaison W-F [48]. Deux bandes similaires peuvent être identifiées à 610 cm^{-1} (peu intense) et 482 cm^{-1} sur le spectre.

Les espèces anioniques, NbF_6^- et NbF_7^{2-} sont caractérisées par une bande d'absorption à 585 et 650 cm^{-1}, respectivement [49]. Ces bandes sont soit absentes du spectre Infra-Rouge, soit de très faible intensité.

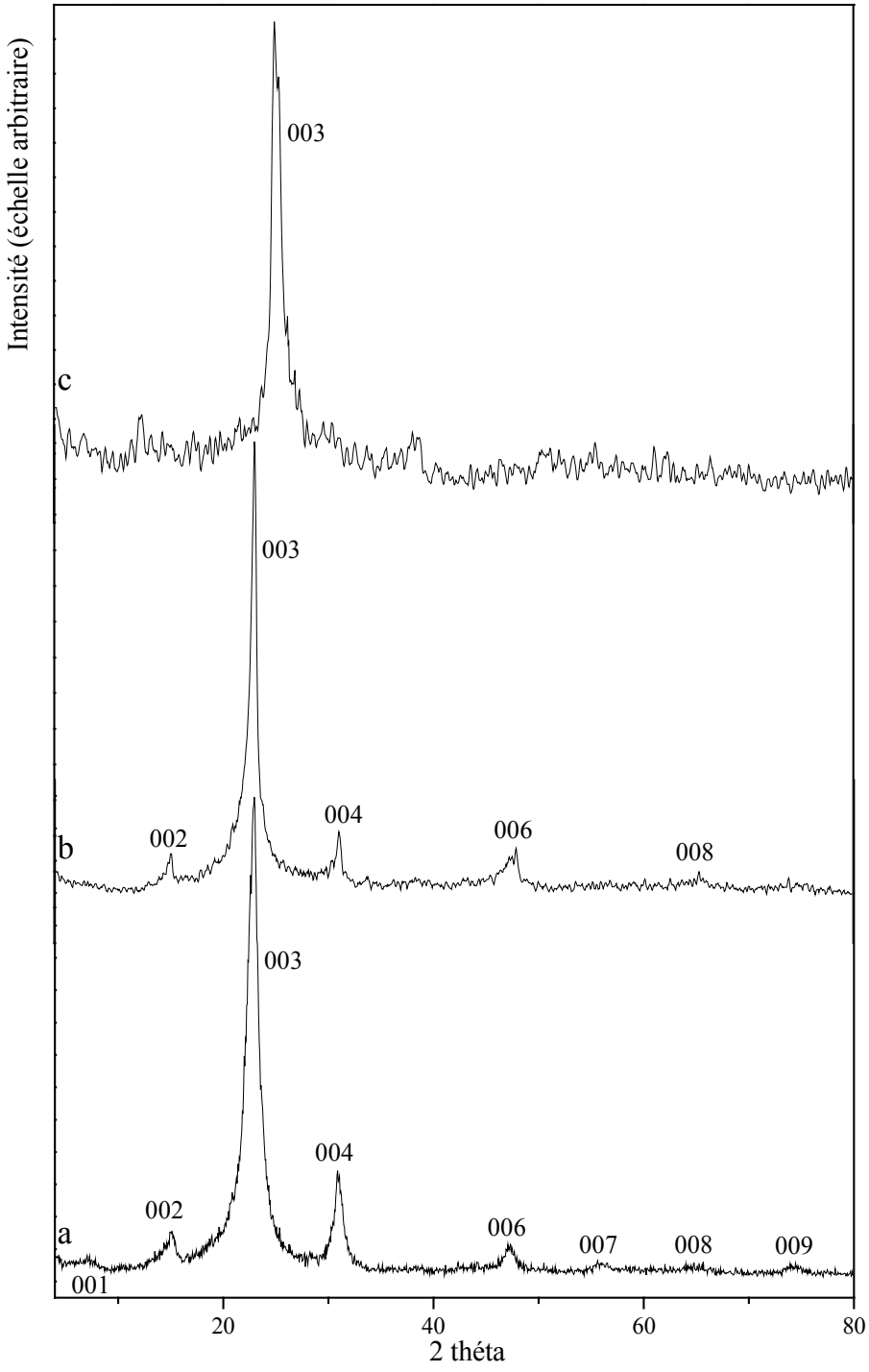


Figure 4: *Diffractogrammes de*

a) $C_{20,5}MoF_6$ *b)* $C_{24}WF_6$ *c)* $C_{19}NbF_5$.

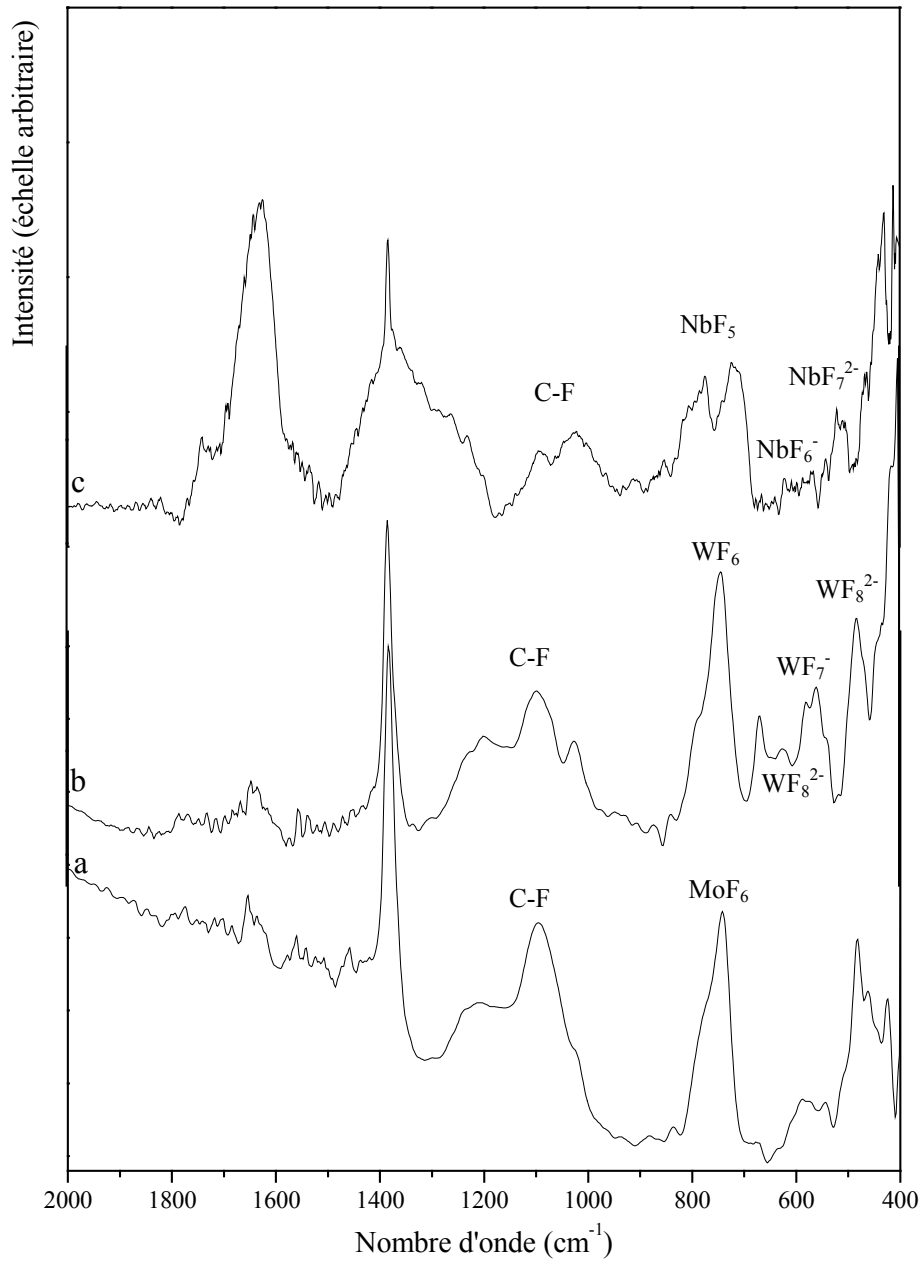


Figure 5: *Spectres d'absorption Infra- Rouge de*

a) $C_{20,5}MoF_6$ b) $C_{24}WF_6$ c) $C_{19}NbF_5$.

4.1.2.2 Composés C.I.G- oxyfluorures (VOF_3, VOF_3-CrO_2F_2).

Le tableau 6 rassemble les valeurs de la composition chimique obtenue par prise de masse, ainsi que le stade déterminé à partir des données de diffraction. Pour G-VOF_3-CrO_2F_2 la composition est établie en considérant que l'intercalation s'effectue par co-intercalation d'une molécule de VOF_3 pour une molécule de CrO_2F_2.

Tableau 6: *Composition et stade des C.I.G-oxyfluorures.*

Oxyfluorure	Composition
VOF_3	$C_{18}VOF_3$
VOF_3-CrO_2F_2	$C_{19}(VOF_3\text{-}CrO_2F_2)_{0,5}$ ou $C_{19}(VCrO_3F_5)_{0,5}$

Des études antérieures consacrées à l'insertion de VOF_3 sous Cl_2 [13] ont permis d'aboutir au mieux à la formation d'un troisième stade. Dans le cas présent, sous atmosphère statique de fluor, un troisième stade est également le meilleur résultat que nous ayons pu obtenir pour notre composé. Ce dernier est cependant nettement plus riche, le rapport C/M étant ici de 18 au lieu de 37 comme reporté précédemment.

Dans le cas de la co-intercalation de VOF_3 et CrO_2F_2 sous atmosphère de CrO_2F_2 [12 50], un premier et un troisième stade peuvent être formés. Le troisième stade ayant un rapport C/M égal à 22, supérieur à celui obtenu pour notre C.I.G.

La figure 6 représente les diffractogrammes de $C_{18}VOF_3$ et $C_{19}(VOF_3\text{-}CrO_2F_2)_{0,5}$. Ceux-ci permettent d'établir le caractère de troisième stade de ces deux composés.

Tableau 7: *Analyse des données de diffraction de chaque composé. (*) Epaisseur moyenne d'une "molécule" CrO_2F_2-VOF_3..*

Composé	Distance interréticulaire de la raie la plus intense (nm)	I_c (nm)	Calcul approché de la valeur du stade n	Stade réel du C.I.G	Epaisseur de référence [43, 44] de la molécule neutre (nm)
$C_{18}VOF_3$	0,370	1,480	2,7	3	0,466
$C_{19}(VOF_3\text{-}CrO_2F_2)_{0,5}$	0,370	1,485	2,5	3	0,462 *

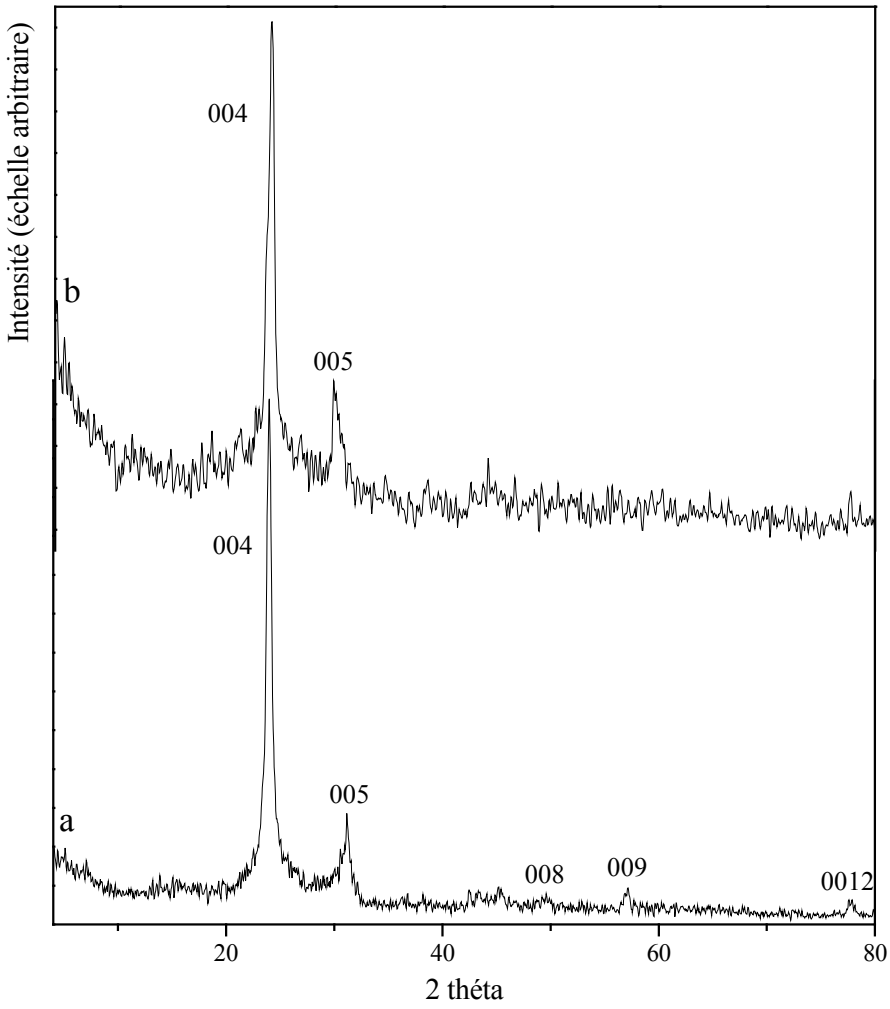


Figure 6: *Diffractogrammes de*
a) $C_{18}VOF_3$ *b) $C_{19}(VOF_3\text{-}CrO_2F_2)_{0,5}$.*

CrO_2F_2 et VOF_3 possèdent un spectre IR similaire. Les bandes proches de 750 cm^{-1} sont attribuées à la liaison M-F [48], la bande moins intense à 1040 cm^{-1} est quant-à elle attribuée à la liaison M-O [51 52]. La spectroscopie Infra-Rouge, dans le cas des oxyfluorures intercalés ne nous a pas permis de mettre en évidence la présence d'espèces anioniques insérées de type $MO_mF_{n+p}^{p-}$.

Comme précédemment, les bandes caractéristiques du graphite (1600 et 1400 cm^{-1}) et du CF_x (1100 cm^{-1}) sont également présentes.

La figure 7 représente les spectres d'absorption Infra-Rouge des composés $C_{18}VOF_3$ et $C_{19}(VOF_3\text{-}CrO_2F_2)_{0,5}$.

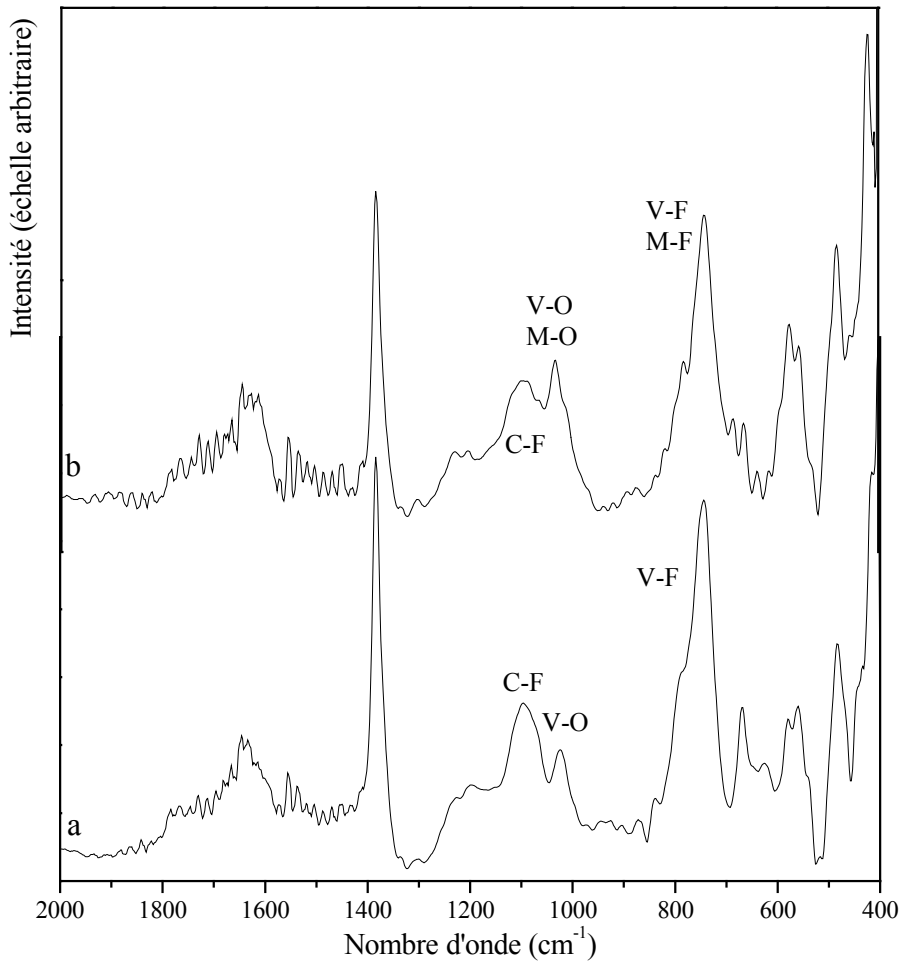


Figure 7: *Spectres d'absorption Infra- Rouge de*
a) $C_{18}VOF_3$ b) $C_{19}(VOF_3\text{-}CrO_2F_2)_{0,5}$.

4.1.3 Conclusions.

Nous avons réalisé l'insertion dans le graphite des fluorures MoF_6, WF_6 et NbF_5 sous atmosphère dynamique de fluor, ainsi que de l'oxyfluorure de vanadium (VOF_3) sous atmosphère statique de fluor ou de CrO_2F_2. Dans ce dernier cas, on observe la co-intercalation de VOF_3 et CrO_2F_2.

Si les précurseurs oxyfluorés obtenus présentent au mieux un caractère de troisième stade, nous nous sommes volontairement limités à l'obtention de précurseurs de second stade dans le cas des fluorures, alors que le premier stade peut être facilement atteint. Ceci s'est en

effet avéré nécessaire au bon déroulement de la seconde étape de la synthèse comme nous le verrons dans les paragraphes qui suivent.

4.2 Mise en œuvre et caractérisation de l'échange fluor-oxygène.

Dans ce chapitre, nous décrirons l'échange fluor-oxygène et la caractérisation des composés après échange.

Le but de cette étape est d'obtenir à partir des fluorures ou oxyfluorures insérés dans le graphite, des insérats hautement oxygénés. Des essais préliminaires effectués par Hamwi [53], ont montré que l'utilisation d'acides concentrés fortement oxydants, tels que HNO_3 ou H_2SO_4, permet d'envisager une oxygénation du fluorure selon $MF_n \longrightarrow MO_{\frac{n}{2}}$, mais s'accompagne d'une désintercalation et de l'obtention d'un mélange biphasé (par exemple: graphite et MoO_3). Nous avons donc envisagé une méthode d'échange fluor-oxygène utilisant des conditions moins "dures". Dans ce contexte, Winfield [54] explique que la façon la plus générale de substituer un fluorure est de remplacer les atomes de fluor par des atomes X en utilisant une molécule de type $[Me_3Si]_n$-X avec $n \geq 2$. L'échange sera donc effectué par l'intermédiaire d'un composé à base de silicium: l'hexaméthyldisiloxane (HMDSO): $(CH_3)_3$-Si-O-Si$(CH_3)_3$.

La réaction de substitution envisagée s'écrit:

Fluorure

$$C_xMF_n\ (s) + y\ (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3\ (l) \longrightarrow C_xMO_yF_{n-2y}\ (s) + 2y\ (CH_3)_3SiF\ (g)$$

Oxyfluorure

$$C_xMO_mF_n\ (s) + y\ (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3\ (l) \longrightarrow C_xMO_{m+y}F_{n-2y}\ (s) + 2y\ (CH_3)_3SiF\ (g)$$

4.2.1 Mode opératoire.

La synthèse s'effectue très simplement, en mélangeant les C.I.G et HMDSO sous argon, dans un tube en Pyrex fermé hermétiquement à l'aide d'un bouchon muni d'un joint en Téflon. La réaction a lieu à 100 °C pendant 2 jours (100 mg G.I.C-MF_n /MO_mF_n) dans 4-5 ml de HMDSO. A la fin de la réaction, l'HMDSO en excès est éliminé par évaporation à 100 °C.

4.2.2 Caractérisation des composés après échange.

La caractérisation portera sur la détermination de la formule chimique, le stade d'intercalation, la mise en évidence de la nature des liaisons métal-ligand.

4.2.2.1 Echange effectué à partir des C.I.G-fluorures.

Les oxyfluorures possédant des épaisseurs très proche de celles des fluorures, la méthode d'indexation des diffractogrammes reste identique. Ces derniers (figure 8) ne révèlent après échange aucune modification du stade du C.I.G et aucune trace d'espèces désintercalées. On constate donc que le rapport M/C n'est pas modifié par les conditions douces utilisées.

En conséquence, la formule chimique des composés après échange peut être déterminée à partir de la différence de masse engendrée par la substitution de deux fluors par un oxygène ($MF_n \longrightarrow MO_yF_{n-2y}$), le degré d'oxydation du métal ne changeant pas.

Les résultats quantitatifs des échanges sont répertoriés dans le tableau 8. La reproductibilité des différents essais s'est avérée très bonne. Les composés "échangés" sont stables à l'air sur une longue période.

Tableau 8: *Compositions des produits échangés. L'écart sur la variation du taux d'O dans la composition est établi par rapport à la moyenne issue de 4 ou 5 essais successifs pour chaque composé.*

Précurseurs C.I.G-fluorures	Composition moyenne des C.I.G oxygénés	Ecart sur la valeur d'O	Stade	I_c (nm)
$C_{20,5}MoF_6$	$C_{20,5}MoO_{2,5}F$	± 0,10	2	1,179
$C_{24}WF_6$	$C_{24}WO_{2,3}F_{1,4}$	± 0,30	2	1,159
$C_{19}NbF_5$	$C_{19}NbO_2F$	± 0,15	2	1,047

L'efficacité de la substitution peut être aisément vérifiée par spectroscopie Infra-Rouge. Les spectres figure 9 révèlent l'apparition systématique après substitution, d'une bande caractéristique de la liaison M-O (la liaison W-O dans WOF_2 et WOF_4 [55, 55] absorbe dans la zone 1035-1040 cm^{-1}). La composition obtenue après échange montre cependant que l'échange fluor- oxygène n'est pas total. Ce résultat est également confirmé par les spectres Infra- Rouge des composés échangés qui prouvent la conservation de certaines liaisons M-F en plus de l'apparition de liaisons M-O.

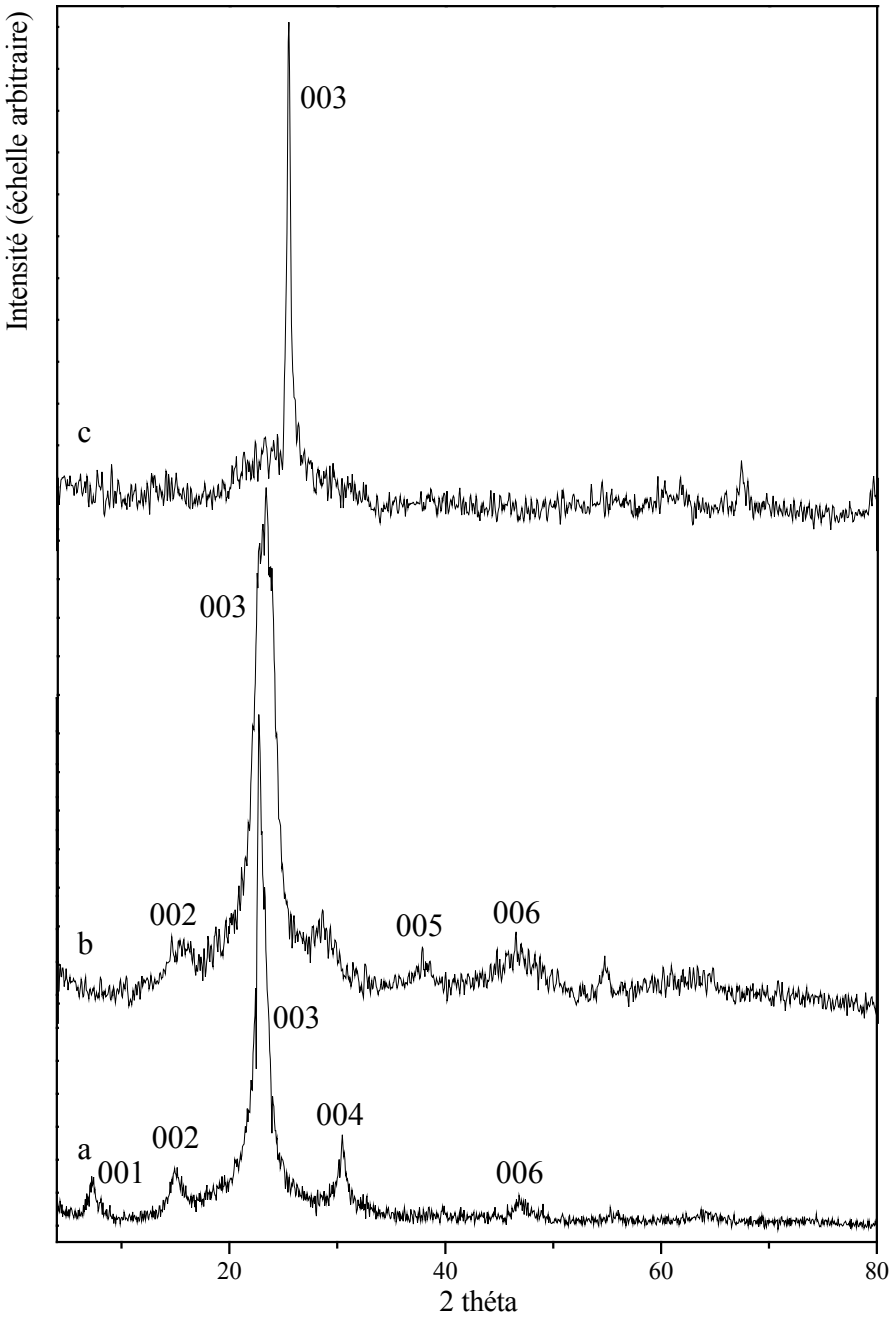


Figure 8: *Diffractogrammes de*

a) $C_{20,5}MoO_{2,5}F$ *b)* $C_{24}WO_{2,3}F_{1,4}$ *c)* $C_{19}NbO_2F$.

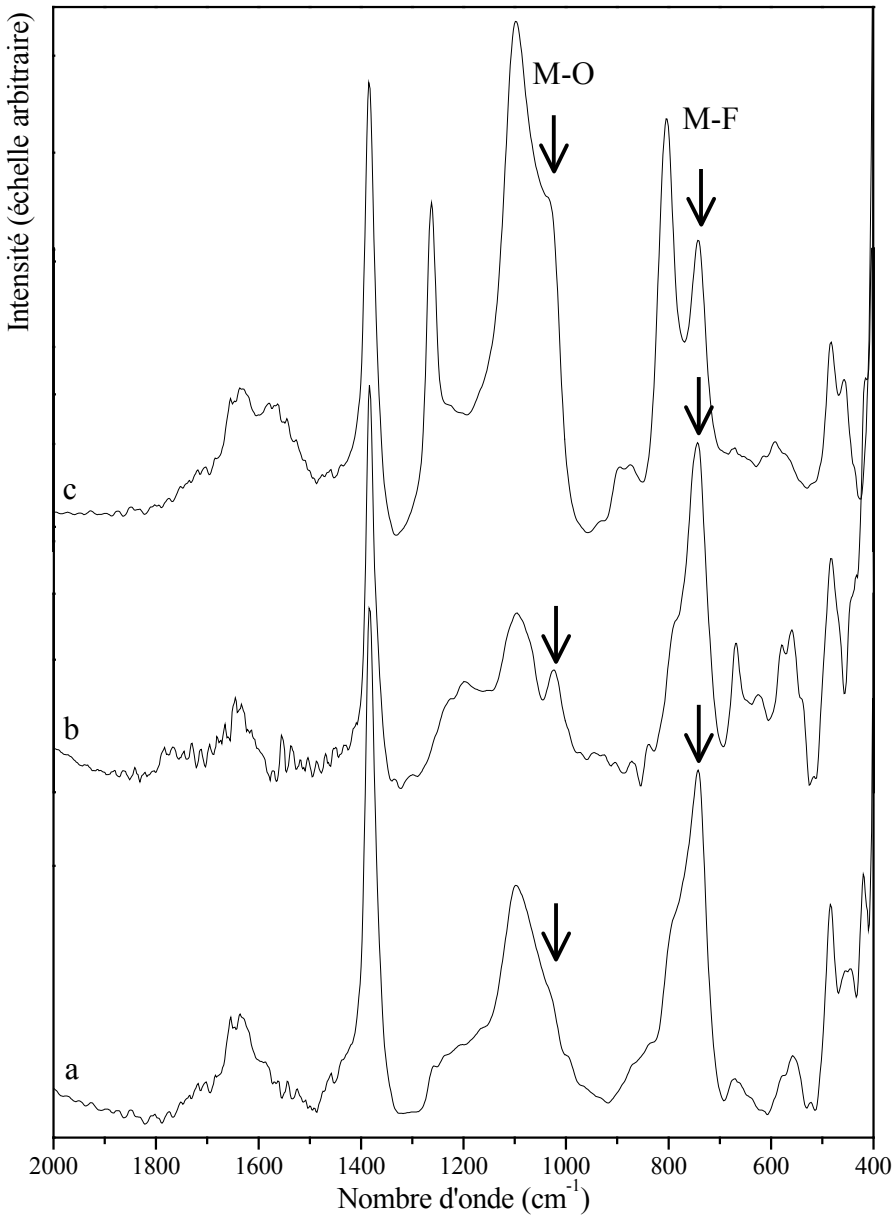


Figure 9: *Spectres d'absorption IR de*

a) $C_{20,5}MoO_{2,5}F$ *b)* $C_{24}WO_{2,3}F_{1,4}$ *c)* $C_{19}NbO_2F$.

Deux hypothèses peuvent être émises:

- L'échange résulte d'une substitution aléatoire des atomes de fluor, certaines molécules insérées étant complètement substituées, d'autres ne l'étant que partiellement ou pas du tout.

- L'échange résulte d'une substitution homogène et toutes les molécules de fluorures sont substituées de façon équivalente et de manière partielle: on aboutit ainsi à des oxyfluorures intercalés.

Pour trancher entre ces deux hypothèses, il s'est avéré nécessaire de procéder à des analyses complémentaires.

La stabilité et l'évolution des composés avec la température ont été étudiées par ATG sous atmosphère inerte. La figure 10 montre les courbes ATG des composés $C_{20,5}MoO_{2,5}F$ (figure 10.a) et $C_{24}WO_{2,3}F_{1,4}$ (figure 10.b), pour lesquels des pertes de masse de 8 et 20 % sont respectivement enregistrées avant 400 °C. De telles pertes représentent le départ d'espèces volatiles intercalées ne pouvant être que MOF_4, MO_2F_2 ou encore des molécules MF_6 n'ayant pas été affectées par la substitution (M = Mo, W).

Au-delà de 400 °C, la partie résiduelle de l'intercalant possède un caractère réfractaire. Sa nature est donc très probablement de type oxyde polymérisé.

La différence entre les quantités de phases volatiles dans ces deux cas de figure peut sans doute être imputable à l'acidité de Lewis marquée de MoF_6 qui lui confère une bonne affinité pour le groupement nucléophile Si-O-Si. Cette réactivité accrue engendre une substitution plus importante que dans le cas de WF_6 et par conséquent la formation d'une quantité plus importante de phase réfractaire entre les plans. Cette assertion est en partie confirmée par la comparaison des compositions moyennes des deux échantillons puisque le taux d'oxygène s'avère plus élevé dans $C_{20,5}MoO_{2,5}F$ que dans $C_{24}WO_{2,3}F_{1,4}$.

A plus haute température (500 °C) le graphite est réduit par les oxydes présents. La diffraction des rayons X montre que les résidus après ATG sont des oxydes.

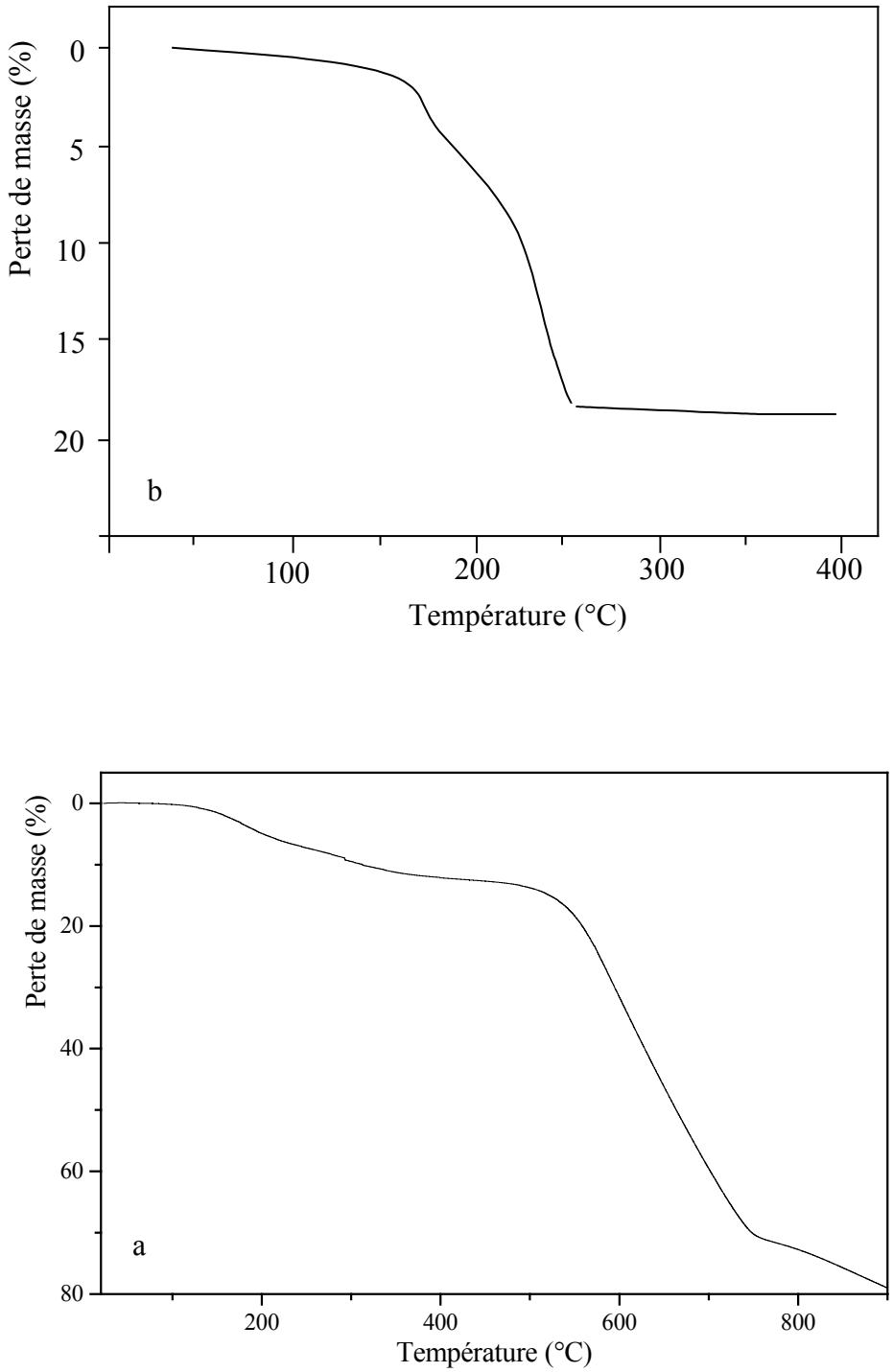


Figure 10: *Courbe d'analyse thermogravimétrique de $C_{20,5}MoO_{2,5}F$ (a) et de $C_{24}WO_{2,3}F_{1,4}$(b), les pourcentages massiques d'intercalant après échange sont respectivement de 38,7 et 46,2 %.*

De manière identique, l'ATG réalisée sur $C_{19}NbO_2F$ (figure 11) révèle une variation de masse de 12 % avant 400 °C, le résidu étant Nb_2O_5.

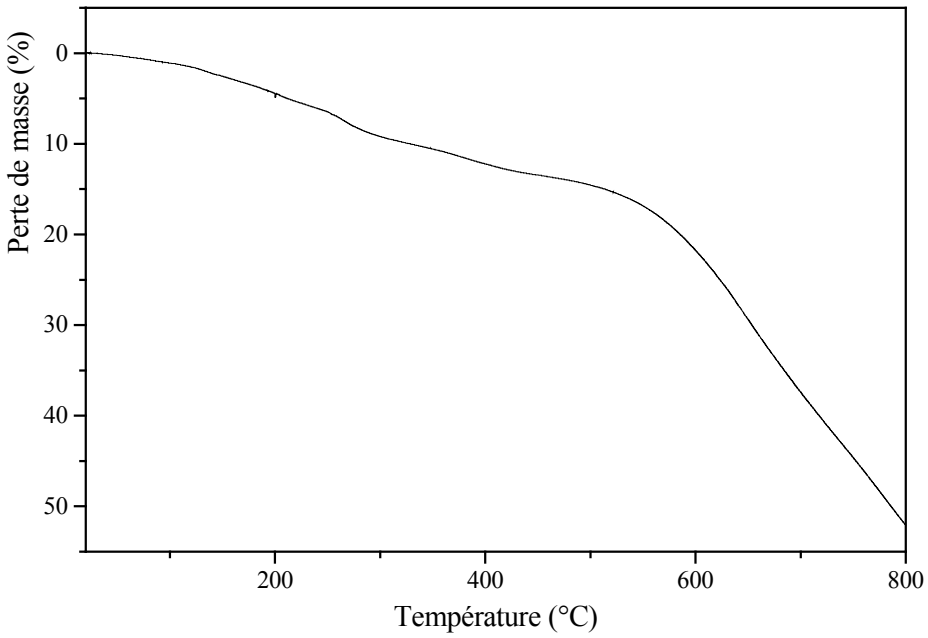


Figure 11: *Courbe d'analyse thermogravimétrique de $C_{19}NbO_2F$, le pourcentage massique d'intercalant après échange est de 38,7 %.*

Ces résultats permettent d'envisager une substitution fluor- oxygène non homogène (présence d'espèces volatiles et non volatiles intercalées).

La RMN confirme cette conclusion ainsi que la validité du schéma de décomposition thermique envisagé précédemment. En effet le spectre de RMN ^{19}F de l'échantillon $C_{20,5}MoO_{2,5}F$ (figure 12.a) montre la présence de signaux attribuables à des oxyfluorures (255 ppm) et à des molécules de MoF_6 n'ayant pas réagi (356 ppm). Les autres raies à -69 ppm et -103 ppm sont attribuées à C-F et H-F. Après chauffage à 400 °C sous vide (figure 12.b), seule la raie C-F demeure, indiquant la complète élimination à cette température des oxyfluorures volatils et des fluorures n'ayant pas réagi.

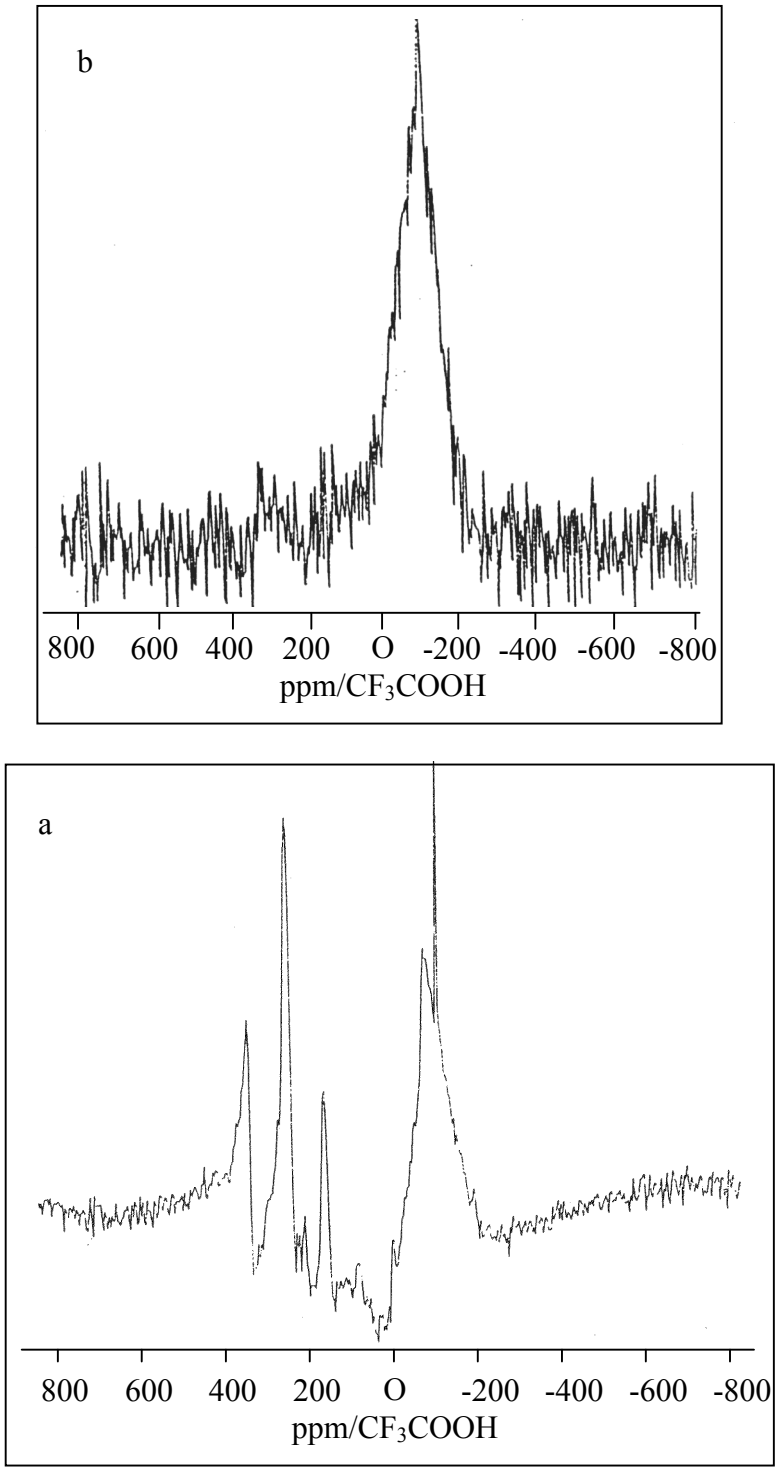


Figure 12: *Spectre RMN ^{19}F de*

a) $C_{20,5}MoO_{2,5}F$ b) $C_{20,5}MoO_{2,5}F$ (après chauffage à 400 °C).

Conclusion: la composition, les spectroscopies IR, RMN, et l'ATG permettent de conclure que ce nouveau mode de synthèse est un succès, bien que menant à une substitution aléatoire et par conséquent parfois incomplète des molécules de fluorures intercalées.

4.2.2.2 Echange effectué à partir des C.I.G oxyfluorures.

Le tableau 9 donne les compositions déterminées de la même façon que pour les C.I.G-fluorures, mais selon la réaction: $MO_mF_n \longrightarrow MO_{m+y}F_{n-2y}$. La perte de masse observée pour $C_{19}(VOF_3\text{-}CrO_2F_2)_{0,5}$ ne permet pas rigoureusement d'établir une composition mais uniquement de constater que la substitution est effective, car la stœchiométrie initiale n'est que théorique et que la réactivité de VOF_3 et CrO_2F_2 vis à vis de HMDSO peut être différente. Cependant, les éléments Cr et V possédant une masse atomique très proche, une bonne estimation de la composition peut être déterminée en employant la même méthode que dans le cas général.

Tableau 9: *Compositions des produits obtenus et écart sur la stœchiométrie de l'oxygène.*

C.I.G-oxyfluorures	Composition moyenne des C.I.G oxygénés	Ecart sur la valeur d'O (moyenne sur plusieurs essais)	Stade	I_c (nm)
$C_{18}VOF_3$	$C_{18}VO_{2,2}F_{0,6}$	±0,15	3	1,479
$C_{19}(VOF_3\text{-}CrO_2F_2)_{0,5}$ Ou $C_{19}(VCrO_3F_5)_{0,5}$	$C_{19}(VCrO_{4,6}F_{1,8})_{0,5}$	±0,20	3	1,472

La détermination des stades a été effectuée comme précédemment. La conservation du stade initial est encore vérifiée. Les données de diffraction sont présentées figure 13.

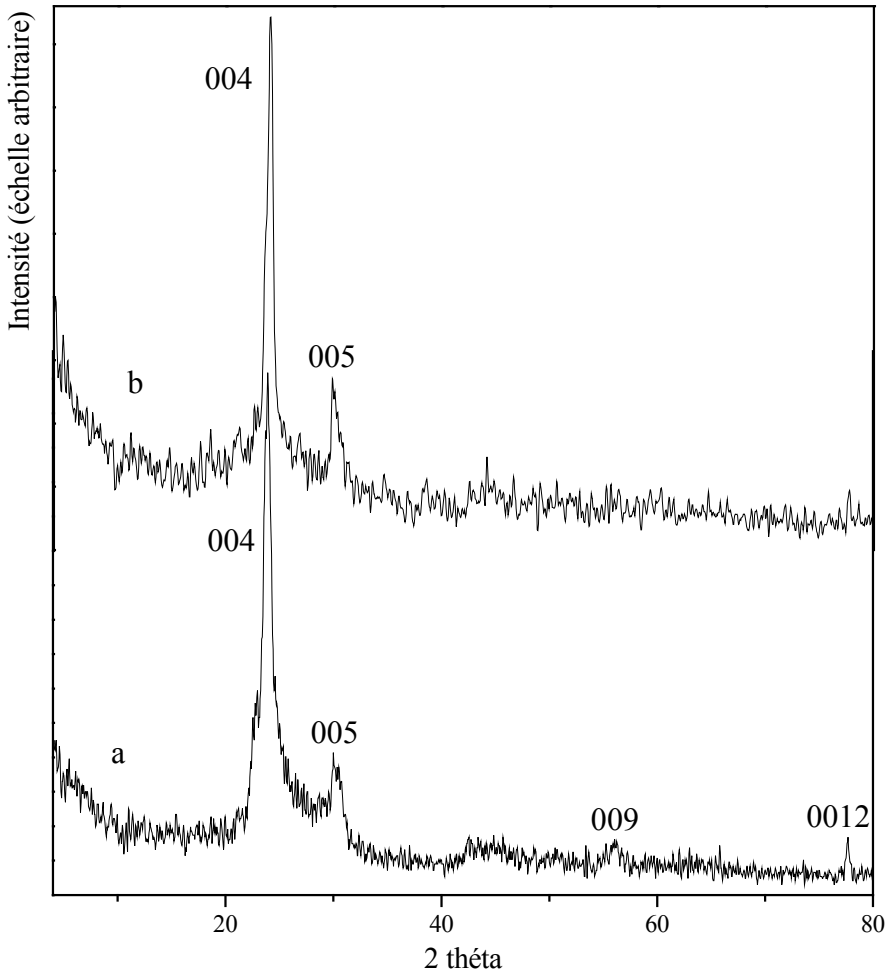


Figure 13: *Diffractogrammes de*
a) $C_{18}VO_{2,2}F_{0,6}$ *b)* $C_{19}(VCrO_{4,6}F_{1,8})_{0,5}$.

La encore, la composition indique une substitution incomplète des oxyfluorures. La spectroscopie Infra-Rouge confirme ce fait via la présence d'un signal (figure 14) lié à l'existence de liaisons M-F.

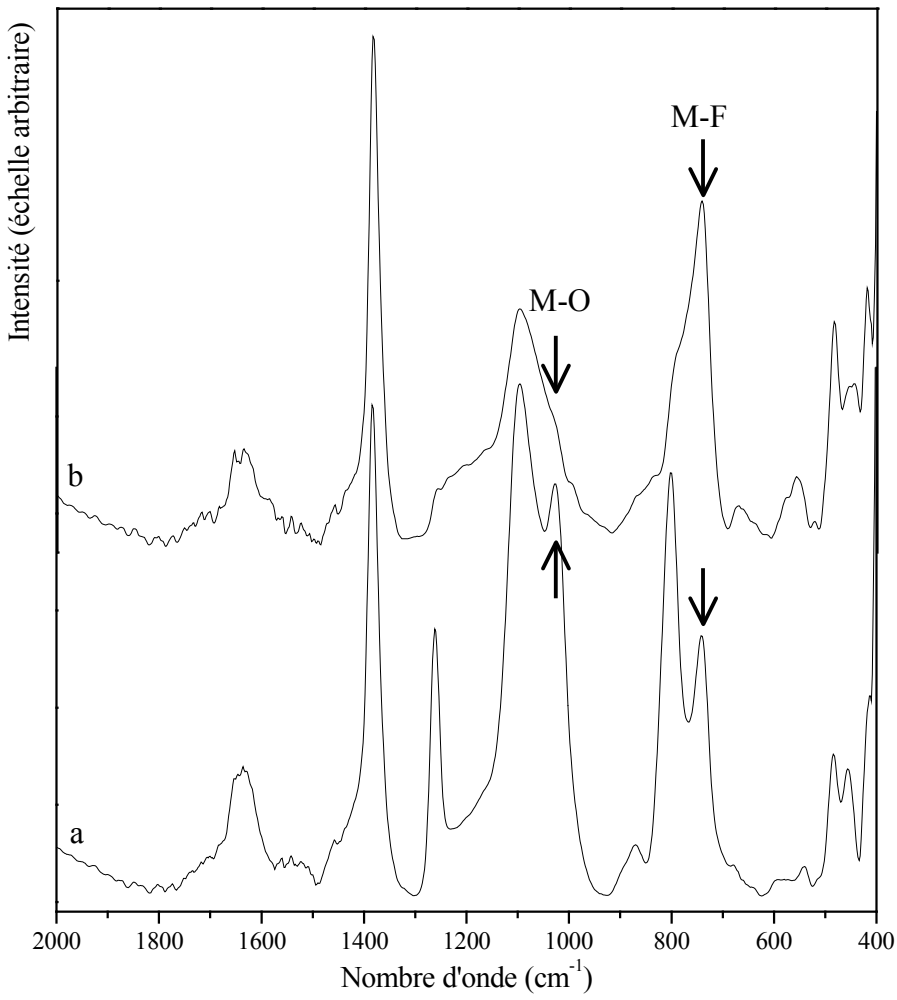


Figure 14: *Spectres d'absorption IR de*

a) $C_{18}VO_{2,2}F_{0,6}$ *b)* $C_{19}(VCrO_{4,6}F_{1,8})_{0,5}$.

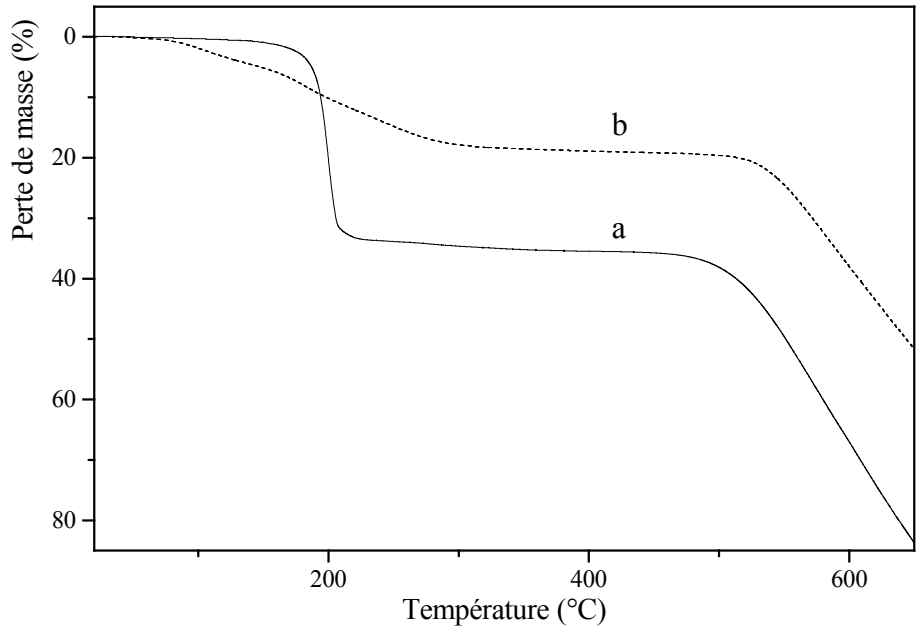


Figure 15: *Courbes d'analyse thermogravimétrique de $C_{18}VO_{2,2}F_{0,6}$ (a) $C_{19}(VCrO_{4,6}F_{1,8})_{0,5}$ (b), les pourcentages massiques d'intercalant après échange sont respectivement de 31,1 et 31,6 %.*

Les thermogrammes en atmosphère inerte de $C_{18}VO_{2,2}F_{0,6}$ et $C_{19}(VCrO_{4,6}F_{1,8})_{0,5}$ sont représentés figure 15. En dessous de 200 °C, on note une perte de masse de respectivement 33 % (fig 15.a) et 18 % (fig 15.b) représentant le départ d'espèces volatiles qui constituent une part non négligeable de la quantité totale d'intercalant. Les résidus récupérés après ATG dans ce cas sont V_2O_5 et un mélange V_2O_5-CrO_3.

L'échange effectué sur les précurseurs oxygénés conduit aux mêmes conclusions que dans le cas des fluorures. Le stade de départ est conservé, l'échange bien qu'effectif reste incomplet, les espèces interplanaires présentent un taux de substitution différent.

4.2.3 Modèle proposé pour l'échange.

4.2.3.1 Mécanisme réactionnel.

Sur le plan structural, un constat expérimental important repose sur la préservation du stade initial du précurseur si ce dernier est supérieur ou égal à 2.

Nous avons également utilisé comme précurseur un C.I.G-WF_6 de premier stade. La figure 16 représente les diffractogrammes d'un tel C.I.G avant et après échange. L'analyse de ces données montre sans ambiguïté que le résultat obtenu après échange est alors un mélange de deux C.I.G, respectivement de premier (Ic = 0,83 nm) et de second stade (Ic = 1,185 nm).

Un tel constat montre que l'échange nécessite la désintercalation du premier stade en un second stade. La quantité résiduelle de premier stade représente une partie du composé initial n'ayant pas réagi.

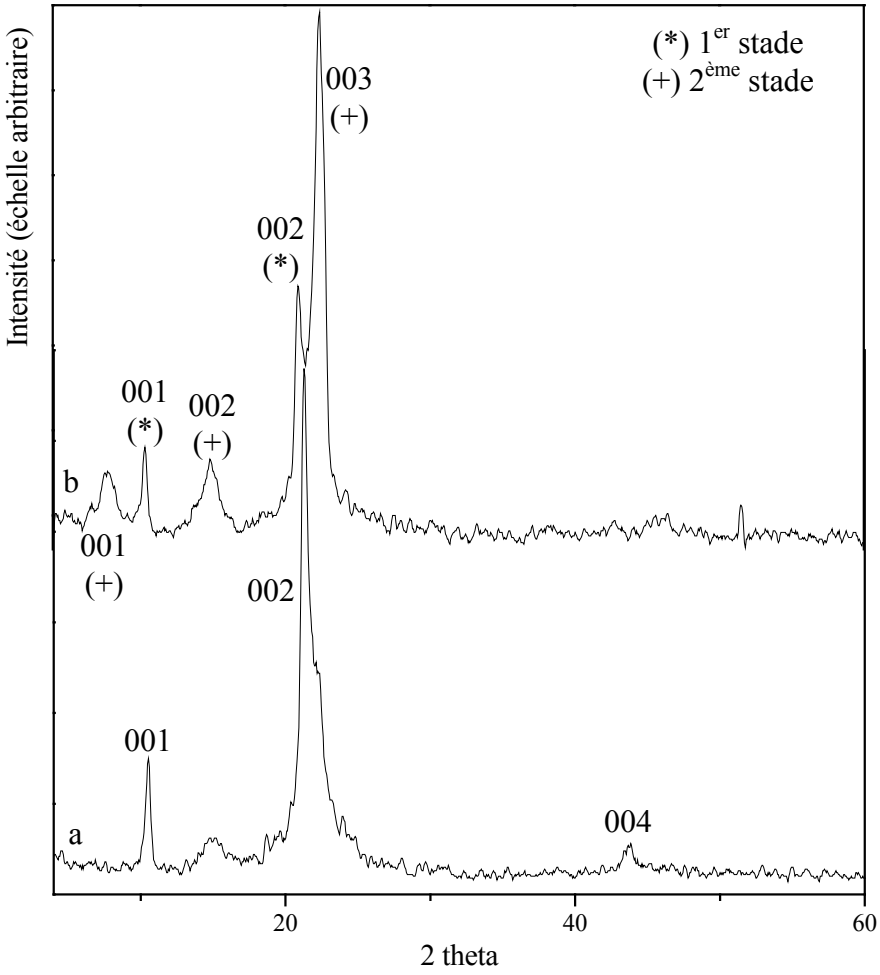


Figure 16: *Diffractogramme de*
a) C_nWF_6 (premier stade) b) C_nWF_6 après échange.

Nous pouvons donc sur cette base étayer l'hypothèse d'un mécanisme en deux étapes:

Dans un premier temps les molécules de HMDSO s'insèrent entre les plans de graphène. Cette phase du mécanisme nécessite la présence d'un espace interplanaire accessible, condition non satisfaite dans le cas d'un premier stade et impliquant alors une désintercalation préliminaire.

La deuxième étape correspond à l'échange fluor-oxygène entre les réactifs MF_n et HMDSO situés à proximité l'un de l'autre. Les molécules $(CH_3)_3Si\text{-}F$ gazeuses formées se désintercalent.

Ce mécanisme, illustré sur la figure 17 est semblable à celui proposé par Hamwi et al. [56] dans le cas de composés ternaires C.I.G-chlorures-fluorures.

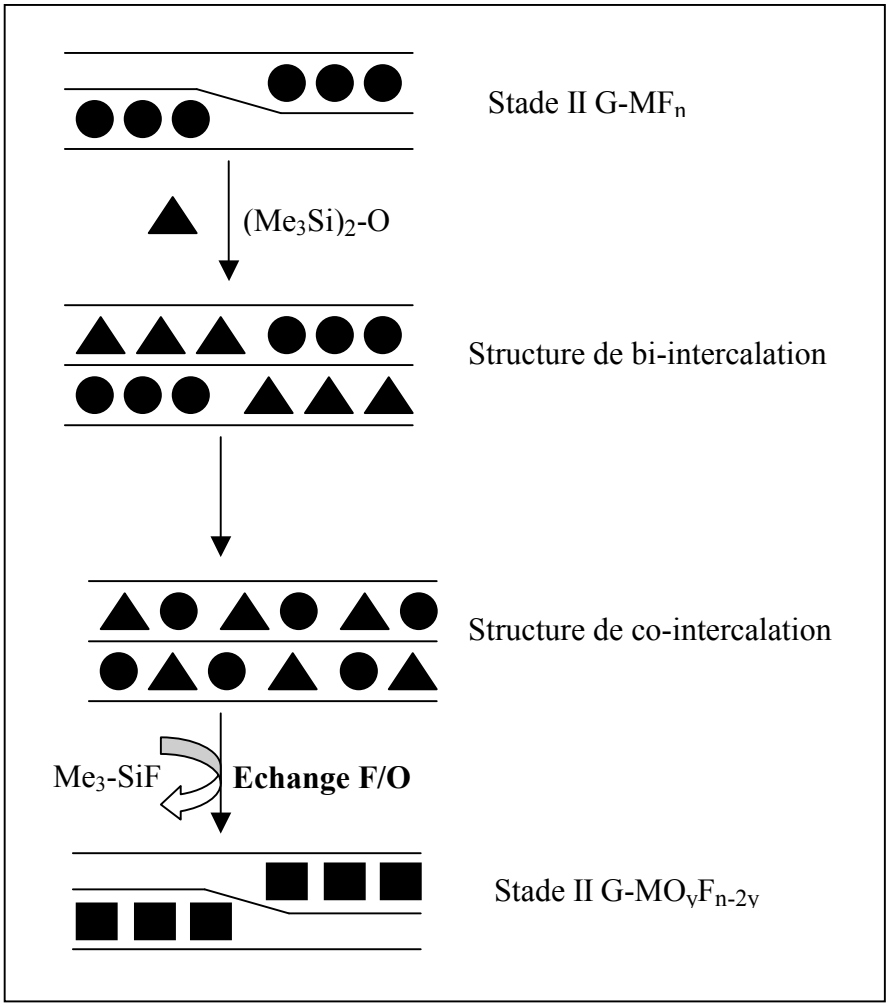


Figure 17: *Mécanisme de bi-intercalation et de co-intercalation pour l'échange F/O.*

4.2.3.2 Aspect thermodynamique.

D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'échange repose sur la grande affinité du fluor pour le silicium [50, 57]. Le bon déroulement de la réaction repose donc essentiellement sur la différence entre la valeur de l'énergie de la liaison dans MF_n et celle, généralement plus faible, de l'énergie de la liaison Si-F dans $Me_3Si\text{-}F$. Si ce critère n'est pas respecté ou au moins approché, la substitution n'est pas énergétiquement favorable.

La liaison Ti-F dans TiF_4 a, par exemple, une énergie (584 kJ/mol) nettement supérieure à celle de Si-F dans Me_3Si-F (565 kJ/mol). Un essai de substitution sur un composé C.I.G-TiF_4 n'a, conformément aux considérations précédentes, effectivement révélé aucune substitution.

Le tableau 10 résume les valeurs moyennes des énergies de liaison pour la majeure partie des réactifs utilisés. Des conditions favorables apparaissent réunies dans tous les cas de figure répertoriés dans ce travail.

Tableau 10: *Données physico-chimiques concernant les fluorures et HMDSO.*

Liaison (molécule)	Energie de liaison (kJ/mol)	Longueur de la liaison (nm)
Mo-F (MoF_6)	522	0,182
W-F (WF_6)	514	0,183
Nb-F (NbF_5)		0,177
V-F (VOF_3)		0,170
Cr-F (CrO_2F_2)		0,174
Si-F (Me_3Si-F)	565	0,183

4.2.4 Conclusion.

La substitution des atomes de fluor, appartenant à des espèces fluorures ou oxyfluorures insérées dans le graphite, par des atomes d'oxygène, a été effectuée à l'aide de HMDSO. Un composé C.I.G de stade 2 au minimum est nécessaire à la bonne réalisation de cet échange. Celui-ci n'est néanmoins pas total et un mélange d'oxyfluorures (volatils) et d'oxydes (non volatils) est obtenu entre les plans graphitiques.

Le mécanisme réactionnel proposé permet d'appréhender l'échange fluor-oxygène, celui ci s'effectuant entre MF_n et HMDSO co-intercalés dans le graphite, et situés à faible distance l'un de l'autre.

4.3 Comportement électrochimique des C.I.G-oxyfluorures.

4.3.1 Techniques électrochimiques.

Les composés C.I.G après échange ont été testés comme électrode positive dans des batteries au lithium en milieu électrolyte liquide.

Les conditions expérimentales sont les suivantes: l'électrode positive est constituée d'un mélange $(PEO)_8LiClO_4$ (liant, 10 %) et du composé actif (90 %). Le composite est utilisé sous la forme d'une pastille de 6-8 mm de diamètre (20-30 mg), l'électrolyte est une solution molaire de $LiClO_4$ dans le carbonate de propylène. Les tests ont été réalisés à température ambiante et consistent en des cycles de charge-décharge galvanostatiques et voltammétrie.

4.3.2 Etudes galvanostatiques.

Les caractéristiques électrochimiques des courbes de charge-décharge relatives à chaque composé synthétisé sont reportées dans le tableau 11, les courbes sont représentées figures 18 à 22.

Ces composés possèdent une f.e.m initiale en circuit ouvert (OCV) élevée, comprise entre 3,1 et 4,1 V. Les courbes de décharge font apparaître une diminution progressive du potentiel avec l'insertion du lithium. Seules les capacités de première décharge au dessus de 1 V sont recensées car en deçà d'un potentiel inférieur à 1 V, la réduction de l'électrolyte est susceptible d'intervenir au niveau des processus électrochimiques.

On note, dans certains cas, une tension de fonctionnement et une capacité au dessus de 1 V augmentant au deuxième cycle, par rapport à ces mêmes paramètres au cours du premier cycle.

Tableau 11: *Caractéristiques des décharges galvanostatiques des C.I.G-oxyfluorures en milieu 1M $LiClO_4$/CP sous un courant de 50 μA.*

Composé	OCV (V/Li^+-Li)	Capacité de la première décharge (mAh/g) pour E > 1 V
$C_{20,5}MoO_{2,5}F$	3,5	80
$C_{24}WO_{2,3}F_{1,4}$	4,1	90
$C_{19}NbO_2F$	3,1	90
$C_{18}VO_{2,2}F_{0,6}$	3,6	50
$C_{19}(VcrO_{4,6}F_{1,8})_{0,5}$	4,0	420

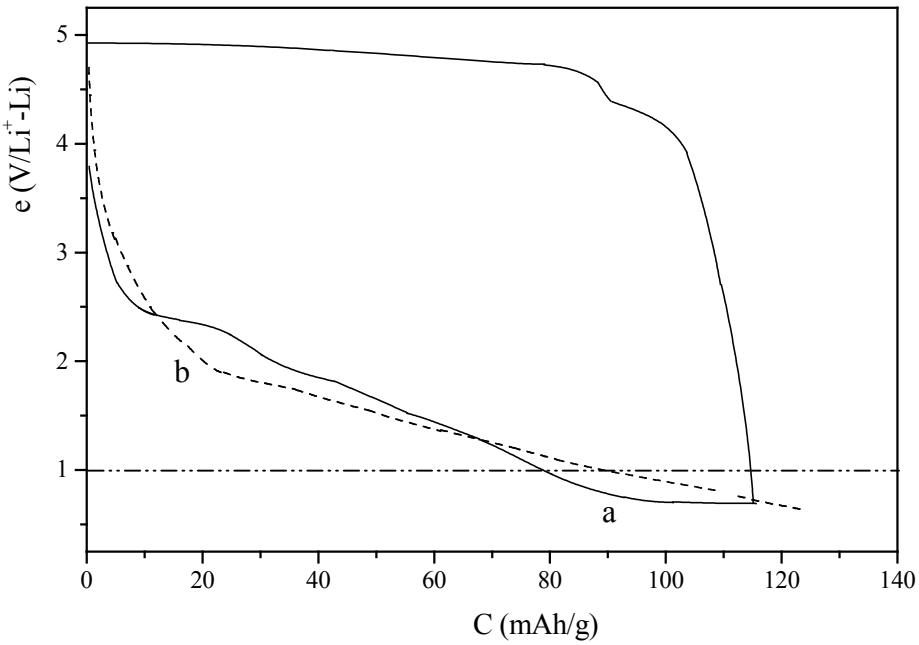


Figure 18: *Courbes de charge-décharge galvanostatique de $C_{20,5}MoO_{2,5}F$. (a) Première décharge, première charge (b) seconde décharge.*

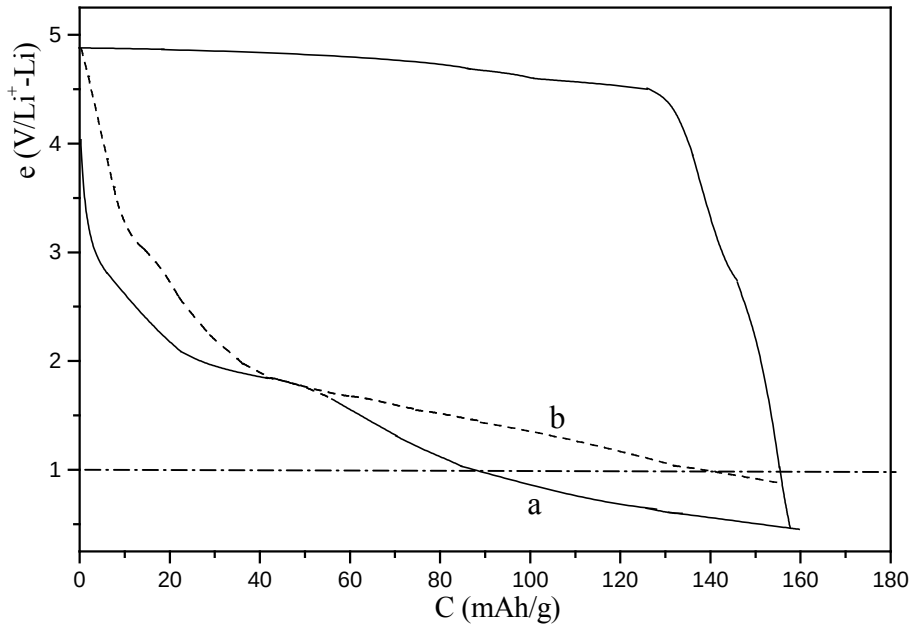


Figure 19: *Courbes de charge-décharge galvanostatique de $C_{24}WO_{2,3}F_{1,4}$. (a) Première décharge, première charge (b) seconde décharge.*

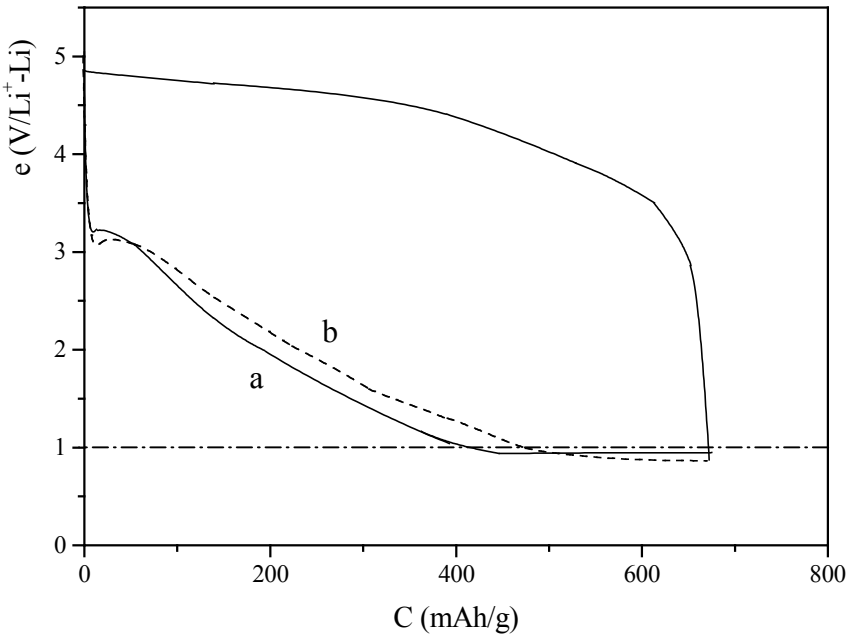


Figure 20: *Courbes de charge-décharge galvanostatique de $C_{19}(VCrO_{4,6}F_{1,8})_{0,5}$. (a) Première décharge, première charge (b) seconde décharge.*

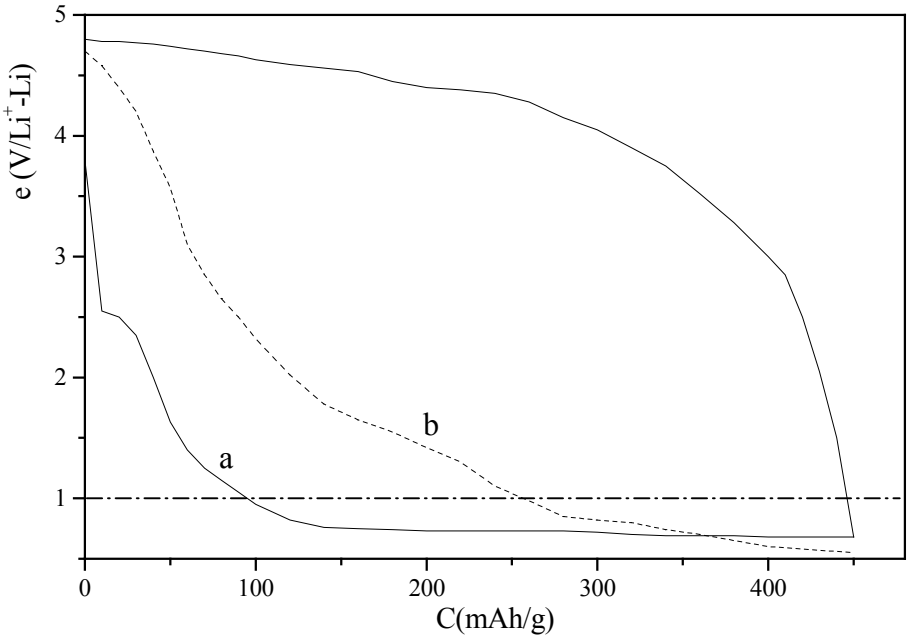


Figure 21: *Courbes de charge-décharge galvanostatique de $C_{19}NbO_2F$. (a) Première décharge, première charge (b) seconde décharge.*

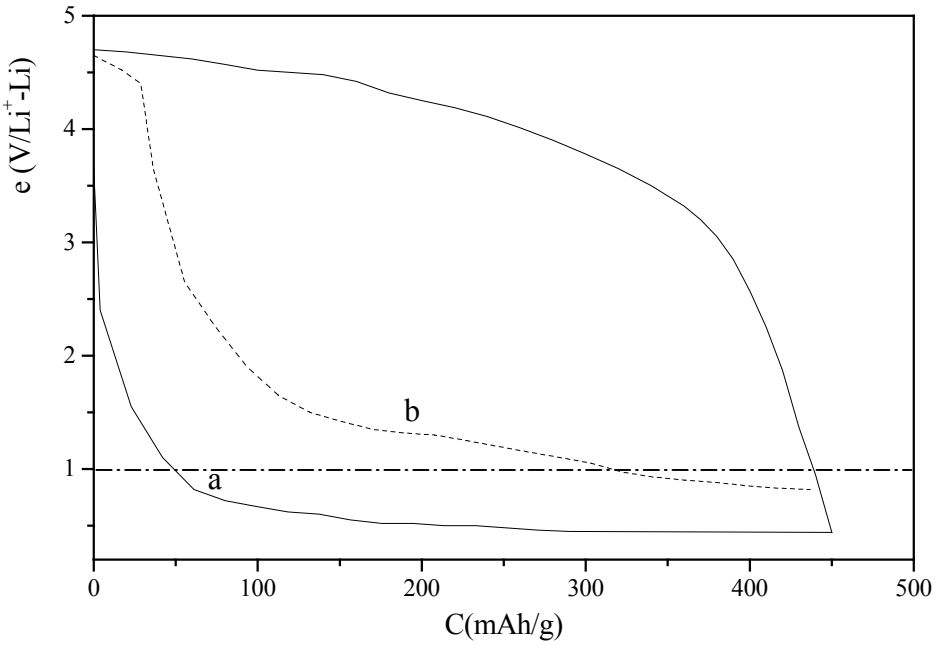


Figure 22: *Courbes de charge-décharge galvanostatique de $C_{18}VO_{2,2}F_{0,6}$. (a) Première décharge, première charge (b) seconde décharge.*

Dans tous les systèmes étudiés, une forte hystérèse est observée entre la courbe de décharge et de charge ($\Delta E \approx 4$ V). Par comparaison aux capacités obtenues en réduction à des potentiels supérieurs à 1 V, celles mesurées en oxydation sont beaucoup plus élevées. D'autres mécanismes que la désintercalation des ions lithium du réseau hôte doivent donc être envisagés:

i) l'intercalation des ions perchlorates dans la matrice carbonée

ii) l'oxydation des molécules de solvant

iii) la réoxydation des produits de décomposition de l'électrolyte (apparaissant à $E < 1$ V)

iv) la décomposition des ions perchlorates et du polyoxyde d'éthylène utilisé comme liant dans le composite, comme l'a proposé Armand [58] pour des électrolytes solides de ce type, selon les réactions

$$ClO_4^- \longrightarrow ClO_4^{\bullet} + e^-$$

$$ClO_4^{\bullet} \longrightarrow ClO_2 + O_2$$

$$ClO_4^{\bullet} + (\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}) \longrightarrow HClO_4 + (\text{-}^{\bullet}CH\text{-}CH_2\text{-}O\text{-})$$

La voltammétrie cyclique, développée plus loin dans ce chapitre nous permet de privilégier le mécanisme réversible i).

Un épaulement, systématiquement présent sur les courbes de charge à des potentiels proches de 3,5 V, traduit une réversibilité partielle des systèmes et peut être attribué à la désintercalation du lithium. Cette réversibilité, même faible, suggère des mécanismes de réduction non liés à la formation de LiF. Les bilans électrochimiques suivants peuvent être envisagés:

- La réduction des feuillets graphitiques selon:

$$C^{\delta+} + x\ e^- \longrightarrow C^{(\delta-x)+} \qquad \text{(réaction 1)}$$

La présence de carbones oxydés dans le composé initial est plausible et s'explique par le fait que l'intercalation d'accepteurs d'électrons dans le graphite s'accompagne d'une oxydation des feuillets, comme mentionné au 3.1.2.1.

Tableau 12: *Estimation de x dans le cas où la réaction 1 prédomine. Seule la capacité au dessus de 1 V a été prise en compte.*

Composé	x
$C_{20,5}MoO_{2,5}F$	0,06
$C_{24}WO_{2,3}F_{1,4}$	0,08
$C_{19}NbO_2F$	0,07
$C_{18}VO_{2,2}F_{0,6}$	0,03
$C_{19}(VCrO_{4,6}F_{1,8})_{0,5}$	0,28

- La réduction, éventuellement réversible, du métal selon:

$$MO_yF_{n-2y} + x'\ Li^+ + x'\ e^- \longrightarrow Li_{x'}MO_yF_{n-2y} \qquad \text{(réaction 2)}$$

Tableau 13: *Estimation de x' dans le cas où la réaction 2 prédomine. Seule la capacité au dessus de 1 V a été prise en compte.*

Composé	x'
$C_{20,5}MoO_{2,5}F$	1,2
$C_{24}WO_{2,3}F_{1,4}$	1,8
$C_{19}NbO_2F$	1,3
$C_{18}VO_{2,2}F_{0,6}$	0,58
$C_{19}(VCrO_{4,6}F_{1,8})_{0,5}$	0,39

Ces deux hypothèses sont des cas limites et une combinaison de ces deux processus n'est pas à exclure.

4.3.3 Etudes par voltammétrie cyclique.

L'étude en voltammétrie cyclique de $C_{19}NbO_2F$ confirme les observations liées aux décharges et charges intensiostatiques et permet une analyse légèrement plus approfondie des différents phénomènes associés aux courbes correspondantes.

On distingue ainsi (figure 23), lors de la première décharge, un pic large centré à 2,4 V attribué à l'intercalation du lithium dans le matériau. Ce pic est dissymétrique, laissant supposer des difficultés pour initier cette réaction. On retrouve en inversant le sens de balayage le phénomène d'hystérésis enregistré en mode intensiostatique, et une réaction de réoxydation partielle se produit autour de 4 V. La faible réversibilité des processus d'intercalation-désintercalation est donc confirmée par voltammétrie cyclique, le calcul de la quantité de courant correspondant à ces deux pics associés indique environ 25 % de réversibilité.

L'augmentation du potentiel de charge se traduit par l'apparition d'un deuxième processus d'oxydation (> 4 V), indépendant des phénomènes observés au cours de la première décharge, puisqu'il s'avère parfaitement réversible dans la même zone de potentiel. Il pourrait s'agir de l'intercalation-désintercalation d'ions perchlorates dans la structure (accompagnée de l'oxydation non réversible du solvant). Comme observé en mode intensiostatique, la deuxième décharge a lieu à plus haut potentiel que la première et s'avère quasiment irréversible. L'amorçage de la réduction correspondante ayant été réalisé au premier cycle, le pic devient symétrique et se décale vers les hauts potentiels. Cette évolution du potentiel de décharge et de la réversibilité pourraient provenir d'un réarrangement structural bloquant les réactions électrochimiques. Ce dernier pourrait être imposé par la diffusion du lithium lors de la première décharge ou des anions perchlorates lors de la première oxydation.

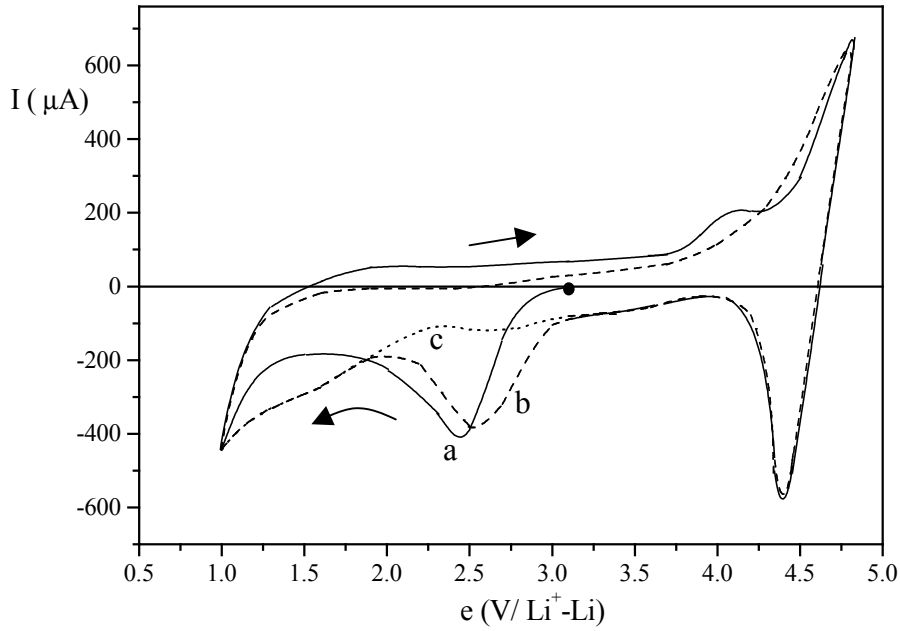


Figure 23: *Voltammétrie cyclique de $C_{19}NbO_2F$ (vitesse de balayage 15 mV/min). Premier cycle (a), deuxième cycle (b) et début de la décharge du troisième cycle (c).*

Une voltammétrie cyclique centrée sur le couple rédox à haut potentiel a été réalisée (figure 24) à vitesse de balayage faible (6 mV/min), dans le but de se rapprocher des conditions d'équilibre. Le système électrochimique est oxydé jusqu'à 5 V (E_{OCV} = 3 V), et ensuite cyclé entre 5,0 et 3,8 V. Dans ce cas, le pic d'oxydation apparaît plus clairement, superposé au pic d'oxydation du solvant. L'attribution de ces signaux à l'intercalation réversible de ClO_4^- entre les feuillets graphitiques préoxydés selon $C^{\delta+} + x\ ClO_4^- \longrightarrow [C^{(\delta+x)+}, x\ ClO_4^-] + x\ e^-$, avec

x ≈ 0,04 est plausible, par analogie avec de précédentes études [51-53] consacrées à l'intercalation du perchlorate dans le graphite dans des conditions similaires. Celle-ci s'avère effective à un potentiel supérieur à 4,5 V uniquement.

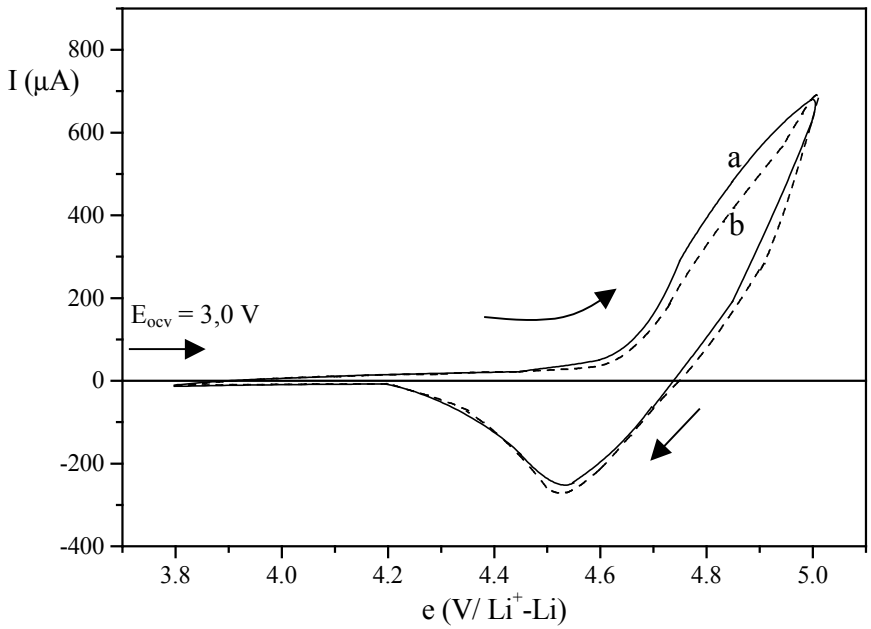


Figure 24: *Voltammétrie cyclique de $C_{19}NbO_2F$ dans la zone des hauts potentiels (vitesse de balayage 6 mV/min). Premier cycle(a), deuxième cycle (b).*

4.3.4 Conclusion.

Contrairement aux C.I.G-MF_n utilisés ici comme précurseurs, les composés C.I.G-MO_mF_n "échangés" présentent une réversibilité partielle, semblant mettre en jeu des processus d'intercalation-désintercalation des ions lithium. Néanmoins, la réversibilité s'atténue très rapidement avec le cyclage pour les mécanismes mettant en jeu le lithium. Si on considère une utilisation en qualité de matériaux d'électrode, seul le composé $C_{19}(VCrO_{4,6}F_{1,8})_{0,5}$ pourrait être retenu: il présente une capacité réversible au premier cycle de 420 mAh/g ainsi qu'une f.e.m initiale proche de 4 V. Suite à cette première approche, une caractérisation beaucoup plus approfondie des divers matériaux durant les cycles électrochimiques s'avère nécessaire.

5. Conclusion de l'étude.

Une substitution, dans des C.I.G-fluorures, des atomes de fluor par des atomes d'oxygène a été réalisée par réaction chimique entre un précurseur C.I.G-fluorure et le

HMDSO. Ceci a impliqué, dans une première étape, la synthèse de composés d'insertion du graphite avec des fluorures (MoF_6, WF_6 et NbF_5) et des oxyfluorures (VOF_3 et CrO_2F_2) de métaux de transition. La réaction d'échange s'avère incomplète et conduit à un mélange d'oxydes réfractaires non volatils et d'oxyfluorures volatils, insérés dans le graphite. A la suite de ces résultats expérimentaux, un mécanisme d'échange en deux étapes a été proposé, faisant intervenir, la co-insertion de HMDSO et du fluorure, puis un échange fluor-oxygène entre les molécules d'halogénures et de HMDSO intercalées.

Une application intéressante pour ce type de matériaux pourrait être une utilisation en tant que matériaux d'électrodes positives dans un système réversible au lithium. Si l'intérêt pratique des toutes premières phases de ce type, préparées et étudiées au cours de ce travail, reste essentiellement limité par un potentiel de décharge trop bas, un futur défi à relever consistera en l'élaboration de matériaux cathodiques analogues, susceptibles de déboucher sur une utilisation commerciale.

Bibliographie.

1 Selig H, Graphite intercalation compounds with binary fluorides, dans *Inorganic Solid Fluorides (P. Hagenmuller, ed.),* Academic Press, New York (1985)

2 Ebert L.B, Selig H, *Mater. Sci. Eng*., **31** 177 (1977)

3 Selig H, Sarig S, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38** 2313 (1976)

4 Bartlett N, Mc Carron E.M, Mc Quillan B.W, Thompson T.E, *Synth. Metals* **1** 221 (1979)

5 Interrante L.V, Markiewiz R.S, Mc Kee D.W, *Synth. Metals* **1** 287 (1979)

6 Falardeau E.R, Hanlon L.R, Thompson T.R, *Inorg. Chem.* **17** 301 (1978)

7 Melin L, Herold A, *C. R. Acad. Sci. Paris* **280** 641 (1975)

8 Pentenrieder R, Boehm H.P, *Rev. Chim. Miner.* **19** 371 (1982)

9 Flandrois S, Grannec J, Hauw C, Hun B, Lozano L, Tressaud A, *J. Solid. State Chem*. **77** 264 (1988)

10 Hamwi A, Touzain P, *Rev. Chim. Miner.* **19** 432 (1982)

11 Croft R.C, Thomas R.G*, Nature* **168** 32 (1951)

12 Hamwi A, Touzain P, Bonnetain L, *Rev. Chim. Miner*. **19** 651 (1982)

13 Buscarlet E, thèse de doctorat, INP Grenoble, (1976)

14 Hamwi A, Touzain P, Bonnetain L, *Mater. Sci. Eng.* **31** 98 (1977)

15 Mouras S, Hamwi A, Djurado D, Cousseins J.C, *Rev. Chem. Miner.* **24** 572 (1987)

16 Nakajima T, Molinier M, *Synth. Metals*, **34** 103 (1989)

17 Ravaine D, Boyce J, Hamwi A, Touzain P, *Synth. Metals* **2** 249 (1980)

18 Touzain P, Buscarlet E, Bonnetain L, *Rev. Chim. Miner.* **14** 482 (1977)

19 Nakajima T, Nagai Y, Motoyama M, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29** 919 (1992)

20 Nakajima T, Matsui T, Motoyama M, Mizutani Y, *Carbon* **26** 831 (1988)

21 Nakajima T, Nakane K, Kawaguchi M, Watanabe N, *Carbon* **25** 685 (1987)

22 Flandrois S, Hun B, Grannec J, Tressaud A, Hauw C, *Synth. Metals* **23** 435 (1988)

23 Mc Carron E.M, Grannec Y.J, Bartlett N, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 890 (1980)

24 Selig H, Brusilovsky D, *J. Fluorine Chem.* **57 (1-2)** 15 (1992)

25 Touhara H, Suganuma S, Ishihara M, Okino F, *New Funct. Mater*. 431 (1993)

26 Amine K, Tressaud A, Imoto H, Grannec J, Dance J.M, Hauw C, *J. Solid State Chem*. **96 (2)** 287 (1992)

27 Touhara H, Kadano K, Imoto H, Watanabe N, Tressaud A, Grannec J, *Synth. Metals* **18** 549 (1997)

28 Hattori Y, Kurihara M, Kawasaki S, Okino F, Touhara H, *Synth. Metals* **74** 89 (1995)

29 Tressaud A, Hagenmuller P, *J. Fluorine Chem.* **111** 221 (2001)

30 Yazami R, thèse de doctorat, Université Grenoble (1985)

31 Wen C.J, Boukamp B.A, Huggins R.A, Weppner W, J. Electrochem. Soc. **126** 2258 (1979)

32 Hamwi A, Mouras S, Cousseins J.C, Synth. Metals **45** 97 (1989)

33 Yazami R,dans Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon Materials ed Nakajima T, Dekker New York p 251 (1995)

34 Croft R.C, *Aust. J. Chem.* **9** 201 (1956)

35 Skowronski J.M, *Carbon* **24 (2)** 185 (1986)

36 Fuzellier H, thèse de doctorat, Université de Nancy I (1974)

37 Scharff P, Stumpp E, Höhne M, Wang Y.X, *Carbon* **29** 595 (1991)

38 Fröba M, Metz W, *Solid State Ionics* **101-103** 619 (1997)

39 Mouras S, thèse de doctorat, Université B. Pascal, Clermont Ferrand II, (1989)

40 Giraudet J, rapport de DEA, Université B. Pascal, Clermont Ferrand II, (1998)

41 Edwards A.J, *J. Chem. Soc*. 3714 (1964)

42 Canterford J.H, Carlton R, *Halides of the second and third row transition metals*, Wiley, New york (1996)

43 Almenningen A, Samdal S, Christen P, *J. Mol. Structure* **48** 69 (1978)

44 Beattie I.R, Marsden C.J, Oyden J.S, *J. Chem. Soc. Dalton* 535 (1980)

45 Weaver C.F, Friedman U.S, At. Energy Comm. ORNL, TM, 23 (1976)

46 Peacock R.D, Sharp D.W.A, *J. Chem. Soc*. 2762 (1959)

47 Beattie I.R, Livingston K.M.S, Ozin G.A, Reynolds D.J*, J. Chem. Soc. A* 958 (1969)

48 Sunder W.A, Wayda A.L, Distefano D, Falcones W.E, Griffiths J.E, *J. Fluorine Chem.* **14** 299 (1979)

49 Green D.W, Korfmacher W, Gruen D.M, *J. Chem. Phys.* **58** 401 (1973)

50 Hamwi A, thèse de doctorat, INP Grenoble, (1981)

51 Barraclough C.G, Lewis J, Nyhlom R.S, *J. Chem. Soc. A* 3110 (1968)

52 Brown S.D, Green P.J, Gard G.L, *J. Fluorine Chem.* **5** 203 (1975)

53 Hamwi et al résultats non publiés.

54 Winfield J.M, MTP international review of science, transition metals part I, in D.W.A. Sharp (Ed) Inorganic Chemistry, Series One, Vol 5, p 271 (1972)

55 Asprey L.B, Ryan R.R, Fukushima E, *Inorg. Chem*. **11 (12)** 3122 (1972)

56 Hamwi A, Senhaji A, Djurado D, Dupuis J, *Carbon* **31** 623 (1993)

57 Noble A, Winfield J.M, *J. Chem. Soc. A* 2574 (1970)

58 Armand M.B, Duclot M.J, Rigaus P.H, *Solid State Ionics*, **3-4** 429 (1981)

59 Dunning J.S, Tiedemann W.H, Hsueh L, Bennion D.N, *J. Electrochem. Soc*. **119** 1697 (1972)

60 Deshpande S.L, Bennion D.N, *J Electrochem. Soc*. **125** 687 (1978)

61 Santhanam R, Noel M, *J. Power Sources* **76** 147 (1998)

CHAPITRE 3:
COMPOSÉS NANOTUBES-FLUORURES INORGANIQUES: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

1.INTRODUCTION. 81

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE. 84

2.1 SYNTHÈSE. 84

2.2. PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES. 85

2.3.PURIFICATION. 86

2.4. OUVERTURE DES NANOTUBES. 87

2.5. CHIMIE DES NANOTUBES DE CARBONE. 88

3. ETUDE DES COMPOSÉS NANOTUBES DE CARBONE-FLUORURES INORGANIQUES. 93

3.1 SYNTHÈSE DES NANOTUBES UTILISÉS. 93

3.2. ETUDE DES COMPOSÉS NANOTUBES DE CARBONE-FLUORURES INORGANIQUES. 104

4. CONCLUSION. 117

BIBLIOGRAPHIE. 119

1. Introduction.

Les nanotubes, derniers nés de la famille des carbones, ont été découverts en 1991 par Iijima [1]. On peut voir un nanotube idéal comme une bande de grande longueur, découpée dans une feuille de graphène et enroulée sur elle-même, qui peut ou non être fermée à ses extrémités. Le diamètre de ces structures est nanométrique et leur longueur est de l'ordre du micromètre.

On distingue deux types de nanotubes:

- Les nanotubes monoparois **SWNT** ("Single Wall NanoTubes") sont constitués d'une seule paroi.

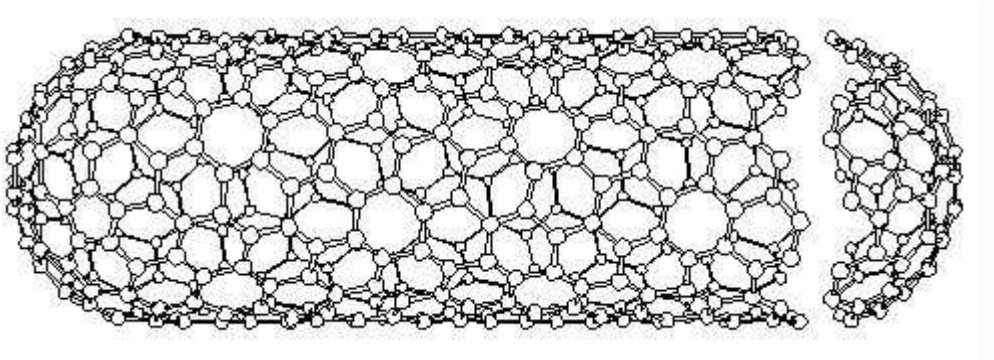


Figure 1: *Nanotube de carbone (SWNT).*

Dans ce cas, le nanotube possède une hélicité (suivant la manière dont les deux bords de la feuille de graphène vont se recouper). Chaque tube pourra être désigné par deux entiers (n,m), valeurs dans la base des vecteurs unités du réseau de graphène, des composantes du vecteur reliant un même point le long de la circonférence [2].

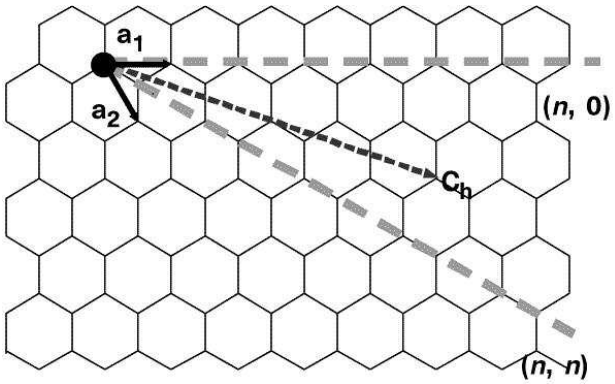


Figure 2: *Schéma montrant les possibilités d'enroulement d'un feuillet graphitique.*

Deux types de tubes sont achiraux: les tubes *"armchair"* (n = m) (figure 2), et les tubes *zigzag* (m = 0) (figure 3).

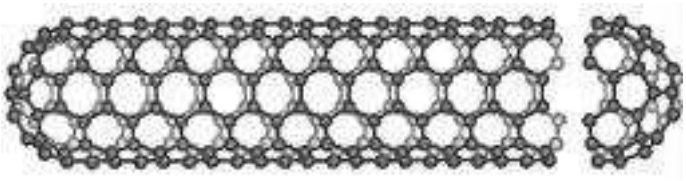


Figure 2: *Nanotube "armchair" (achiral) (10,10).*

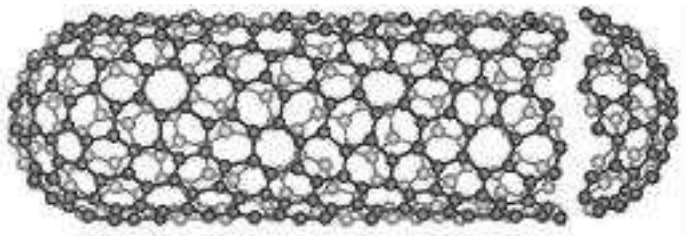


Figure 3: *Nanotube chiral (n,m).*

Les nanotubes monoparois se trouvent la plupart du temps sous forme de fagots (bundles), aussi appelés faisceaux. Ces fagots, parfaitement cristallisés peuvent être décrits à partir d'un arrangement hexagonal régulier de cylindres. La taille d'un faisceau est de plusieurs microns en longueur pour un diamètre de 10 à 30 nm.

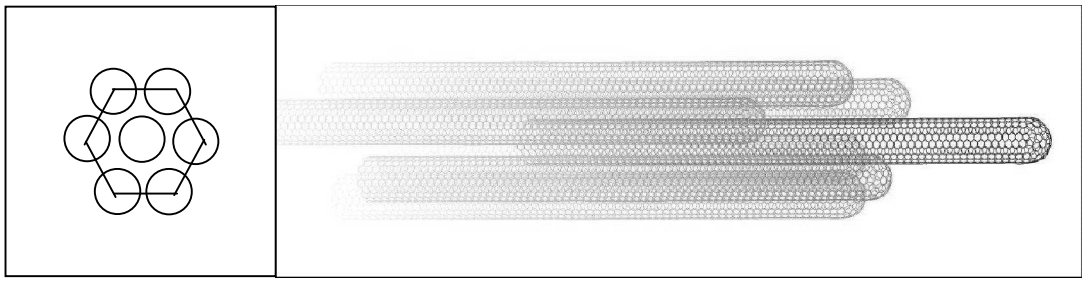


Figure 4: *Représentation schématique d'un faisceau de nanotubes- Schéma de gauche: réseau hexagonal résultant d'une coupe transversale.*

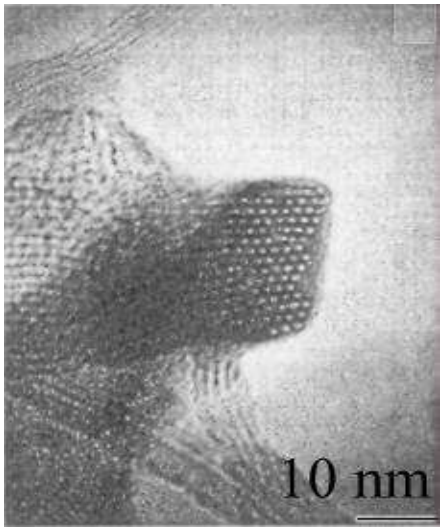


Figure 5: *Faisceau de nanotubes vu en coupe par microscopie en transmission* [3].

- Les nanotubes multiparois **MWNT** (“Multi Wall NanoTubes”), sont constitués de plusieurs parois espacées de 0,340 nm. Deux configurations différentes (figure 6), basées soit sur un emboîtement de tubes concentriques dit en “poupées russes”, soit sur l’enroulement d’un unique feuillet graphitique en spirale, permettent d’envisager ce type de structure.

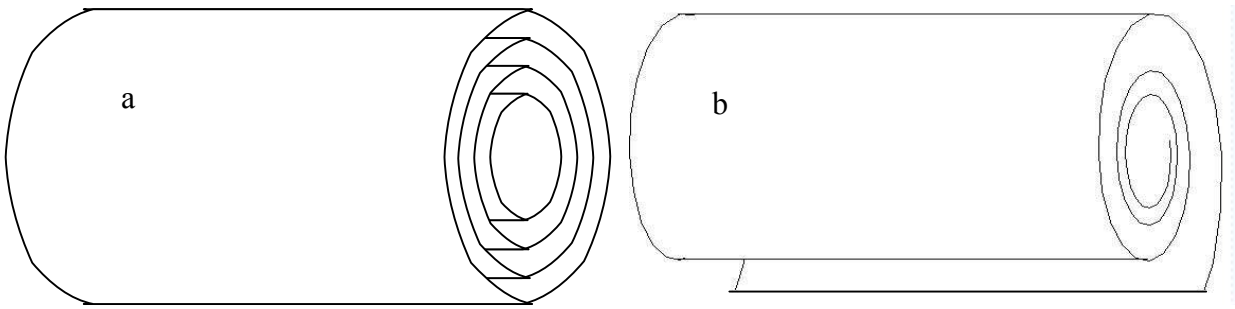


Figure 6: *Nanotube multiparois*

a) formé de tubes concentriques *b) enroulé en spirale*

Bien que le cliché expérimental ci-dessous permette de distinguer nettement les différentes parois parfaitement parallèles d’un nanotube, la microscopie ne permet pas de faire la distinction entre les deux conformations proposées pour les MWNT.

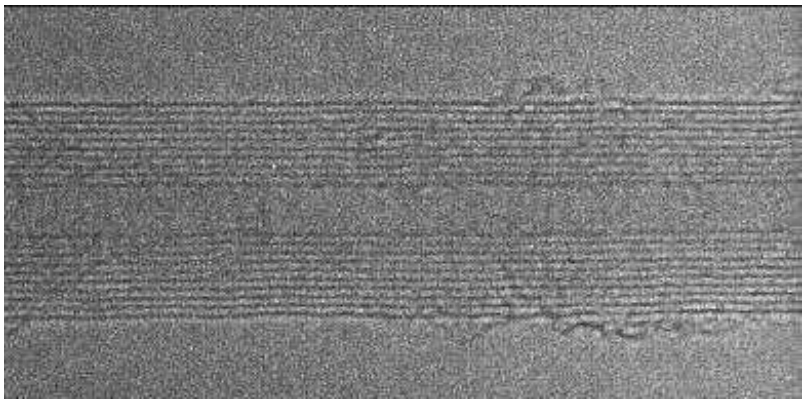


Figure 7: *Cliché en microscopie électronique par transmission d’un MWNT.*

2. Etude bibliographique.

2.1 Synthèse.

D'un point de vue historique, la première technique de synthèse des nanotubes de carbone est celle utilisée pour la première fois par Krätschmer et Huffmann, en 1990 [4], et ayant permis d'aboutir à la synthèse des fullerènes. Elle consiste en une décharge d'arc entre deux électrodes de graphite dans une enceinte remplie d'helium. Les électrodes contiennent quelques pour-cent d'un métal de transition tel que Co [5], Fe [6], Ni [7], ou d'un mélange de ces métaux ou encore d'un mélange métal-yttrium [8]. Les nanotubes sont récoltés au niveau d'une collerette formée autour du culot de la cathode. Cette technique permet de produire des SWNT [5, 6, 8] ou des MWNT [1, 9]. Une variante de la technique dite de décharge d'arc est la synthèse à partir de l'énergie solaire. Le mélange graphite-catalyseur est dans ce cas vaporisé à l'aide du rayonnement concentré par un four solaire, comme par exemple celui du site d'Odeillo [10].

L'ablation laser [3] d'une électrode composite graphite-métal de transition, sous courant d'argon, donne aussi des nanotubes, mais avec un rendement de synthèse plus important.

Alors que ces deux modes de synthèses se situent dans le domaine des hautes températures, les nanotubes peuvent également être élaborés à des températures plus basses, par décomposition catalytique d'un gaz. Cette technique a déjà conduit à d'autres formes de nanostructures (filaments, nanofibres,…)[11, 12]. Le premier gaz utilisé a été l'acétylène, en utilisant comme catalyseur de fines particules de fer [13], cobalt, nickel ou d'alliages [14-16]. La décomposition du benzène sur le fer [17] ou le cobalt [18] peut également être mise à profit. Laurent et al. ont décomposé du méthane sur du fer [19-21]. Une autre source de carbone est le monoxyde de carbone. Smalley et al. l'ont utilisé par dismutation sur le molybdène à 1200 °C [22], ou à 850 °C [23] avec un meilleur rendement. Dans ces conditions, le nickel ou le cobalt conduisent également à la formation de nanotubes [24-27]. Les nanotubes utilisés au cours de cette étude ont été synthétisés au LTPCM de Grenoble par décomposition catalytique du monoxyde de carbone sur du cobalt supporté par alumine [28].

Quelques équipes ont mis au point des procédés de synthèse qui restent beaucoup moins utilisés [29]. Les nanotubes peuvent être élaborés par dépôt de carbone à l'intérieur des pores d'une membrane d'alumine, préparée par oxydation anodique d'une électrode d'aluminium. La décomposition du propylène, par exemple, permet ensuite d'obtenir un dépôt de carbone à l'intérieur des pores. Les nanotubes obtenus sont ouverts et homogènes en

diamètre et en longueur. De telles conditions opératoires présentent l'énorme avantage de permettre de contrôler les dimensions des nanotubes.

La formation de nanotubes a également été observée à la surface d'une électrode de graphite ayant servi à l'électrolyse d'un sel fondu comme LiCl ou LiBr [30], NaCl ou LiCl [31].

2.2 Propriétés des nanotubes.

2.2.1 Propriétés mécaniques.

Le module de Young d'un tube multi-feuillets a été calculé [32] comme étant jusqu'à 1,4 fois plus important que celui d'un whisker de graphite (environ 1 TPa). Une étude plus récente réalisée par Wong et al [33] à l'aide d'un microscope à force atomique, a permis de mesurer un module de Young moyen d'environ 1,28 TPa, indépendamment du diamètre du tube.

Malgré leur grande rigidité, les nanotubes se plient au-delà d'une certaine contrainte. La courbure semble alors entièrement réversible jusqu'à un angle critique qui atteint 110° pour un tube monofeuillet [34].

2.2.2 Propriétés électroniques.

Les prévisions théoriques [35-37] révèlent que les nanotubes monoparois peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. Le diamètre et l'hélicité dépendent uniquement des indices n et m caractérisant l'enroulement du nanotube. Ces indices déterminent le comportement métallique ou semi-conducteur des SWNT. Les tubes zigzag (n,0) sont métalliques si $\frac{n}{3}$ est un entier, et semi-conducteurs dans le cas contraire. Les tubes chiraux (n,m) sont métalliques seulement si $\frac{2n+m}{3}$ est entier. Les tubes "armchair" sont métalliques. La difficulté majeure consiste à travailler sur des tubes isolés et non sur des faisceaux, du fait du manque de reproductibilité des essais effectués sur ces derniers. Les mesures les plus récentes concernant des tubes monofeuillets montrent qu'ils se comportent comme des fils quantiques, dans lesquels la conduction semble se produire par sauts d'énergie quantifiés, en bon accord avec les prédictions théoriques [38].

Les mesures réalisées sur des tubes multi-feuillets isolés [39, 40] montrent que chaque tube possède ses propres caractéristiques, conduisant à un comportement métallique ou non. Les valeurs de résistivité à 300 K (mesure à 4 pointes) sont comprises entre $1{,}2.10^{-4}$ Ω.cm et $5{,}1.10^{-6}$ Ω.cm [41].

2.3 Purification.

Dans la plupart des cas, un mélange de nanotubes, de coques de carbones et de résidus catalytiques est récupéré à l'issue de la synthèse. L'utilisation des nanotubes implique, quel que soit leur type et la méthode de synthèse, la mise en œuvre d'un processus de purification préalable pour éliminer les impuretés de différente nature présentes. La littérature permet de classer les méthodes de purification en deux grandes catégories: filtration et traitements acides. Ces méthodes peuvent être associées entre elles. D'un point de vue pratique, les MWNT produits catalytiquement sont plus faciles à purifier car ils ne contiennent comme impureté que le catalyseur et son support, alors que les SWNT produits par arc électrique ou ablation laser contiennent énormément de carbones amorphes de petites tailles. Les SWNT sont souvent purifiés à l'aide de techniques de filtration car la technique d'attaque acide peut entraîner leur destruction [42].

Li et al. [43] ont mis au point une procédure de purification des SWNT associant une ultrasonification et une filtration, avec un rendement de 40 % et une pureté de 95 %. Toujours en associant ultrasons et filtration, Bonard et al. [44] ont employé un surfactant pour agréger les particules et obtenu un rendement de purification de 90 %. Bandow et al. [45] ont utilisé plusieurs filtrations avec des solvants différents, permettant d'éliminer successivement les carbones de type fullerènes et les nanoparticules catalytiques. Shelimov et al. [46], avec une méthode assez proche (la filtration a lieu dans ce cas en présence d'ultrasons) ont obtenu le même rendement de 90 % mais cette variante permet de purifier une plus grande quantité de nanotubes en une seule fois. L'équipe de Bernier [47] purifie des SWNT produits par arc électrique par reflux dans HNO_3, le résidu étant ensuite dispersé dans une solution contenant un surfactant puis filtré à partir d'un système de filtration tangentielle. Après lavage, les SWNT sont recuits à 1600 °C pour éliminer les traces de surfactant et de catalyseurs résiduels. Plus récemment, Zhou et al [48] ont purifié des SWNT par une méthode en deux étapes, comprenant un reflux dans une solution H_2O_2 20 % suivie de plusieurs filtrations avec des solvants différents.

La purification des MWNT produits par voie catalytique est souvent effectuée à partir d'un traitement à l'acide fluorhydrique [49], destiné à éliminer le support, suivi d'un traitement à reflux avec HNO_3 [50] afin d'éliminer le catalyseur. Une étape supplémentaire de retraitement thermique à haute température (> 2000 °C) peut être ajoutée afin d'évaporer les particules résiduelles de catalyseur et d'éliminer les éventuels défauts [51]. Dillon et al. [52] ont décrit un processus conduisant à 98 % de MWNT purs. Ce dernier combine un reflux avec HNO_3 à un

traitement sous air à 550 °C. Chiang [53] utilise un processus proche de celui de Dillon, les nanotubes étant traités avec HCl après oxydation sous air.

2.4 Ouverture des nanotubes.

Dans la plupart des cas, les nanotubes sont fermés par des hémisphères de type C_{60} ou, dans le cas de la synthèse par voie catalytique, par une particule de catalyseur.

On distingue deux méthodes principales d'ouverture:

- Oxydation chimique.
- Oxydation thermique.

Tsang et al. [54] ont développé une méthode chimique d'ouverture des nanotubes. Ceux-ci sont placés à reflux dans une solution d'acide nitrique pendant 24 heures, à 140 °C. Environ 90 % des tubes sont ouverts. L'attaque acide se fait préférentiellement au niveau des points de courbure en bout de tube. De telles courbures sont engendrées par la présence de cycles à 5 atomes de carbone (à la place de cycles à 6 atomes) dont la tension inhérente fragilise l'extrémité du tube. L'utilisation de HCl permet également d'ouvrir les MWNT en employant un léger reflux [55]. Hwang [56] a testé divers oxydants, conduisant à des résultats assez différents. L'utilisation de $K_2Cr_2O_7$ et H_2O_2 en milieu acide ne conduit pas à l'ouverture. Les meilleurs résultats sont obtenus pour $KMnO_4$ en présence de MnO_2 (85 % d'ouverture), $OsCl_3$ en présence de $NaIO_4$ (81 %) et $RuCl_3$ en présence de $NaIO_4$ (91 %). L'oxydation s'effectue à 100 °C, sur une durée comprise entre 30 et 60 minutes. Dans le cas de $RuCl_3$ ($NaIO_4$), l'augmentation du temps de réaction (90 min) conduit à la destruction des nanotubes.

L'ouverture par reflux dans l'acide nitrique (qui est la plus utilisée), comme l'utilisation d'autres oxydants présentent l'inconvénient de conduire à la fonctionnalisation des atomes de carbone en bout de tube (formation de liaison C=O et rupture de liaison C-C) ainsi qu'à celle des parois du tube [57].

Une deuxième façon d'ouvrir les tubes consiste en une oxydation sous air. Selon Ajayan et al. [58], les conditions optimales impliquent un chauffage à 700 °C pendant 15 minutes. Le rendement d'ouverture est alors d'environ 20 %. L'ouverture se fait par écaillage feuillet par feuillet des extrémités des tubes. Il arrive que les débris carbonés provenant de l'ouverture forment un bouchon. Afin de remédier à ce problème, un recuit à haute température peut être effectué [59].

2.5 Chimie des nanotubes de carbone.

2.5.1 Introduction.

De par leur structure à la fois tubulaire et graphitique, il a semblé intéressant d'établir un parallèle entre la chimie du graphite et celle des nanotubes.

Ainsi, dans le cas de l'intercalation, et contrairement au graphite, l'insertion d'espèces étrangères peut se faire dans plusieurs sites: le canal central, l'espace interplanaire ou intertubulaire. La fonctionnalisation des atomes de carbone par l'intermédiaire de réactions d'addition peut également être envisagée.

Dans ce chapitre, nous décrirons les principaux composés dérivés des nanotubes de carbone. Nous avons choisi de les présenter par rapport au type de réaction.

2.5.2 Remplissage du canal central.

Le remplissage des nanotubes monoparois ou multiparois par capillarité nécessite deux conditions préalables.

- Les nanotubes doivent être ouverts.

- Il doit exister des interactions de surface entre les nanotubes et le composé que l'on veut insérer: les nanotubes doivent être "mouillés". La tension superficielle critique du liquide s'avère voisine de 180 mN/m [60, 61].

Deux cas de figure sont à envisager. Si l'élément à insérer est un oxydant, le remplissage et l'ouverture du nanotube ont lieu dans le même milieu, en une seule étape. En utilisant un nitrate en solution dans l'acide nitrique, l'insertion dans le canal central des composés NiO, Sm_2O_3 Nd_2O_3 [63] et des oxydes de Ni, Co, Fe, U [54] a pu être réalisée. Dans le cas de tubes préalablement ouverts, les nanotubes sont mélangés avec l'élément à insérer puis sont chauffés à sa température de fusion sous atmosphère inerte. Les nanotubes ont été remplis de cette façon par S, Rb, Se [60], $AgNO_3$ [62], MoO_3 [63], Bi [64], Pb [65], PbO_2 [59], ou par des binaires comme UCl_4-KCl ou AgCl-AgBr [66]. Le composé de départ peut également être un sel en solution aqueuse, comme un nitrate ($Bi(NO_3)$ [64], $Pd(NO_3)_2$ [67]) ou un chlorure ($AuCl_3$ [63]). Le remplissage peut être suivi de la réduction du métal par l'hydrogène.

La réaction du lithium avec les nanotubes multiparois sous haute pression (60 kBar, 300 °C) pendant une à trois heures, avec un rapport initial Li/C de 2/1 [68], conduit à la disparition du lithium métallique et, du fait de l'absence de phases LiC_x, permet de conclure au remplissage du canal central par le lithium.

La technique CVD peut également être mise en œuvre. Ainsi, Pradham et al. ont rempli avec Fe_3O_4 [69] et Ni [70], des nanotubes préparés par décomposition thermique de propylène dans les pores d'une membrane d'alumine. Les particules de magnétite et de nickel sont obtenues par décomposition thermique ultérieure du ferrocéne et du nickellocéne dans ces mêmes pores.

Les nanotubes obtenus par décharge d'arc peuvent être remplis au cours de leur croissance. Pour cela, un mélange de graphite et du métal à insérer est placé dans une cavité creusée dans l'anode. Un très grand nombre d'éléments (Se, S, Sb et Ge [71]) et de carbures (Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pd, Sn, Ta, W, Gd, Dy, Yb [72, 73], Y [74, 75], La [76]) ont ainsi été insérés de cette façon. Dans tous les cas, le remplissage peut être total [71] ou partiel (en bout de tube [76] ou par section de type bambou [73]).

Des nanotubes remplis par de l'étain ont été observés en grand nombre lors de l'examen de la surface d'une électrode de graphite ayant servi à l'électrolyse d'un mélange LiCl-$SnCl_2$ fondu [77].

Liu et al. [78] ont utilisé une méthode de croissance catalytique pour obtenir des nanotubes remplis avec du cobalt. Le précurseur employé, $Co(CO_3)NO$, est à la fois source de Co et de carbone. La réaction se fait en tube scellé en présence de poudre de magnésium.

2.5.3 Insertion intertubulaire.

Dans le cas des nanotubes monoparois, un empilement compact de cylindres laisse une série de canaux vacants, susceptibles de faire office de sites interstitiels vis à vis d'espèces étrangères.

2.5.3.1 Réaction avec les alcalins (donneurs d'électrons).

Lithium.

L'intercalation du Li dans les fagots de SWNT peut s'effectuer par voie électrochimique. L'étude de Claye et al. [79] témoigne d'une insertion réversible du Li avec une capacité de 460 mAh/g (par rapport à 372 mAh/g pour le graphite), ce qui correspond à une stœchiométrie de $Li_{1,23}C_6$. L'allure des courbes électrochimiques montre l'absence de formation de stades au cours de l'intercalation, contrairement au graphite. Une étude structurale in situ révèle une diminution de la cristallinité liée à la désorganisation des fagots. De leur côté Gao et al. [80] ont observé une capacité réversible de 600 mAh/g ($Li_{1,6}C_6$). Après broyage ("ball-milling"), la capacité réversible passe à 1000 mAh/g ($Li_{2,7}C_6$). Les potentiels

d'insertion-désinsertion ne s'avèrent toutefois pas intéressants pour une application en batterie.

Autres alcalins (K, Rb, Cs).

La réaction des faisceaux de nanotubes avec les alcalins peut faire intervenir l'alcalin en phase gazeuse ou en solution.

La réaction en phase gazeuse consiste à placer les nanotubes et l'alcalin aux deux extrémités d'un tube en Pyrex, scellé sous vide et chauffé (par exemple à 250 °C pour le césium) pendant quelques jours. De manière surprenante, la composition à saturation est MC_8 (M = K, Rb et Cs [81]), identique à la stœchiométrie du composé de premier stade avec le graphite. Cependant, dans le cas du césium, le composé est noir au lieu de jaune. L'insertion de l'alcalin à l'intérieur des fagots est réversible et, après exposition à l'air, la structure cristalline des fagots est recouvrée, malgré un léger désordre. En revanche, la phase MC_8 ne présente pas de raies de diffraction, indiquant que l'insertion provoque une désorganisation prononcée de l'empilement des tubes au sein d'un fagot [82].

Les phases K-SWNT [83] peuvent également être obtenues par voie électrochimique, en utilisant une solution de KCN dans $(C_2H_5)_3B$/THF comme électrolyte. Le rapport K/C est alors de 1/24, identique à celui obtenu pour le graphite dans les mêmes conditions expérimentales ($K(THF)_{2,5}C_{24}$).

2.5.3.2 Réaction avec les accepteurs d'électrons.

Halogènes (Br, I).

La réaction avec le brome s'effectue à partir de l'halogène [84] en phase gazeuse. Le composé obtenu ($C_{52}Br_2$) s'avère être un mélange de deux phases. Après chauffage à l'air, l'une des deux se décompose et la composition devient $C_{116}Br_2$. Les mesures réalisées montrent que le dopage augmente la conductivité des phases dopées.

Par immersion dans de l'iode fondu (140 °C), l'iode est inséré de façon réversible (IC_{12}) [85].

Acides.

Contrairement à celle des alcalins, l'insertion de HNO_3 [86] (en solution à 70 %, 2 heures) conduit à un composé parfaitement ordonné, dans lequel une augmentation de la distance intertubes est constatée. Le chauffage sous vide provoque la désintercalation avec, comme dans le cas des alcalins, une diminution sensible de l'ordre à l'intérieur des fagots.

Le dopage électrochimique des fagots de nanotubes par H_2SO_4 [87] conduit à des phases de type $C_p^+HSO_4^-$; xH_2SO_4, présentant un transfert de charge.

2.5.4 Insertion interplanaire.

De façon analogue au graphite, pour lequel l'espace interplanaire est tout à fait apte à accueillir des intercalants de natures diverses, les nanotube multiparois s'avèrent remplir les critères géométriques adéquats propres à la chimie d'intercalation, avec toutefois des limitations dues à la courbure des feuillets.

2.5.4.1 Réaction avec les alcalins (donneurs d'électrons).

Lithium.

Les phases obtenues par intercalation électrochimique du lithium dans les nanotubes multiparois catalytiques dépendent fortement des traitements subis par ceux-ci. Citons, par exemple, le recuit qui diminue la capacité irréversible tout en conservant une capacité réversible quasiment inchangée (environ 230 mAh/g) [49]. La RMN du ^{7}Li montre que le lithium est inséré de manière effective entre les surfaces graphitiques incurvées. Dans le cas des MWNT produits par arc électrique [88], les études réalisées par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission montrent également une insertion entre les plans. L'intercalation–désintercalation ne provoque pas de dommage apparent.

Autres alcalins (K, Rb).

Des phases KC_8 et RbC_8, de structure hexagonale, peuvent être obtenues par réaction des MWNT avec le potassium ou le rubidium en phase gazeuse [89]. Leurs compositions sont identiques à celle d'un premier stade issu du graphite. La désintercalation par simple exposition à l'air entraîne une diminution, voire une destruction, de l'ordre local des feuillets.

En émettant l'hypothèse que les nanotubes sont de type enroulement en spirale, Mordkovich et al. [90] ont montré que l'insertion du potassium, bien que s'effectuant uniquement sur une portion du nanotube, se traduit par l'augmentation de l'espace interfeuillet de 0,344 nm à 0,530 nm.

2.5.4.2 Réaction avec les accepteurs d'électrons.

L'insertion par réaction en phase gazeuse de $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, YCl_3 et $AuCl_3$, à des températures comprises entre 280 °C et 800 °C s'est avérée réalisable [90]. Les compositions obtenues varient de C_{5-7} pour $FeCl_3$ à C_{24} pour YCl_3, avec toujours un

remplissage partiel. Les espaces interfeuillets s'étendent de 0,943 nm pour $ZnCl_2$ à 0,98 nm pour YCl_3.

Comme le graphite, les nanotubes peuvent être fluorés à température ambiante en utilisant un mélange F_2-HF-IF_5 [51]. La fluoration conduit à un composé CF_x, dans lequel $x \leq 0,40$. La liaison C-F est alors semi ionique et la morphologie tubulaire est préservée.

2.5.5 Fonctionnalisation.

Par analogie avec la fonctionnalisation déjà largement étudiée des plans de graphène, la création de liaisons chimiques entre les atomes de carbone des parois du tube et un hétéroélément a également été envisagée.

Fluoration externe.

Hamwi et al. [51] ont les premiers, fluoré en totalité des nanotubes de carbone multiparois. Bien qu'une empreinte nanofilamentaire subsiste, comme en témoigne le cliché ci-dessous, le renforcement du caractère sp^3 des atomes de carbone se traduit par des ondulations des feuillets, nuisant à la préservation d'un empilement régulier de ceux-ci.

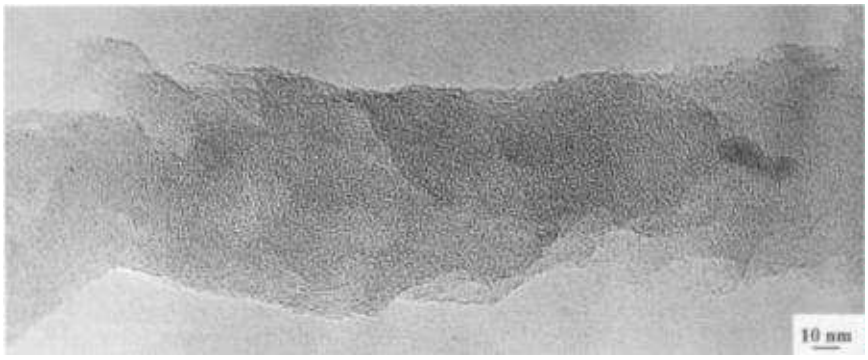


Figure 8: *Cliché en microscopie électronique par transmission d'un MWNT fluoré* [51].

D'autres auteurs [91] ont réalisé la fluoration de SWNT à des températures comprises entre 150 °C et 600 °C, l'augmentation de la température entraînant une fixation de plus en plus importante du fluor. Une liaison C-F covalente est obtenue dès 250 °C. A partir de 325 °C la fluoration entraîne la destruction partielle des nanotubes. La fluoration s'avère réversible et l'utilisation d'un réducteur comme l'hydrazine permet de régénérer les SWNT.

Fluoration interne.

La fluoration de nanotubes préparés par déposition de carbone dans les pores d'un film d'alumine [92] et avant élimination de ce dernier, permet d'obtenir des nanotubes fonctionnalisés sur leur paroi interne et de mieux préserver leur nature tubulaire.

3. Etude des composés nanotubes de carbone-fluorures inorganiques.

Ce chapitre sera composé de deux parties, la première étant consacrée à l'élaboration des nanotubes, puis de la mise au point d'un traitement de purification. La seconde étant consacrée à l'étude de la réactivité de ces nanotubes avec des acides de Lewis comme les fluorures de métaux de transition.

Les nanotubes utilisés au cours de cette étude sont des nanotubes multiparois, élaborés par voie catalytique. Ces nanotubes sont synthétisés au Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgique (LTPCM) de Grenoble. Le mode opératoire employé est celui mis au point par J.P. Pinheiro lors de sa thèse [93]. Les nanotubes sont issus de la décomposition catalytique du CO sur des particules catalytiques de cobalt déposées sur alumine, selon la réaction $2\ CO \longrightarrow CO_2 + C$ (Réaction de Boudouard)

3.1 Synthèse des nanotubes utilisés.

3.1.1 Dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 8. On peut le séparer en quatre parties.

- Le système d'alimentation des gaz
- Le four
- Le réacteur
- Le système d'analyse des gaz

3.1.1.1 Le système d'alimentation des gaz.

Trois régulateurs de débits massiques permettent de fixer les flux d'hélium, du mélange de monoxyde et de dioxyde de carbone (96/4) avec une précision de 0,1 $cm^3.min^{-1}$. Les débits (référés aux conditions normales de température et de pression (TPN): T = 0 °C, P = 1 bar) sont limités par construction des débitmètres à 200 $cm^3.min^{-1}$.

Une dérivation a été prévue permettant de court-circuiter le réacteur le temps d'ajuster la composition du mélange réactif à la valeur souhaitée.

3.1.1.2 Le four.

Le four, pouvant monter à 1100 °C, est asservi à un régulateur permettant d'effectuer des montées en température et des paliers. Les travaux réalisés par J.P. Pinheiro lors de sa

thèse [93] ont permis de montrer l'existence de gradients de température au sein du réacteur pendant la réaction. Au niveau du lit catalytique, la température réelle est d'environ 10 °C supérieure à la température de consigne. On négligera ces gradients au sein du lit catalytique.

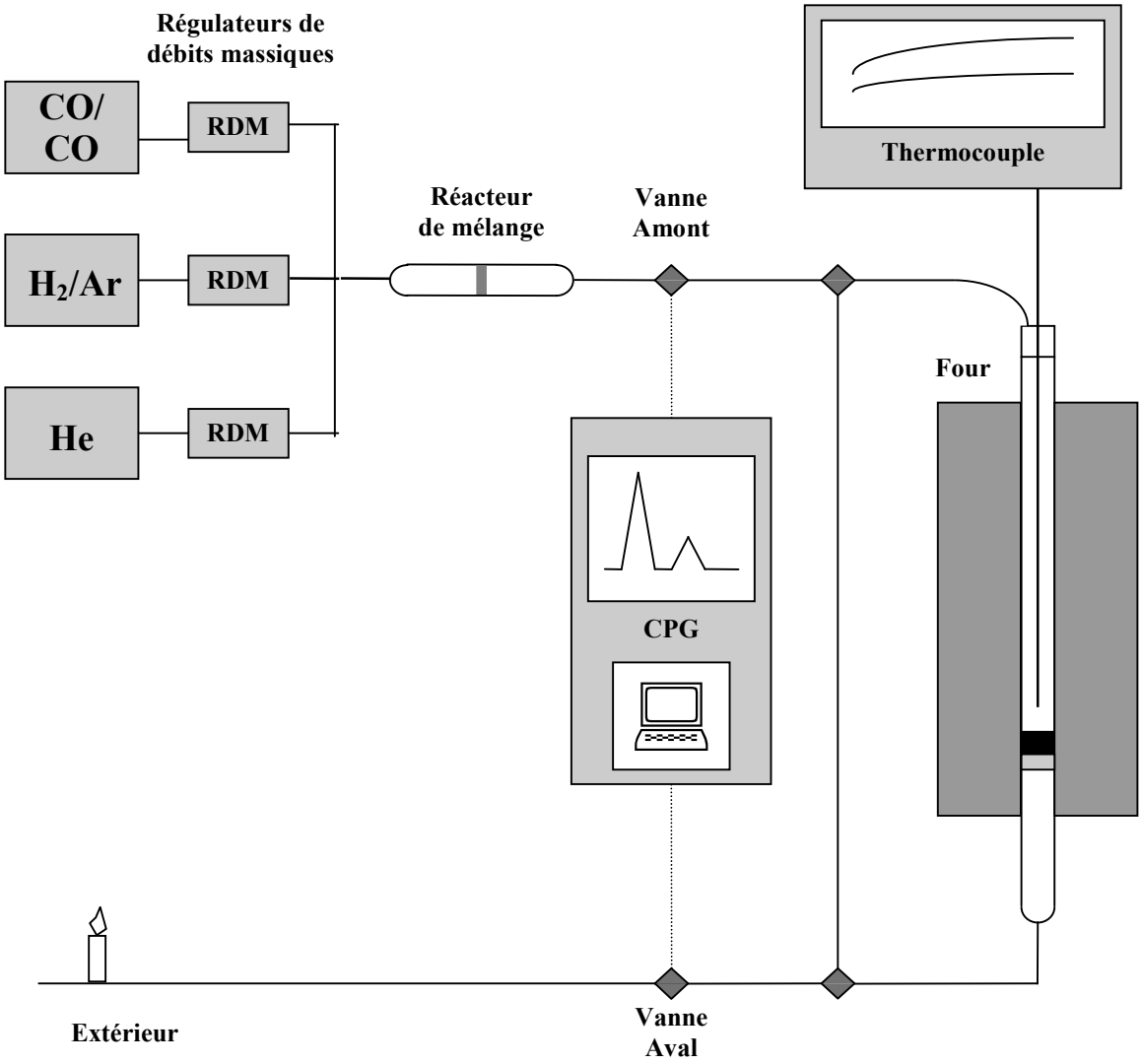


Figure 8: *Schéma du dispositif expérimental.*

3.1.1.3 Le réacteur.

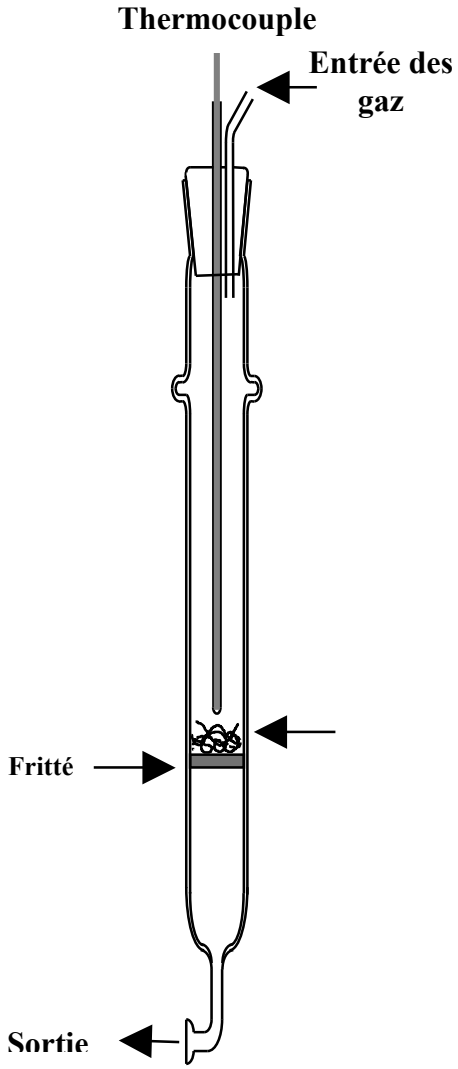


Figure 9: *Schéma du réacteur.*

La mesure de la température au sein du réacteur se fait au moyen d'un thermocouple chromel-alumel, placé à proximité du lit catalytique et isolé du milieu réactif par une gaine de silice. La précision des mesures est de ± 1,5 °C.

3.1.1.4 Le système d'analyse des gaz.

La composition du mélange gazeux est déterminée par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G). Le principe de l'analyse chromatographique, les caractéristiques du système d'analyse et le calcul des vitesses de réaction sont donnés en annexe.

3.1.1.5 Conditions expérimentales.

Les conditions expérimentales que nous avons utilisées sont les suivantes:

- Température de réaction: 510 °C
- Pression dans le réacteur : pression atmosphérique augmentée des pertes de charge dans le fritté et dans le circuit
- Débit total de CO: 133 $cm^3.min^{-1}$ (TPN)

3.1.2 Préparation du catalyseur.

Le précurseur conduisant au catalyseur Co/Al_2O_3 est fourni par l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC) de Villeurbanne. Il est préparé suivant une méthode utilisée pour l'obtention de catalyseurs Co/SiO_2 [94] possédant de bonnes caractéristiques en termes de dispersion et de distribution de taille de particules.

Les caractéristiques du catalyseur sont données dans le tableau 1.

Tableau 1. *Caractéristiques du catalyseur cobalt/alumine.*

Pourcentage massique du précurseur (%)	6,4
Taille moyenne des particules (nm)	5,5
Taille maximale des particules (nm)	15-20
Nature du substrat	Alumine Degussa non poreuse

3.1.3 Synthèse.

Le précurseur (0,5 g) du catalyseur est placé sur le fritté à l'intérieur du réacteur. La première partie de la synthèse consiste en l'activation du catalyseur par réduction du précurseur par l'hydrogène gazeux (débit de H_2 125 $cm^3.min^{-1}$, 12 heures à 600 °C), puis retour à température ambiante. Le réacteur est ensuite purgé par de l'hélium (140 $cm^3.min^{-1}$ pendant 20 minutes) afin d'éliminer toute trace d'hydrogène résiduel. En effet, la présence d'une atmosphère ne contenant que quelques ppm d'hydrogène ne conduit plus à la formation de nanotubes mais de filaments.

La deuxième étape consiste en la synthèse des nanotubes proprement dite. Après avoir monté la température du four à 510 °C sous He, le mélange CO/CO_2 (96/4) est introduit avec un débit de 133 $cm^3.min^{-1}$. Le système d'analyse des gaz est déclenché au moment de l'introduction du mélange CO/CO_2 dans le réacteur.

3.1.4 Caractérisation.

Les nanotubes employés par la suite proviennent de deux lots différents. Le premier provient des études réalisées par J.P. Pinheiro, le second a été synthétisé par nos soins au LTPCM. Ces deux lots sont issus de conditions opératoires identiques.

La figure 10 représente la vitesse de réaction au cours du temps, déterminée par l'analyse du rapport molaire des gaz en sortie du réacteur et calculée par la formule fournie en annexe. La perte de masse liée à la décomposition du précurseur du catalyseur étant inaccessible, la masse de carbone déposée est obtenue en se basant sur la courbe de vitesse de dépôt. Celle-ci est de 600 mg pour le premier lot et de 635 mg pour le second.

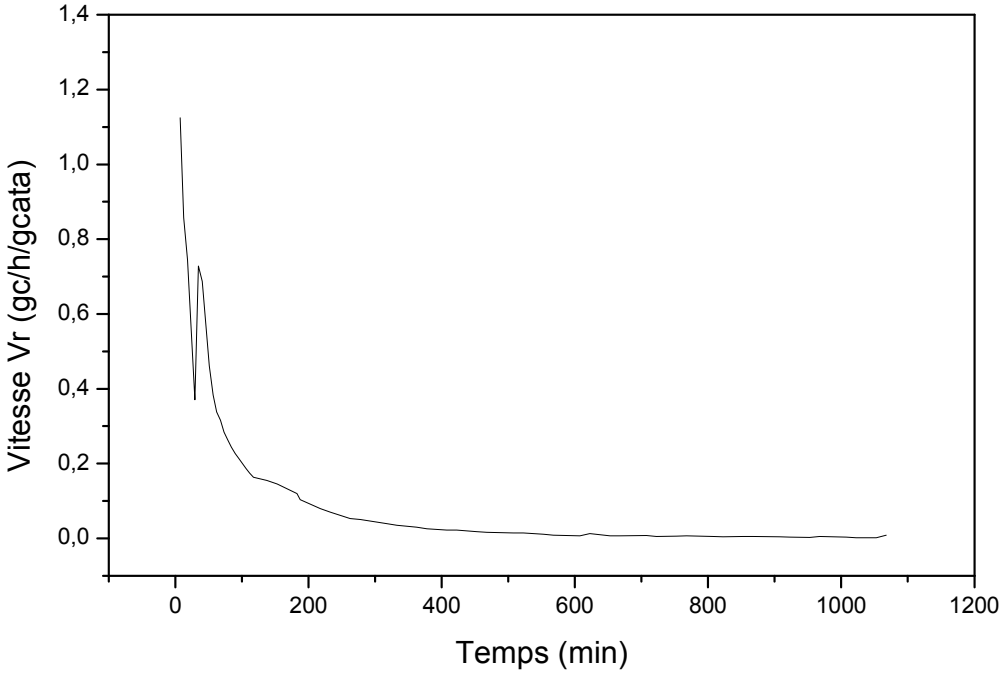


Figure 10: *Courbe de vitesse de dépôt de carbone.*

L'observation effectuée au LTPCM, de ces deux échantillons par microscopie électronique en transmission (figure 12, 13 et 14) permet de vérifier l'obtention effective de nanotubes (figure 11 a) et non de filaments (figure 11 b).

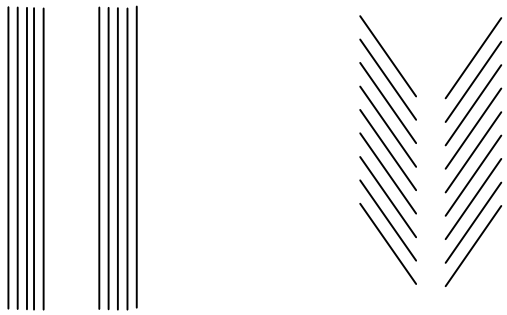


Figure 11*: a) Nanotube, b) Filament.*

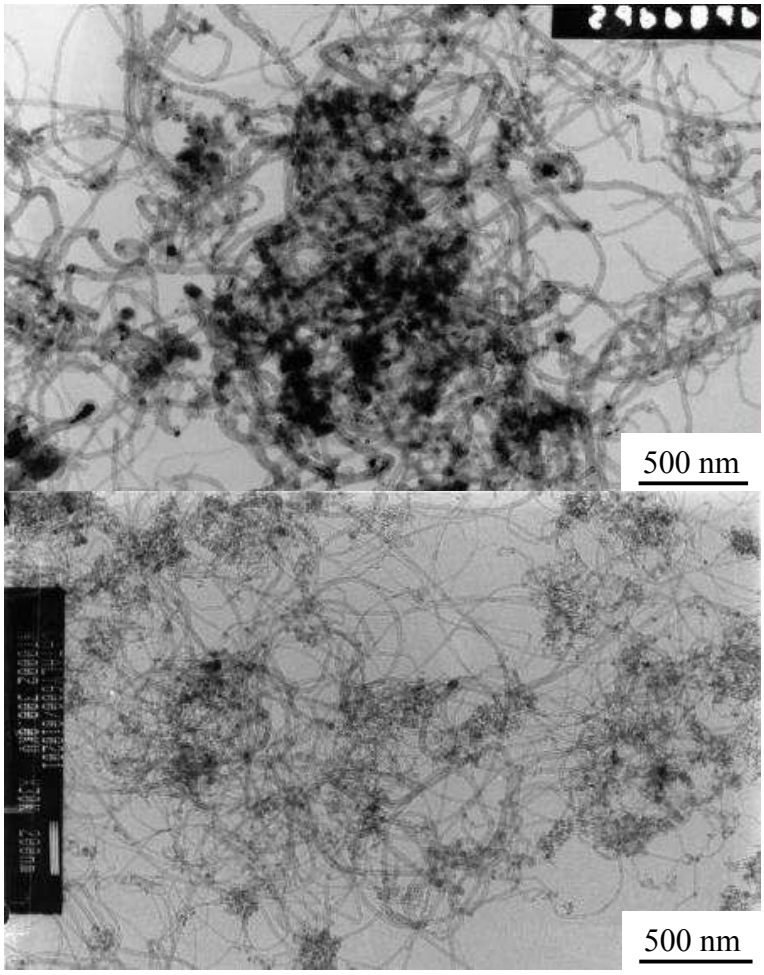


Figure 12: *Clichés de microscopie électronique par transmission des nanotubes utilisés. En haut, lot 1 (grossissement 29000), en bas lot 2 (grossissement 30000).*

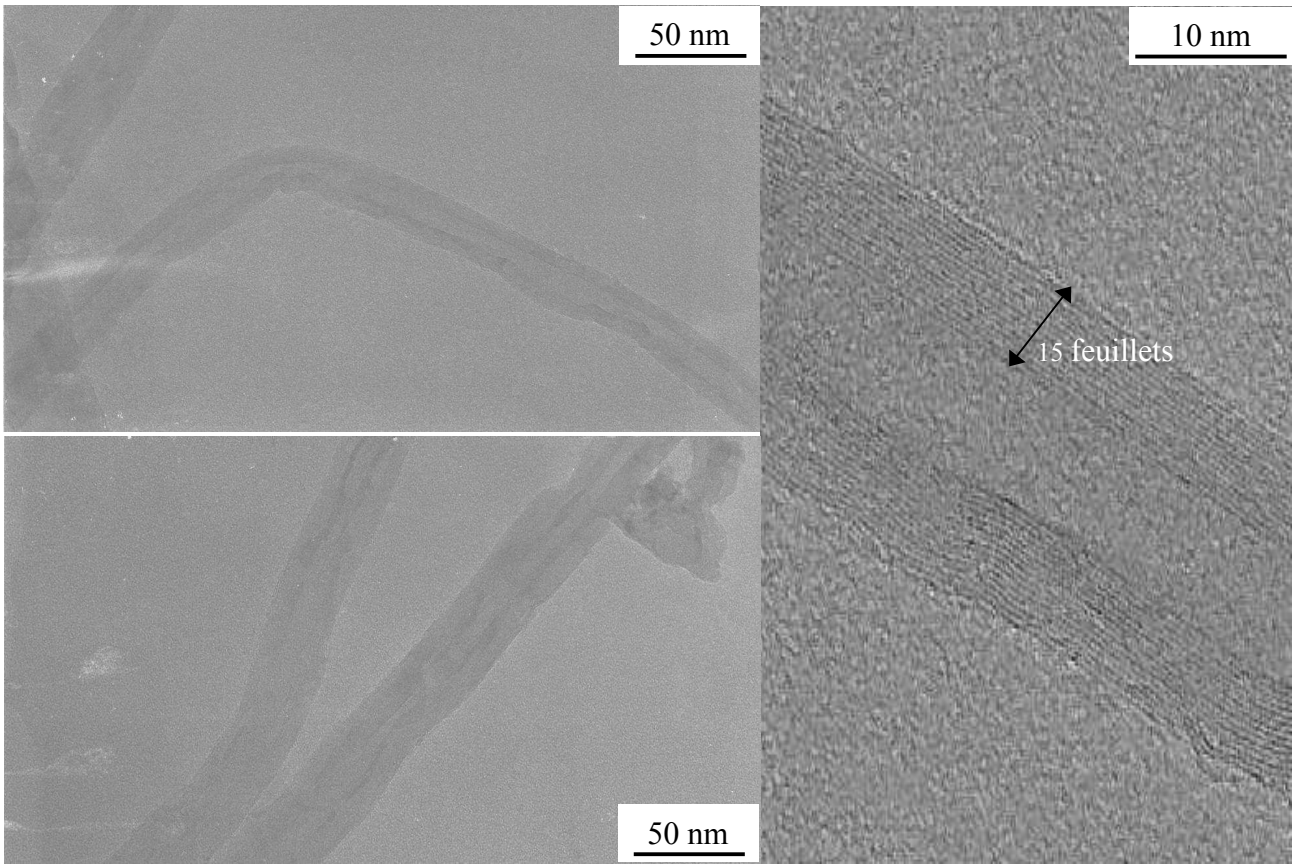


Figure 13: *Clichés de microscopie électronique par transmission des nanotubes du lot 1. A gauche, grossissement × 290000, à droite cliché en haute résolution.*

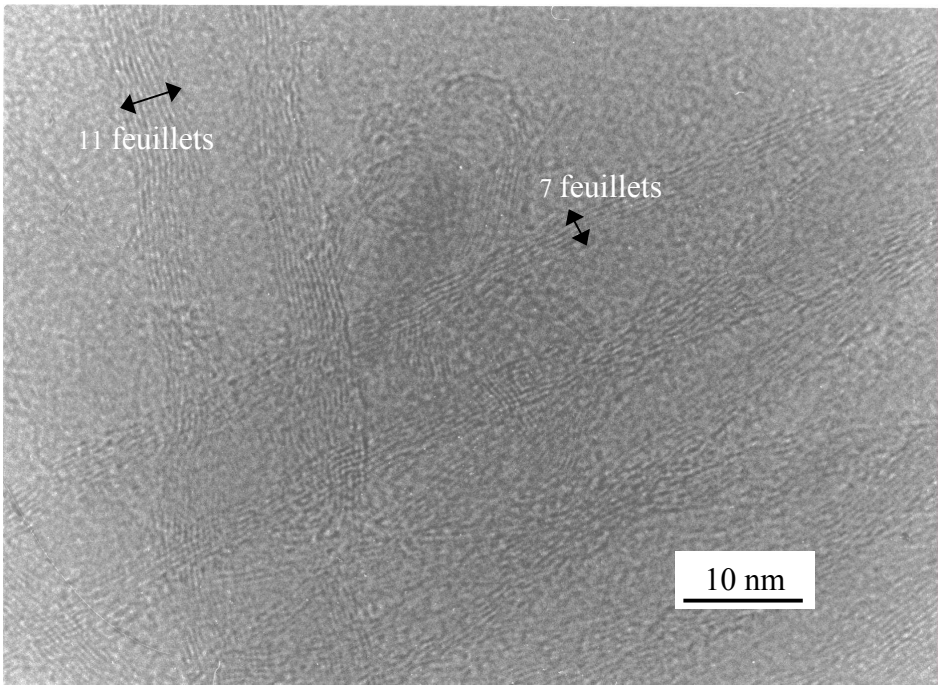


Figure 14: *Cliché de microscopie électronique par transmission en haute résolution des nanotubes du lot 2.*

Les clichés montrent clairement que les nanotubes élaborés sont de diamètre sensiblement homogène au sein d'un lot donné. Le nombre moyen de feuillets s'avère cependant inférieur dans le cas du lot 2 (8 à 10 parois), par rapport au premier lot (~ 15 parois).

La figure 15 représente les diffractogrammes respectifs des deux lots de nanotubes disponibles. La position de la raie principale, équivalente à la réflexion 002 du graphite, permet de déduire une distance interplanaire de 0,342 et 0,345 nm, respectivement, pour les lots 1 et 2. Le profil de raie est plus large pour le lot 2, indiquant un nombre de feuillets moins important dans ce cas, conformément aux analyses en microscopie. Outre les raies spécifiques aux nanotubes, quelques raies additionnelles correspondent à la présence des constituants du catalyseur (alumine et cobalt).

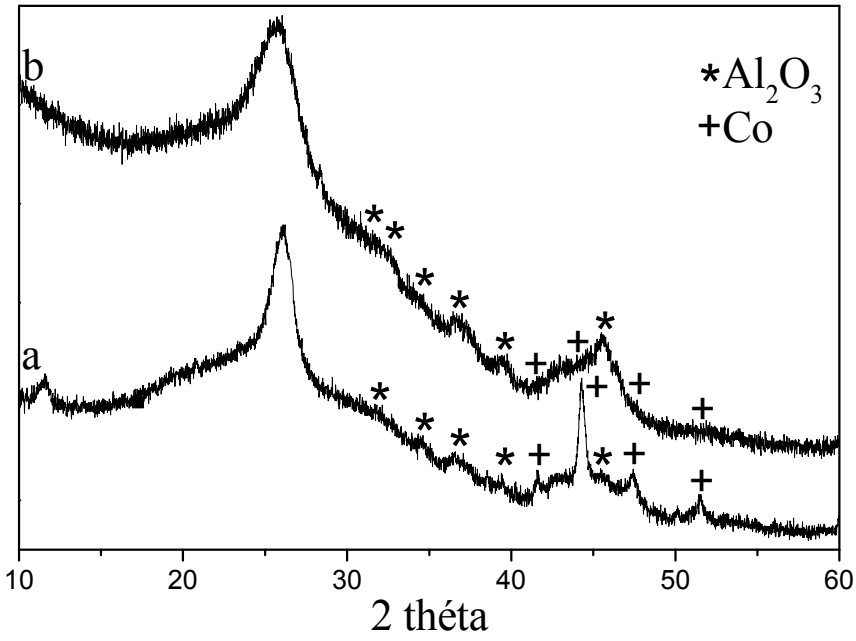


Figure 15: *Diffractogramme des lots 1 (a) et 2 (b) avant purification.*

3.1.5 Purification.

La présence de ces résidus catalytiques et d'éventuelles traces de carbones amorphes provenant de la synthèse impliquent une purification des échantillons. Les processus de purification nécessitant l'utilisation d'oxydants (HNO_3 à reflux ou H_2O_2), ainsi que l'oxydation sous air à haute température (> 600 °C), n'ont pas été retenus afin de prévenir la fonctionnalisation des parois des tubes.

Nous avons donc mis en œuvre une méthode de purification dans des conditions plus douces. La première tentative a consisté en un simple traitement par l'acide fluorhydrique à 40 %, pendant une nuit. Cette méthode est restée sans effet, les particules catalytiques étant recouvertes de carbone qui les protègent de toute attaque acide. Une étape préalable d'oxydation sous air, à une température modérée de 450 °C, a donc été ajoutée avant le traitement acide. Cette température correspond à la température, déterminée par ATG, de début de combustion significative des nanotubes sous air.

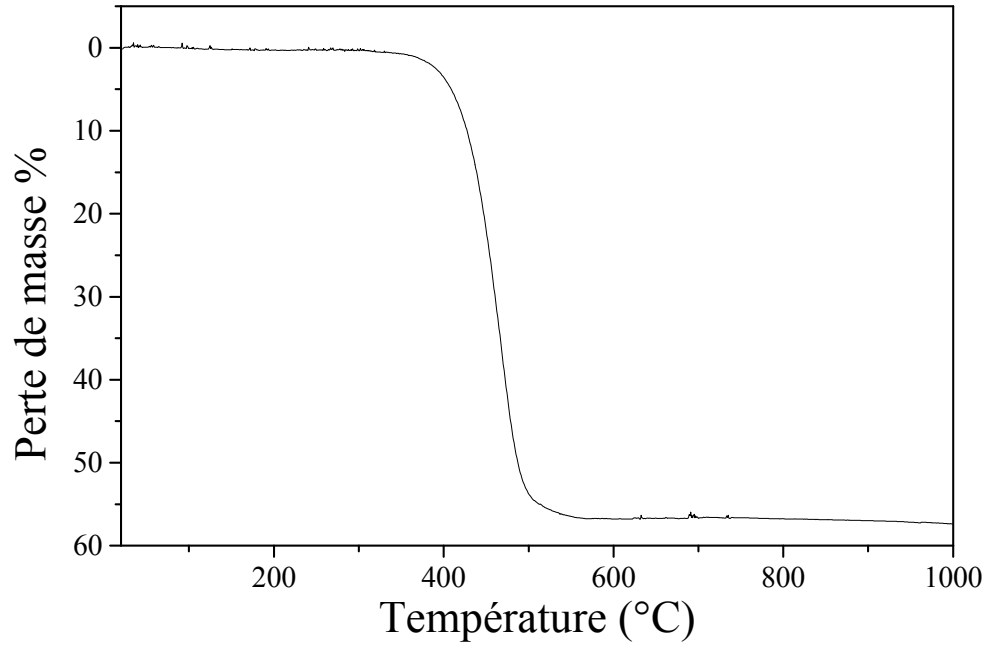


Figure 16: *ATG des nanotubes avant purification (Sous air, vitesse de chauffage 2°C/min).*

La durée du traitement thermique a été fixée à 20 min. Ainsi, en utilisant un temps de traitement court, on s'attend à ce que seules les liaisons les plus fragiles, c'est à dire celles situées en bout de tubes, soient attaquées. Les particules de cobalt, situées aux extrémités des tubes seront donc accessibles à l'attaque acide.

La deuxième étape consiste en un traitement, pendant une nuit, par un mélange à volume égaux d'acides concentrés (HCl + HF).

L'observation en microscopie (figure 17) des nanotubes après purification montre la disparition totale de l'alumine et d'une grande partie du cobalt. Quelques particules résiduelles, situées à l'intérieur des canaux et difficilement accessibles, subsistent néanmoins.

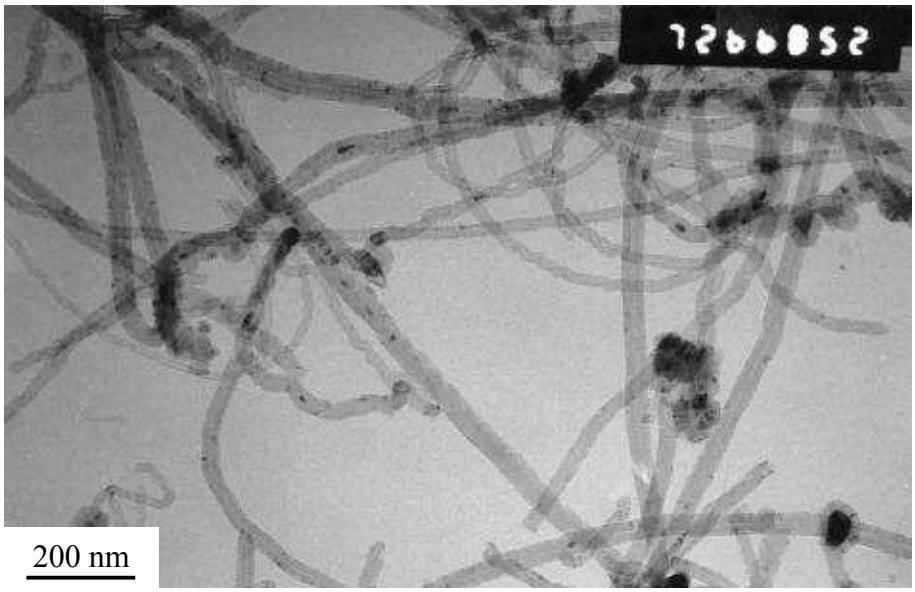


Figure 17: *Cliché de microscopie électronique en transmission des nanotubes purifiés (grossissement 72000).*

Le traitement utilisé permet effectivement d'ouvrir les extrémités des nanotubes, comme le montre le cliché ci-dessous.

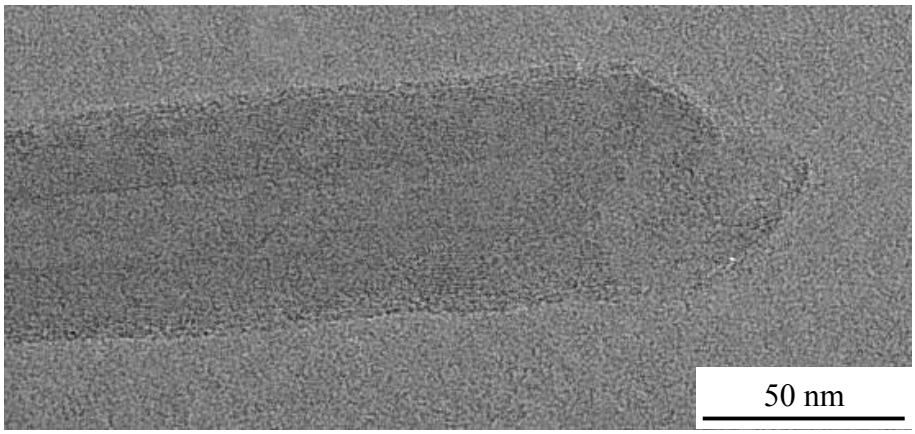


Figure 18*: Cliché de microscopie électronique en transmission montrant l'extrémité d'un nanotube, après purification.*

Le résultat global de l'opération de purification est confirmé par diffraction des rayons X (figure 19). Quelques particules catalytiques métalliques sont encore décelables dans le lot 1.

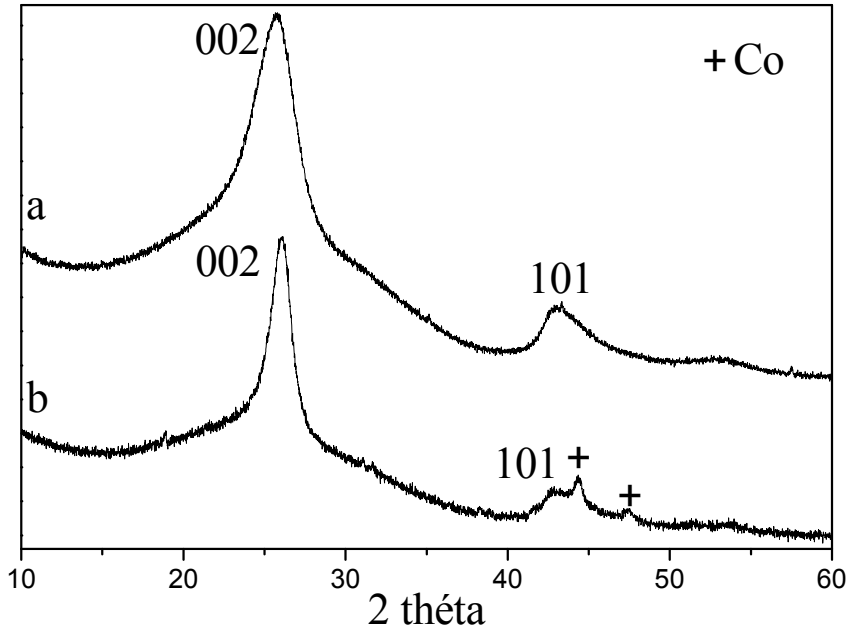


Figure 19 : *Diffractogramme des lots 1 (a) et 2 (b) purifiés.*

On note, suite à un traitement d'oxydation sous air réalisé à plus haute température (650 °C), une dégradation notable des nanotubes (figure 20).

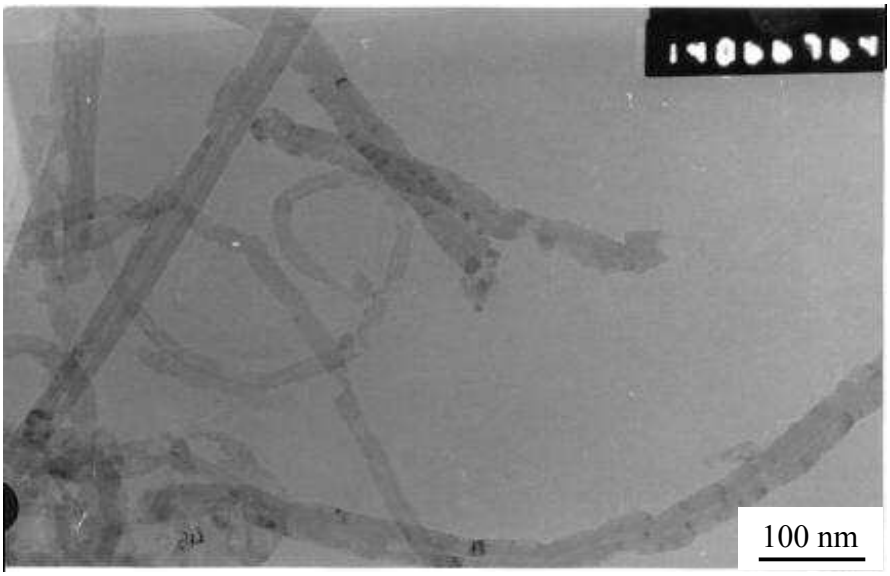


Figure 20*: Cliché de microscopie électronique en transmission des nanotubes après oxydation à 650 °C.*

3.2 Etude des composés nanotubes de carbone-fluorures inorganiques.

Le dopage chimique, souvent utilisé pour modifier les propriétés d'une phase condensée, prévoit l'augmentation de la densité des porteurs de charges libres et améliore ainsi la conductivité électrique et thermique. Nous avons par conséquent étudié, dans le cadre d'une approche exploratoire, la réactivité des MWNT vis à vis de certains fluorures inorganiques. De tels agents oxydants, bien connus pour donner naissance à des composés d'intercalation à transfert de charge avec le graphite ou le fullerène C_{60}, apparaissent idéaux pour développer une interaction avec la matrice carbonée tout en respectant son intégrité en évitant l'établissement de liaisons covalentes, synonymes de pièges à électrons. Le choix d'une telle catégorie de réaction apparaît d'autant plus approprié que la morphologie d'un MWNT répond à merveille au critère géométrique propre à la chimie d'intercalation, puisque outre la présence d'une cavité tubulaire centrale vacante, l'anisotropie de liaison selon les axes transversal et longitudinal engendre une lacune de van der Waals entre les couches concentriques.

3.2.1 Synthèse.

La réactivité des nanotubes vis à vis des fluorures de métaux de transition a été étudiée en mettant à profit la méthode de synthèse mise au point au laboratoire, lors des investigations menées sur l'intercalation de ces mêmes fluorures dans le graphite [95]. Nous avons donc utilisé, dans un premier temps, les conditions opératoires permettant d'aboutir aux C.I.G-fluorures de premier stade, avant de nous pencher sur l'influence de la température.

3.2.1.1 Mode opératoire.

Les fluorures utilisés dans cette étude sont: MoF_6, WF_6, NbF_5, TaF_5, IF_5, TiF_4 et BF_3. Leurs propriétés physico-chimiques ont été décrites chapitre 1. Des essais préliminaires, en l'absence d'atmosphère oxydante de fluor, n'ont montré aucune réaction entre les fluorures et les nanotubes. Par la suite, toutes les synthèses ont donc été effectuées en présence de fluor gazeux. Les quantités de nanotubes employées lors de chaque essai sont de l'ordre de 5 à 20 mg.

a) Synthèse dynamique.

Dans le cas des fluorures gazeux (MoF_6, WF_6, IF_5 et BF_3) ou solides (NbF_5, TaF_5 et TiF_4) à température ambiante, le mode opératoire est semblable à celui utilisé pour les C.I.G-

fluorures, décrit au chapitre 1 (cf synthèse dynamique). Les conditions de synthèse et les compositions chimiques, obtenues par prise de masse, sont récapitulées dans les tableaux ci-dessous.

Tableau 2: *Conditions de synthèse des composés MWNT-fluorures.*

Elément	Masse initiale (mg)	Fluorure	Température de formation des espèces fluorées (°C)	Température de la réaction avec les nanotubes (°C)	Temps de réaction (h)	Atmosphère
Mo	300	MoF_6	300	20	4	MoF_6-F_2
W	300	WF_6	300	20	4	WF_6-F_2
Nb	300	NbF_5	140	140	4	NbF_5-F_2
Ta	300	TaF_5	120	120	4	TaF_5-F_2
I	300	IF_5	20	20	4	IF_5-F_2
Ti	300	TiF_4	280	280	4	TiF_4-F_2
B	300	BF_3	250	20	4	BF_3-F_2

Tableau 3: *Compositions nominales obtenues.*

Fluorure	Prise de masse (%)	Composé MWNT-fluorure
MoF_6	41	$C_{43}MoF_6$
WF_6	51	$C_{49}WF_6$
NbF_5	89 à 146	$C_{18}NbF_5$ à $C_{11}NbF_5$
TaF_5	65	$C_{35}TaF_5$
IF_5	40	$C_{46}IF_5$
TiF_4	87	$C_{12}TiF_4$
BF_3	24	$C_{24}BF_3$

Afin d'optimiser les conditions expérimentales, en vue d'une modulation des rapports stœchiométriques finaux, des essais systématiques, basés sur une variation de la température du milieu réactionnel, ont été entrepris. La figure 21 traduit l'évolution des résultats en fonction de la température, pour un temps de réaction constant.

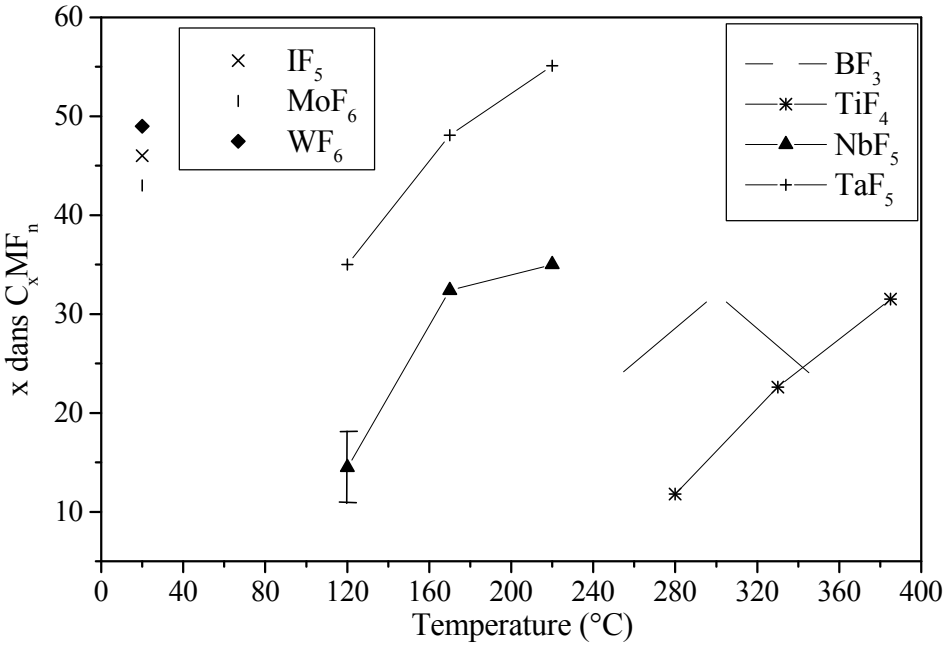


Figure 21: *Evolution de la composition chimique en fonction de la température de réaction.*

Dans tous les cas de figure, l'augmentation de la température de réaction entraîne une diminution de la fixation des halogénures par les nanotubes de carbone. Les conditions à priori optimales, conduisant aux composés les plus riches en fluorures, s'avèrent donc semblables à celles retenues pour le graphite.

b) Synthèse statique.

Seuls trois fluorures, gazeux à température ambiante, MoF_6, WF_6 et IF_5, ne montrent guère d'"affinité" envers le carbone, dans les conditions précédentes. Afin d'augmenter le temps de séjour dans le milieu réactionnel de ces espèces trop volatiles, le mode de synthèse dit statique (cf chapitre 1) a du être employé. L'influence de la température sur la réaction nanotube-fluorure, à partir de telles conditions opératoires et dans le cas des halogénures de tungstène et de molybdène, est illustrée figure 22. Le mode de synthèse testé permet une fixation nettement plus marquée des deux halogénures étudiés, par les nanotubes de carbone.

Là encore, l'augmentation de la température de réaction s'avère faire chuter le rapport final MF_n/C.

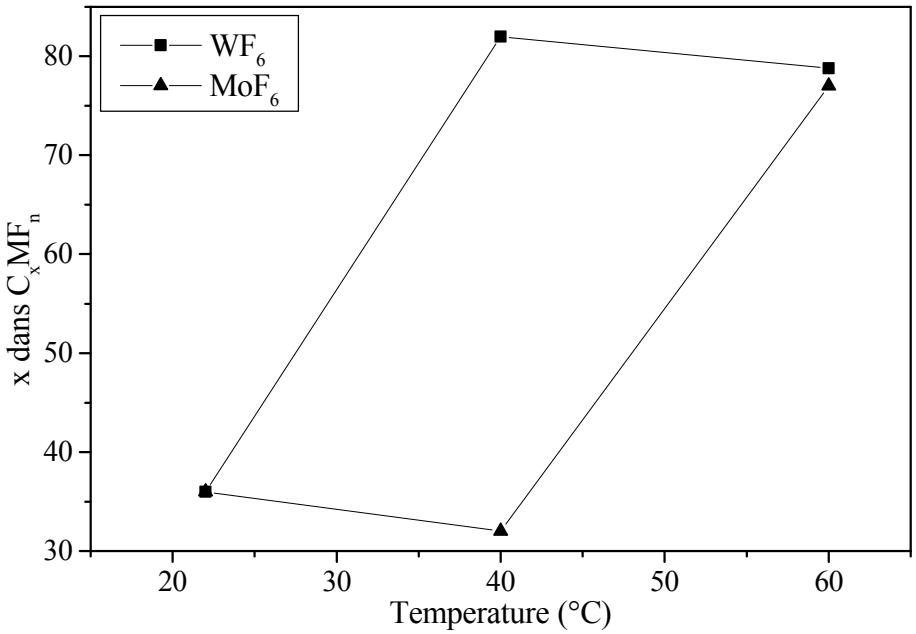


Figure 22: *Evolution de la composition chimique en fonction de la température de réaction, en mode de synthèse statique, dans le cas de MoF_6 et WF_6.*

3.2.2 Caractérisation des composés nanotube-fluorure.

3.2.2.1 Aspects structuraux - diffraction des rayons X.

Plusieurs modes de fixation envisageables peuvent être à l'origine de la prise de masse constatée:

- l'intercalation entre les feuillets graphitiques
- le remplissage du canal central
- l'adsorption en surface des nanotubes

La diffraction des rayons X peut permettre d'identifier la nature des diverses contributions réellement présentes et éventuellement de quantifier leur part respective. Les échantillons étant très réactif vis à vis de l'air ont été conditionnés en capillaire. La technique présente également l'avantage de ne nécessiter un recours qu'à de très faibles quantités de

matière. Les diffractogrammes sont enregistrés à partir d'une configuration en transmission disponible sur la version récente des diffractométres X-Pert (Philips). Le temps de pose est de 12 à 15 heures par échantillon. En raison des faibles longueurs de cohérence présentes dans les matériaux étudiés, les intensités diffractées demeurent de faible amplitude. L'utilisation d'une configuration optique associant un miroir parabolique à un détecteur linéaire améliore de façon très significative le rapport signal sur bruit.

Malgré une prise de masse effective des échantillons, certaines données de diffraction ne font pas apparaître de modifications sensibles, par rapport au diffractogramme du matériau brut initial, comme en témoignent les figures 23 et 24. Une partie des réactifs fluorés s'avère donc adsorbée, vraisemblablement au niveau des zones de défauts locaux, relativement abondantes en raison de la température peu élevée de formation des tubes, ou encore au niveau du canal central.

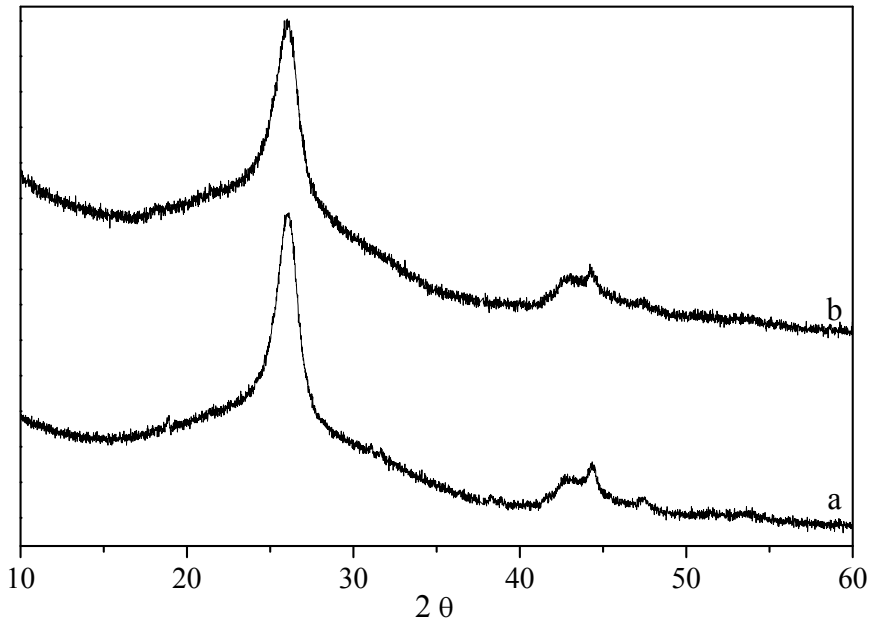


Figure 23: *Diffractogrammes des composés MWNT-fluorure non intercalés (lot 1 utilisé) a) MWNT purifiés b)* $C_{36}MoF_6$.

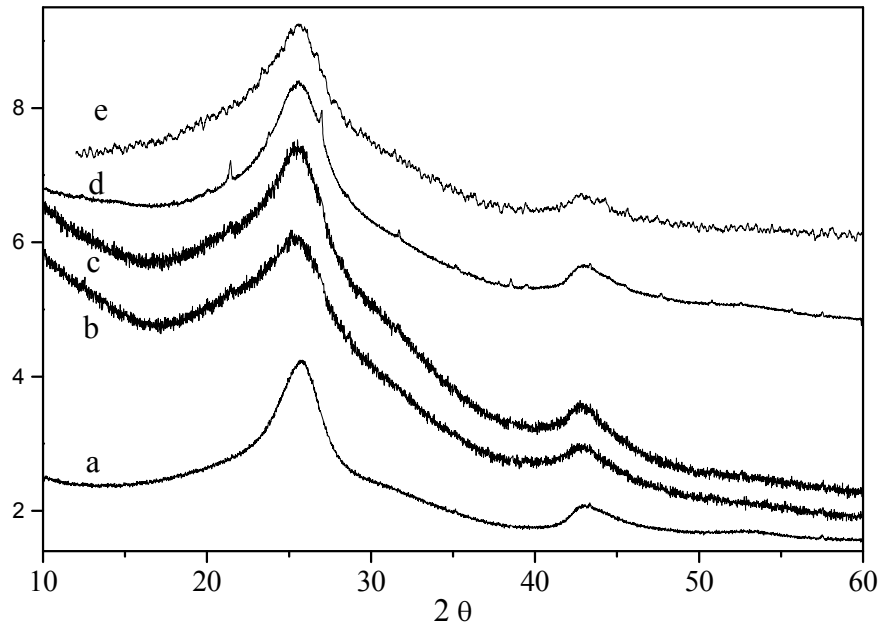


Figure 24: *Diffractogrammes des composés MWNT-fluorure non intercalés (lot 2 utilisé)*
a) MWNT purifiés b) $C_{35}NbF_5$ c) $C_{32}BF_3$ d) $C_{46}IF_5$ e) $C_{32}TiF_4$.

Les figures ci-dessous représentent les diffractogrammes, groupés selon le lot de nanotubes purifiés utilisé, des composés pour lesquels l'émergence de nouvelles raies larges ou la modification du profil de la raie principale initiale sont les plus tangibles. Une telle modification peut être attribuée à un phénomène d'intercalation, sur la base d'une tentative d'indexation de type 00l des signaux additionnels les plus intenses, par analogie avec les C.I.G-fluorures. La procédure utilisée a été décrite précédemment au chapitre 3 (cf 3.1.2.1). En raison de la mauvaise définition de l'ensemble des signaux, il s'avère délicat d'assigner une position angulaire précise à chaque pic et par conséquent de trancher formellement quant à la valeur exacte du stade.

Toutes les phases préparées à la température de synthèse la plus basse font apparaître, au niveau de leurs diffractogrammes respectifs, des caractéristiques compatibles avec la présence d'un phénomène de fixation des halogénures par voie d'intercalation. Le stade correspondant est alors de 2 ou 4, sans qu'il soit véritablement possible d'établir sans ambiguïté la valeur la plus probable.

Seuls deux composés $C_{32}NbF_5$ et $C_{48}TaF_5$, préparés à une température intermédiaire, présentent plutôt les caractéristiques d'un stade 3. Il convient également de noter que les phases, pour lesquelles seul un phénomène de fixation par adsorption a été mis en évidence précédemment, sont systématiquement celles préparées à haute température. L'élévation de la

température de synthèse engendre par conséquent une augmentation de la valeur du stade, voire l'élimination des espèces intercalaires. Conformément à ce constat, les phases basse température devraient donc plutôt posséder un caractère de stade 2.

Dans tous les cas de figure, l'intercalation, lorsqu'elle a lieu, ne s'avère que partielle, comme le montre la persistance de la raie 002, caractéristique des nanotubes bruts. Il convient donc d'envisager une intercalation sélective ou plus vraisemblablement par sections espacées, en accord avec les observations de Mordkovich et al. [90] sur la morphologie en chapelet des tubes dopés au potassium ou au chlorure ferrique. Ce phénomène préfigure le rôle nécessaire joué par les disjonctions des parois à certains endroits sur le mécanisme d'intercalation. Le tableau 5 donne une estimation de la longueur moyenne maximale de tube intercalée, bien que celle-ci soit faussée par la présence d'une quantité, non déterminée, d'halogénure adsorbé dans chaque cas.

Quelques raies de diffraction plus fines demeurent non identifiées, mais s'avèrent sans relation avec les phases de nature "tubulaire", en raison de leur contraste en profil vis à vis des raies relatives à ces dernières. Leur origine provient peut-être de la présence d'halogénures inférieurs, issus de la réduction des réactifs fluorés.

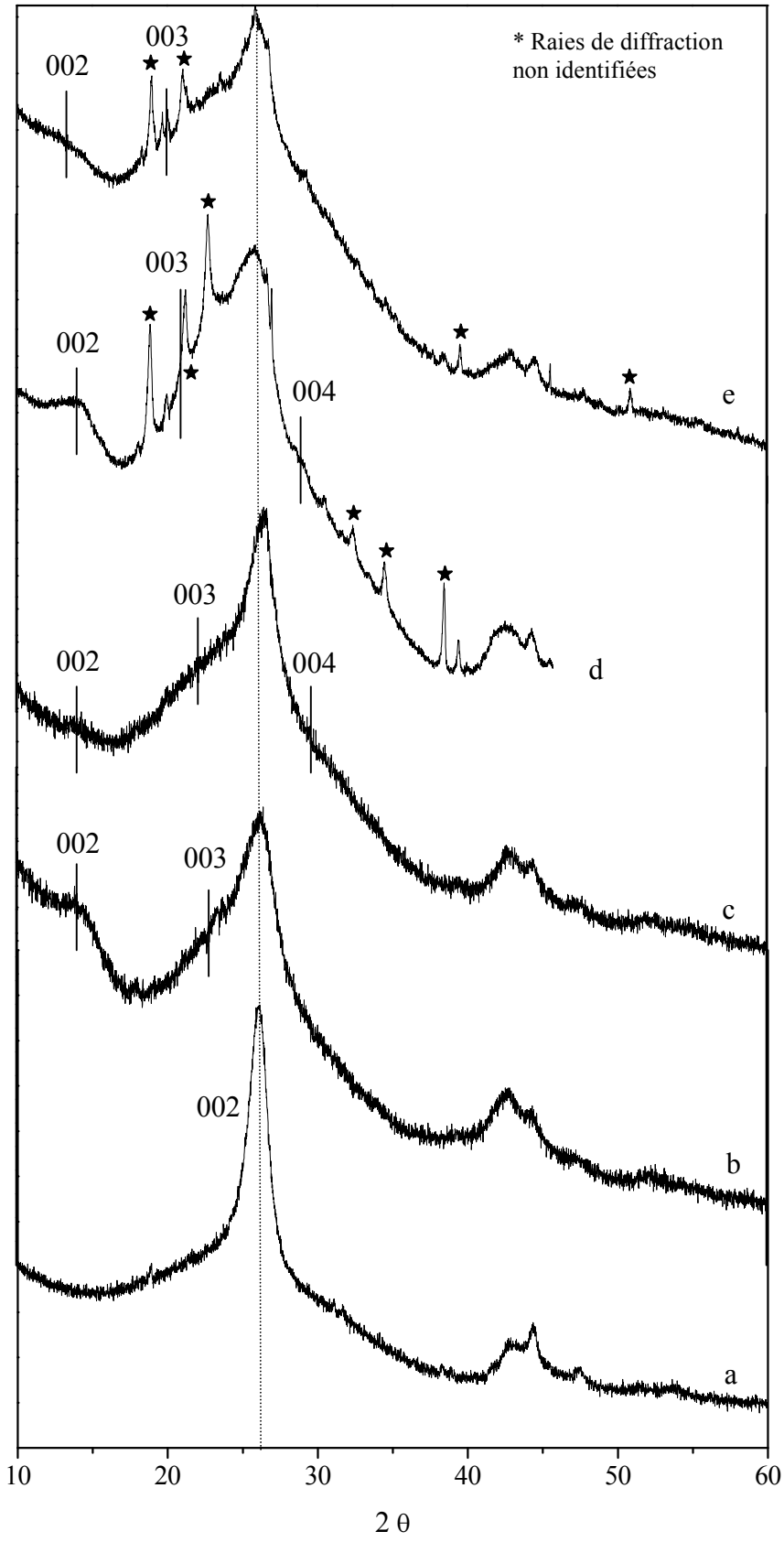


Figure 25: *Diffractogrammes des composé MWNT-fluorure intercalés (lot 1 utilisé)*
a) NT purifié b) $C_{32}MoF_6$ c) $C_{36}WF_6$ d) $C_{18}NbF_5$ e) $C_{35}TaF_5$.

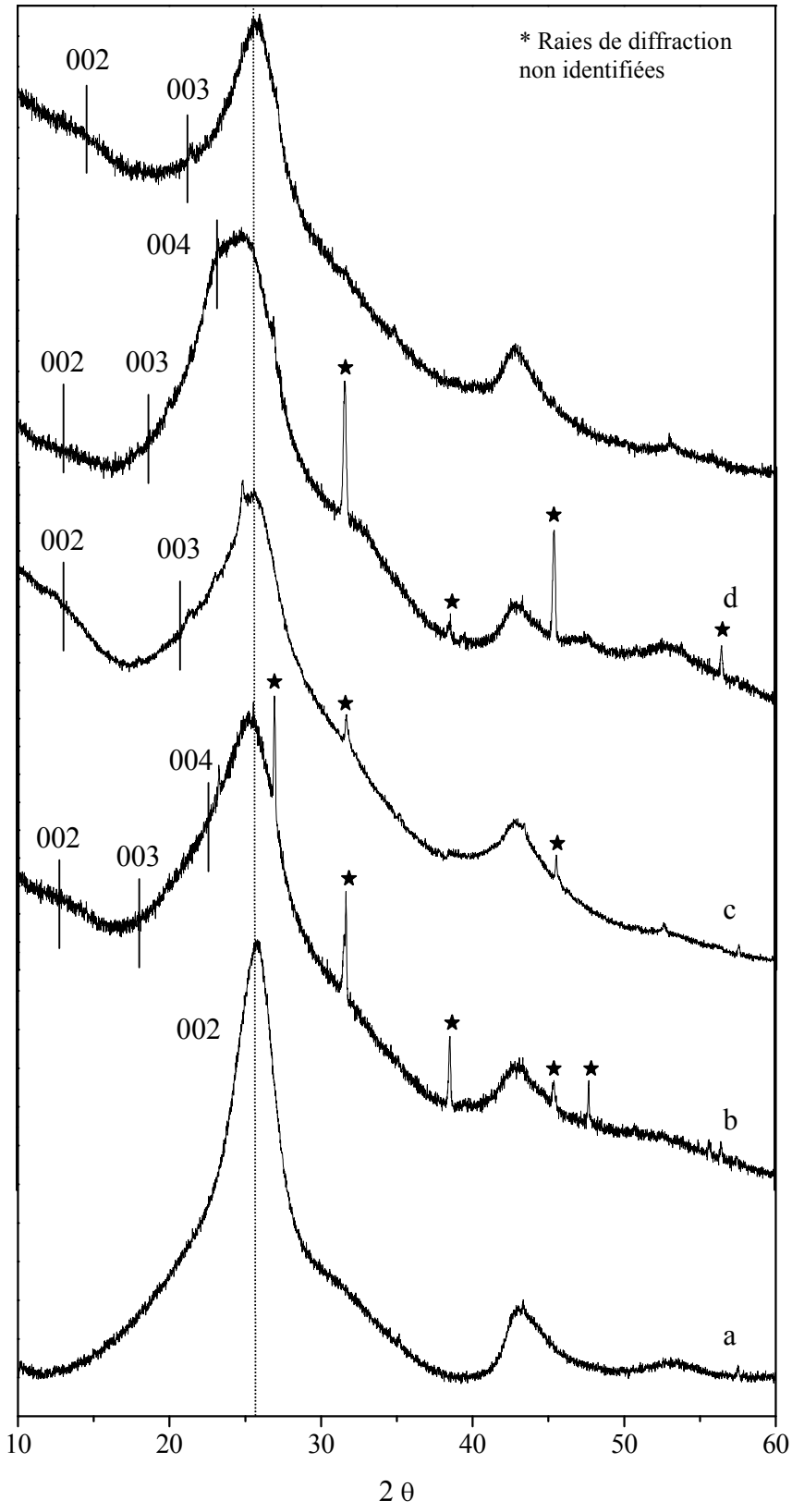


Figure 26: *Diffractogrammes des composés MWNT-fluorure intercalés (lot 2 utilisé)*
a) MWNT purifiés b) $C_{32}NbF_5$ c) $C_{23}TiF_4$ d) $C_{48}TaF_5$ e) $C_{24}BF_3$.

Tableau 4: Composition type des C.I.G-fluorures de stade p, obtenus par le même mode de synthèse [95].

MF_n	MoF_6	WF_6	NbF_5	TaF_5	TiF_4	BF_3
x dans C_xMF_n, pour un C.I.G de stade p	12 p	14 p	9 p	9 p	8 p	11 p

Tableau 5: Estimation des pourcentages de remplissage par intercalation, établie en se référant aux valeurs types des compositions des C.I.G-fluorures préparés dans les mêmes conditions. (*) Une valeur supérieure à 1 dénote obligatoirement la contribution d'une masse d'halogénure adsorbé à la formule chimique globale.

Fluorure	Composition	Stade établi	Maximum de section longitudinale intercalée
MoF_6	$C_{32}MoF_6$	2	24/32 = 75 %
WF_6	$C_{36}WF_6$	2	28/36 = 48 %
NbF_5	$C_{18}NbF_5$	2	18/18 = 100 % *
	$C_{32}NbF_5$	3	27/32 = 84 %
TaF_5	$C_{35}TaF_5$	2	18/35 = 51 %
	$C_{48}TaF_5$	3	27/48 = 56 %
TiF_4	$C_{23}TiF_4$	2	16/23 = 70 %
BF_3	$C_{23}BF_3$	2	22/23 = 96 %

3.2.2.2 Aspects électroniques.

La modulation par voie chimique de la densité électronique des nanotubes de carbone peut s'avérer être une alternative au contrôle encore non résolu de leurs caractéristiques intrinsèques (hélicité, diamétre, défauts,...), donc de leurs propriétés électroniques. Afin de vérifier qualitativement la pertinence d'un tel concept, nous nous sommes appliqués à mettre

en évidence la possibilité d'un transfert de charge matrice-intercalat, condition sine qua non d'une modification réelle de la densité électronique et des propriétés qui lui sont rattachées.

3.2.2.2.1 Résonance paramagnétique électronique.

Quelques composés à base de fluorures de molybdène, tungstène et niobium, pour lesquels l'étude structurale a confirmé la présence dans l'espace interfoliaire d'espèces fluorées, ont été caractérisés sommairement par résonance paramagnétique électronique, dans le but précité.

Alors que les MWNT purifiés ne donnent pas de signal RPE dans la limite de détection de l'appareil utilisé, un signal de largeur constante ($\Delta H_{pp} = 60$ G), à g = 2, apparaît dans le cas des composés C_xMF_n étudiés (figure 27). Seuls les fluorures inférieurs des éléments considérés ici (MoF_5, WF_5, NbF_4, NbF_3) sont porteurs d'un moment magnétique et susceptibles de générer une raie de résonance, en général large et à $g \neq 2$ [96]. La présence d'une atmosphère de fluor au cours de la synthèse n'autorise de toutes façons pas leur formation et ne peut que générer les plus hauts degrés d'oxydation. L'origine d'un tel signal est donc attribuable à l'apparition de spins non appariés sur les MWNT, dont la structure électronique s'avère, comme prévu initialement, modifiée par transfert de charge avec les fluorures intercalés. Une autre interprétation de l'origine de ce transfert de charge pourrait être l'existence de liaisons pendante provenant de la rupture de parois de nanotubes au cours de la réaction des fluorures avec les nanotubes de carbones. Cependant cette hypothèse est à exclure du fait de l'utilisation d'une atmosphère de fluor lors de la synthèse, les éventuelles liaisons pendantes seraient alors saturées par le fluor et par conséquence aucun signal RPE ne serait visible. L'absence d'évolution de la largeur du signal en fonction de la température, entre 300 et 140 K, indique un comportement non métallique.

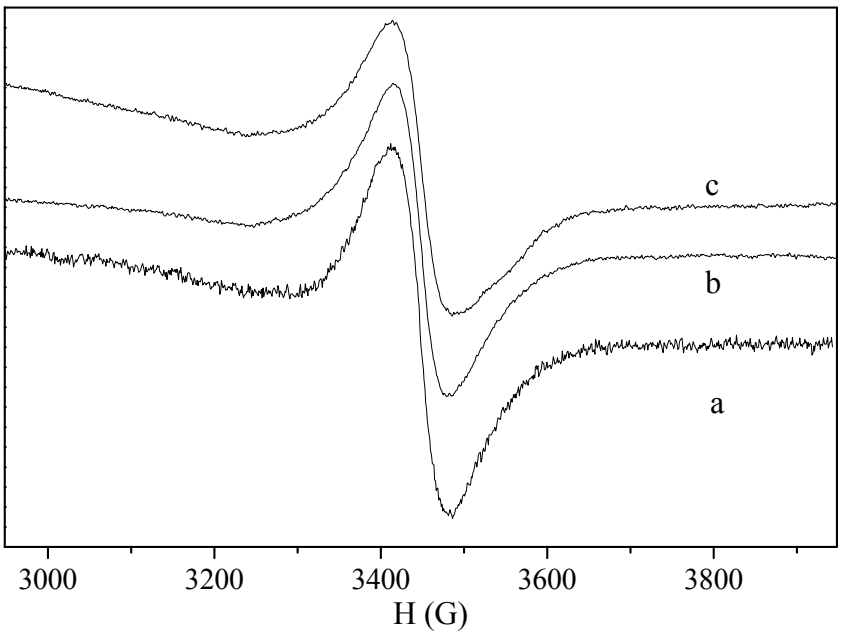


Figure 27: *Spectres de RPE, à température ambiante, des composés de deuxième stade: $C_{36}WF_6$ (a), $C_{18}NbF_5$ (b) et $C_{32}MoF_6$ (c).*

3.2.2.2.2 Mécanismes de transfert de charge.

Bien que des mesures de RMN du solide, effectuées en mode statique sur les mêmes échantillons, n'aient pas permis d'obtenir d'informations fiables quant à la présence d'espèces anioniques intercalaires, il semble raisonnable, par analogie avec les C.I.G-fluorures synthétisés dans les mêmes conditions [95], d'envisager une origine du transfert de charge liée à la formation de telles espèces selon:

$$\delta\ C + \delta\ (1/2\ F_2 + MF_n) \rightarrow \delta\ C^+ + \delta\ MF_{n+1}^-$$

$$\delta\ C + \delta/2\ (F_2 + MF_n) \rightarrow \delta\ C^+ + \delta/2\ MF_{n+2}^{2-}$$

3.2.2.3 Aspects stœchiométriques.

La réalité d'un transfert de charge, donc d'une opportunité de modulation par ce biais des propriétés électroniques, étant vérifiée, le problème majeur du contrôle de la teneur en "moduleur" au sein du matériau se pose, pour un procédé de régulation abouti.

Un traitement thermique post-synthèse peut s'avérer profitable dans ce sens et peut sembler préférable à une variation de la température de synthèse, dont l'augmentation s'est révélée néfaste, dans le cas présent, vis à vis de la formation de composés d'intercalation. Les résultats d'une analyse thermogravimétrique (figure 28-30), réalisée sur quelques composés

d'intercalation dérivés des nanotubes, montrent une évolution lente et à priori aisément contrôlable de la teneur en fluorures de ceux-ci. Une succession de paliers est même parfois observable, suggérant un possible mécanisme de décomposition thermique par stades intermédiaires, comme dans le cas du graphite (figure 31).

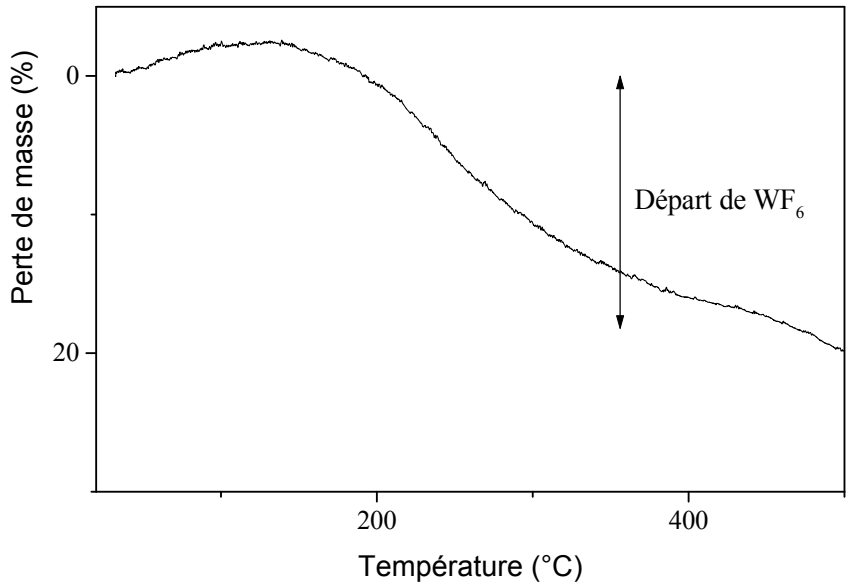


Figure 28: *Courbe d'analyse thermogravimétrique de $C_{36}WF_6$.*

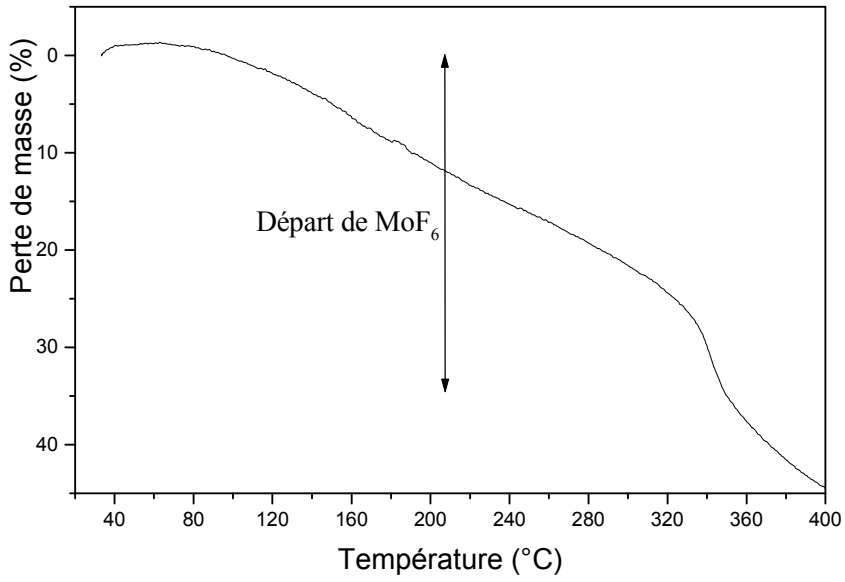


Figure 29: *Courbe d'analyse thermogravimétrique de $C_{32}MoF_6$.*

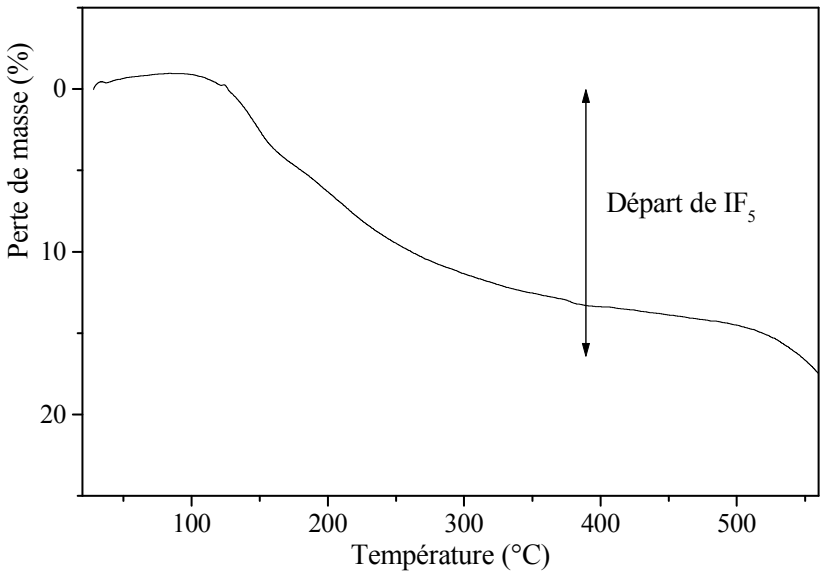


Figure 30: *Courbe d'analyse thermogravimétrique de $C_{46}IF_5$.*

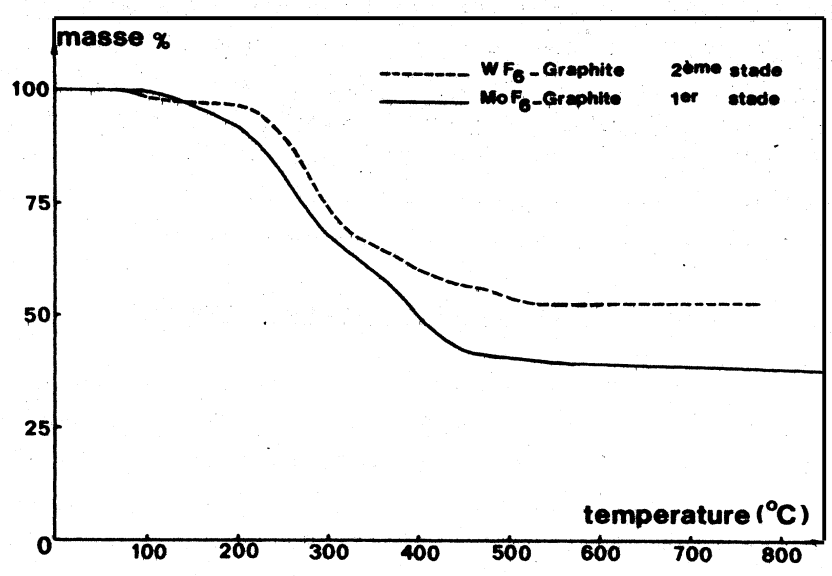


Figure 31: *Courbe d'analyse thermogravimétrique de C.I.G de premier stade avec WF_6 et MoF_6. D'après référence* [97].

4. Conclusion.

L'éventualité d'une modulation par voie chimique de la densité électronique des nanotubes de carbone s'avère être un concept prometteur. Dans cet objectif, le développement

de conditions de synthèse propices à l'élaboration de dérivés fluorés des MWNT a fait l'objet d'une lourde partie expérimentale.

Nous avons pu vérifier que l'intercalation d'espèces oxydantes entre les parois cylindriques d'un nanotube de carbone peut s'avérer effective et mener à des complexes de type transfert de charge. L'état peu avancé des travaux menés jusqu'ici dans ce domaine laisse un éventail de questions encore en suspend. La thématique du contrôle efficace des propriétés des nanotubes de carbone par ce biais pose aux chimistes, dans un présent immédiat, autant de questions qu'elle ne pourrait permettre d'en résoudre dans le futur, dans la mesure où beaucoup de paramètres restent encore à maîtriser.

A plus long terme, il serait intéressant de caractériser finement les propriétés physiques de tels systèmes d'électrons π au sein desquels la notion même de dimensionnalité n'est pas sans ambiguïté. De tels systèmes devraient représenter un terrain d'investigation idéal pour l'étude des effets de réduction de la dimensionnalité sur les propriétés inhérentes à l'état solide macroscopique. En second lieu, l'optimisation des rapports composition-dimensions-propriétés devrait constituer un défi à relever.

Bibliographie.

1 Iijima S, *Nature* **354** 56 (1991)

2 Odom T.W, Huang J.L, Kim P, Lieber C.M, *Nature* **391** 62 (1998)

3 Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, Xu C, Lee Y.H, Kim S.G, Colbert D.T, Scuseria G, Tomanek D, Fischer J.E, Smalley R.E, *Science* **273** 483 (1996)

4 Krätschmer W, Lamb L.D, Fostiropoulos K, Huffman D.R, *Nature* **347**, 354 (1990)

5 Bethune D.S, Kiang C.H, de Vries M.S, Gorman G, Sovay R, Vazquez J, Beyers R, *Nature* **363** 603 (1993)

6 Iijima S, Ichihashi T, *Nature* **363** 603 (1993)

7 Saito Y, Yashihawa T, Okuda M, Fujimoto N, Sumiyana K, Suzuki K, Kasuya A, Nishina Y, *J.Phys Chem Solids* **54** 1849 (1993)

8 Journet C, Maser W.K, Bernier P, Loiseau A, Lamy de la Chapelle M, Lefrant S, Deniard P, Lee R, Fischer R.E*, Nature* **388** 756 (1997)

9 Ebbesen T.W, Ajayan P.M, *Nature* **368** 220 (1992)

10 Alvarez L, Bemier P, Laplaze D, Guillard T, Olalde G, Rivoire B, Robert J.F, Flamant G, *Synthetic Metals* **103** (1-3) 2476 (1999)

11 Baker R.T.K, Harris P.S Chemistry and Physics of Carbon Vol 14 eds L Walker Jr and A Thrower Dekker, New York 1978 83-165

12 Rodriguez N.M, *Journal of Material Research* **8** 3233 (1993)

13 Hernardi K, Fonseca A, Nagy J.B, Riga J, Lucas A, Bernaerts D, *Synthetic Metals* **77** 31 (1996)

14 José-Yacaman M, Niki-Yoshida M, Rendon L, Santiesteban J.G, *Applied Physics Letters* **62** 657 (1993)

15 Ivanov V, Nagy J.B, Lambin Ph, Lucas A, Zhang X.B, Zhang X.F, Bernaerts D, Van Tendeloo G, Amelinck S, Van Landuyt J, *Chemical Physics Letters* **223** 329 (1994)

16 Endo M, Takeuchi K, Kobori K, Takahashi K, Kroto H.W, Wang G, Sarkar A, *Carbon* **33** 873 (1995)

17 Diaz G, Benaissa M, Santiesteban J.G, José-Yacaman M, *Fullerene Science Technologie* **6** 853 (1998)

18 Cheng H.M, Li F, Sun X, Brown S.D.M, Pimenta M.A, Marucci A, Dresselhaus G, Dresselhaus M.S*, Chem. Phys. Lett*. **289** 602 (1998)

19 Peigney, Laurent Ch, Dobigeon F, Rousset A, *J. Mater. Chem.* **12** 613 (1997)

20 Laurent Ch, Flahaut E, Peigney A, Rousset A, *N. J. Chem.* 1229 (1998)

21 Laurent Ch, Peigney A, Rousset A, *J. Mater. Chem*. **8** 126 (1998)

22 Dai H, Rinzler A.G, Nikilaev P, Thess A, Colbert D.T, Smalley R.E, *Chem. Phys. Lett.* **260** 471 (1996)

23 Hafner J.H, Bronikowski M.J, Azamian B.R, Nikilaev P, Rinzler A.G, Colbert D.T, Smith K.A, Smalley R.E, *Chem. Phys. Lett.* **296** 195 (1998)

24 Nolan *Ph D Thesis* Université d'Arizona (USA) 1995

25 Chen P, Zhang H.B, Lin G.D, Hong Q, Tsai K.R, *Carbon* **35** 1495 (1997)

26 Khassin A.A, Yureva T.M, Zaikovskii V.I, Parmon V.N, *React. Kinet. Catal. Lett*. **64** 63 (1998)

27 Khassin A.A, Yureva T.M, Zaikovskii V.I, Parmon V.N, *Kinet. Catal.* **39** 400 (1998)

28 Pinheiro P,Schouler M.C, Gadelle P, Mermoux M, Dooryhée E, *Carbon* **38** 1469 (2000)

29 Kystani T, Tsai L, Tomita A, *Chem. Mater.* **8** 2109 (1996)

30 Hsu W.K, Terrones M, Hare J.P, Terrones H, Kroto H.W, Walton D.R.M, *Chem. Phys. Lett.* **262** 161 (1996)

31 Chen G.Z, Fan X, Luget A, Shaffer M.S.P, Fray D.J, Windle A.H, *J.Electroanalytical Chemistry* **446** 1 (1998)

32 Sinnott S.B, White C.T, Brenner D.W, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **359** 241 (1995)

33 Wong E.W, Sheehan P.E, Lieber C.M, *Science* **277** 1971 (1997)

34 Iijima S, Brabec Ch, Maiti A, Bernholc J, *J. Phys. Chem.* **104** 2089 (1996)

35 Hamada N, Sawada S, Oshiyama A, *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579 (1992)

36 Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M.S*, Appl. Phys. Lett*. **60** 2204 (1992)

37 Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M.S, *Phys. Rev. B* **46** 1804 (1992)

38 Wildöer J.W.G, Venema L.C, Rinzler A.G, Smalley R.E, Dekker C, *Nature* **391** 59 (1998)

39 Tans S.J, Devoret M.H, Dai H, Thess A, Smalley R.E, Geerligs L.J, Dekker C, *Nature* **386** 474 (1997)

40 Mintmire J.W, Dunlap B.I, White C.T, *Phys. Rev. Lett.* **68** 631 (1992)

41 Blase X, Rubio A, Louie S.G, Cohen M.L, *Europhys. Lett.* **28** 335 (1994)

42 Dujardin E, Ebbesen T.W, Krishnan A, Treacy M.M.J, *Adv. Mater*. **10** 611 (1998)

43 Li F, Cheng H.M, Xing Y.T, Tan P.H, Su G, *Carbon* **38** 2041 (2000)

44 Bonard J.M, Stora T, Salvetat J.P, Maier F, Stöckli T, Duschl C, Forro L, de Heer W.A, Châtelain A, *Avanced Materials* **9** 827 1997

45 Bandow S, Rao A.M, Williams K.A, Thess A, Smalley R.E, Eklund P.C, *J. Phys. Chem.* **101** 8839 (1997)

46 Shelimov K.B, Esenaliev R.O, Rinzler A.G, Huffman C.B, Smalley R.E, *Chem. Phys. Lett.* **282** 429 (1998)

47 Vaccarini L, Goze C, Aznar R, Micholet V, Journet C, Bernier P, *Synth. Met.* **103** 2492 (1999)

48 Zhou O, Gao B, Bower C, Fleming L, Shimoda H, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **340** 541 (2000)

49 Leroux F, Metenier K, Gautier S, Frackowiak E, Bonnamy S,Béguin F, *J. Power Sources* **81-82** 317 (1999)

50 Rinzler A.G, Liu J, Dai H, Nikolaev P, Huffman C.B, Rodriguez-Macias F.J, Boul P.J, Lu A.H, Heymann D, Colbert D.T, Lee R.S, Fischer J.E, Rao A.M, Eklund P.C, Smalley R.E, *Appl. Phys. A* **67** 29 (1998)

51 Hamwi A, Alvergnat H, Bonnamy S, Béguin F, *Carbon* **35** 723 (1997)

52 Dillon A.C, Jones K.M, Bekkedahl T.A, Kiang C.H, Bethune D.S, Heben M.J, *Nature* **386** 377 (1997)

53 Chiang I.W, Brinson B.E, Smalley R.E, Margrave J.L, Hauge R.H, *J. Phys. Chem. B* **105** 1157 (2001)

54 Tsang S.C, Chen Y.K, Harris P.J.F, Green M.L.H, *Nature* **372** 159 (1994)

55 Sloan J, Hammer J, Zweifka-Sibley M, Green M.L.H, *Chem. Commun.* **347** (1998)

56 Hwang K.C, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **173** (1995)

57 Ago H, Kugler T, Cacialli F, Salaneck W.R, Shaffer M.S.P, Windle A.H, Friend R.H, *J. Phys. Chem. B* **103** 8116 (1999)

58 Ajayan P.M, Ebbesen T.W, Ichihashi T, Iijima S, Tanigaki K, Hiura H, *Nature* **362** 522 (1993)

59 Ugarte D, Stöckli T, Bonard J.M, Châtelain A, de Heer W.A, *Appl. Phys. A* **67** 101 (1998)

60 Dujardin E, Ebbesen T.W, Hiura H, Tanigaki K, *Science* **265** 1850 (1994)

61 Dujardin E, Ebbesen T.W, Krishnan A, Treacy M.M.J, *Adv. Mater.* **10** 1472 (1998)

62 Ugarte D, Châtelain A, de Heer W.A, *Science* **274** 1897 (1996)

63 Chen Y.K, Chu A, Cook J, Green M.L.H, Harris P.J.F, Heesom R, Humphries M, Sloan J, Tsang S.C, Turner J.F.C*, J.Mater. Chem.* **7** 545 (1997)

64 Kiang C.H, Choi J.S, Tran T.T, Bacher A.D, *J. Phys. Chem. B* **103** 7449 (1999)

65 Ajayan P.M, Iijima S, *Nature* **358** 333 (1993)

66 Sloan J, Wright D.M, Woo H.G, Bailey S, Brown G, York A.P.E, Coleman K.S, Hutchison J.L, Green M.L.H, *Chem. Commun.* 699 (1999)

67 Lago R.M, Tsang S.C, Lu K.L, Chen Y.K, Green M.L.H, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1355 (1995)

68 Nalimova V.A, Sklovsky D.E, Bondarenko G.N, Alvergnat-Gaucher H, Bonnamy S, Béguin F, *Synthetic Metals* **88** 89 (1997)

69 Pradham B.K, Toba T, Kyotani T, Tomita A, *Chem. Mater.* **10** 2510 (1998)

70 Pradham B.K, Kyotani T, Tomita A, *Chem. Commun*.1317 (1999)

71 Loiseau A, Pascard H, *Chem. Phys. Lett.* **256** 246 (1996)

72 Guerret-Piécourt C, le Bouar Y, Loiseau A, Pascard H, *Nature* **372** 761 (1994)

73 Saito Y, Yoshikawa T, *J. Cryst. Growth* **134** 154 (1993)

74 Cowley J.M, Liu M, *Micron* **25** 53 (1994)

75 Seraphin S, Zhou D, Jiao J, Withers J.C, Loufty R, *Nature* **362** 503 (1993)

76 Liu M, Cowley J.M, *Carbon* **33** 225 (1995)

77 Hsu W.K, Terrones M, Hare J.P, Grobert N, Kroto H.W, Walton D.R.M, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, *Molecular Nanostructures* 381 (Kirchberg 1997)

78 Liu S, Zhu J, Mastai Y, Felner I, Gedanken A, *Chem. Mater*. **12** 2205 (2000)

79 Claye A.S, Fischer J.E, Huffman C.B, Rinzler A.G, Smalley R.E, *J.Electrochem.Soc.* **147** 284 (2000)

80 Gao B, Kleinhammes A, Tang X.P, Bower C, Fleming L, Wu Y, Zhou O, *Chem. Phys. Lett.* **307** 153 (1999)

81 Bower C, Suzuki S, Tanigaki K, Zhou O, *Appl. Phys. A* **67** 47 (1998)

82 Zhou O, Fischer J.E, Coustel N, Kycia S, Zhu Q, Mc Ghie A, Romanov W, Mc Cauley Jr J, Smith III A, Cox D.E, *Nature* **351** 462 (1991)

83 Claye A.S, Nemes N.M, Janossy A, Fischer J.E, *Phys. Rev. B* **62** 4845 (2000)

84 Lee R.S, Kim H.J, Fischer J.E, Thess A, Smalley R.E, *Nature* **388** 255 (1997)

85 Grigorian L, Williams K.A, Fang S, Sumanasekera G.U, Loper A.L, Dickey E.C, Pennycook S.J, Eklund P.C, *Phys. Rev. Lett*. **80** 5560 (1998)

86 Bower C, Kleinhammes A, Wu Y, Zhou O, *Chem. Phys. Lett.* **288** 481 (1998)

87 Sumanasekera G.U, Allen J.L, Fang S.L, Loper A.L, Rao A.M, Eklund P.C, *J. Phys. Chem. B* **103** 4292 (1999)

88 Maurin G, Bousquet Ch, Henn F, Bernier p, Almairac R, Simon B, *Chem. Phys. Lett*. **312** 14 (1999)

89 Zhou O, Fleming R.M, Murphy D.W,Chen C.H,Haddon R.C, Ramirez A.P, Glarum S.H, *Science* **263** 1744 (1994)

90 Mordkovich V.Z, Baxendale M, Yoshimura S, Chang R.P.H, *Carbon* **34** 1301 (1996)

91 Mickelson E.T, Huffman C.B, Rinzler A.G, Smalley R.E, Hauge R.H, Margrave J.L, *Chem. Phys. Lett*. **296** 188 (1998)

92 Hattori Y, Watanabe Y, Kawasaki, Okino F, Pradhan B.K, Kyotani T, Tomita A, Touhara H, *Carbon* **37** 1033 (1999)

93 Pinheiro J.P, Thèse de doctorat, INP Grenoble, (1999)

94 Barbier A, Hanif A, Dalmon J.A, Martin G.A, *Appl. Catal. A: General*, **168** 333 (1998)

95 Mouras S, Hamwi A, Djurado D, Cousseins J.C, *Rev. Chem. Miner.* **24** 572 (1987)

96 Burteaux B, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (1997)

97 Hamwi A, Thèse de doctorat, INP Grenoble (1981)

Chapitre 4:

Etude de la fluoration du C_{70}: Synthèse, caractérisation structurale et propriétés électrochimiques

---

1. BIBLIOGRAPHIE. 127

1.1 INTRODUCTION. 127

1.2 SYNTHESE DES FULLERENES. 127

1.3 STRUCTURE ET CARACTERISATION. 128

1.4 LA CHIMIE DU C_{70}. 129

2. ETUDE DE LA FLUORATION DU C_{70} 135

2.1 SYNTHESE. 135

2.2 CARACTERISATION. 135

3. CONCLUSION DE L'ETUDE. 152

BIBLIOGRAPHIE 154

1. Bibliographie.

1.1 Introduction.

Ce chapitre sera consacré au rappel des caractéristiques du C_{70} ainsi qu'à l'étude bibliographique des différents composés qui en sont issus.

Le C_{70} fait partie de la famille des fullerènes [1], qui constitue la 3ème variété allotropique du carbone après le diamant et le graphite. Ces molécules, d'abord suggérées théoriquement par Tizza [2] dans les années 70, ont été mises en évidence pour la première fois par Kroto et Smalley [1] au milieu des années 80. Leur nom provient d'un architecte du nom de Buckminster Fuller qui construisit les premières structures géodésiques semblables dans les années soixante.

Les fullerènes se présentent sous formes de cages constituées d'atomes de carbone dont l'état d'hybridation est intermédiaire entre sp^2 et sp^3. De telles molécules sont notées C_n (n entier pair: 60, 70, 84,..., 180, 240). L'empilement de ces entités conduit à des solides de type moléculaire (assemblage de molécules) contrairement au diamant et au graphite, qui sont des systèmes de type polymérisé (assemblage d'atomes). Le représentant le plus connu de la famille des fullerènes est le C_{60} qui est à la fois le plus commun et le plus symétrique. Il a fait l'objet de nombreuses études, notamment en raison de la découverte de propriétés supraconductrices lors de l'intercalation de son réseau cristallin par des métaux alcalins [3].

1.2 Synthèse des fullerènes.

Il est impossible de différencier la synthèse d'un type de fullerène donné, celle-ci produisant un mélange qu'il faut ensuite séparer.

En 1990, Krätschmer et al. [4] mirent au point un procédé permettant de synthétiser les fullerènes à l'échelle du gramme. La méthode consiste à produire, dans une enceinte remplie d'hélium (100 Torr), un arc électrique (100 à 250 A) entre deux barreaux de graphite. Les fullerènes sont récupérés dans la suie récoltée sur les parois du réacteur, la suie étant un mélange de fullerènes (~20 %) et de carbones plus ou moins amorphes. Les molécules formées sont C_{60} (environ 80 %), C_{70} (environ 15 %) et des fullerènes plus lourds C_{84},... (environ 5 %). Les fullerènes sont extraits de la suie par la méthode du Soxhlet, en utilisant le toluène comme solvant. La séparation des différents fullerènes est ensuite réalisée par chromatographie liquide haute performance (HPLC).

Très récemment, la société Mitsubishi Chemical a annoncé vouloir démarrer la production industrielle de fullerènes à partir d'une technique consistant à pyrolyser de façon

incomplète, sous pression réduite, du benzène ou des hydrocarbures aromatiques. La production visée est de 1500 tonnes par an en 2004 (pour un prix 10 à 100 fois moins élevé que le prix actuel).

1.3 Structure et caractérisation.

Dans la molécule de C_{70}, les 70 atomes de carbone sont répartis à la surface d'un ellipsoïde assimilable à un ballon de rugby (figure 1), dont le groupe ponctuel est D_{5h}. La molécule est constituée de 12 pentagones et 25 hexagones et possède cinq atomes de carbone chimiquement non équivalents.

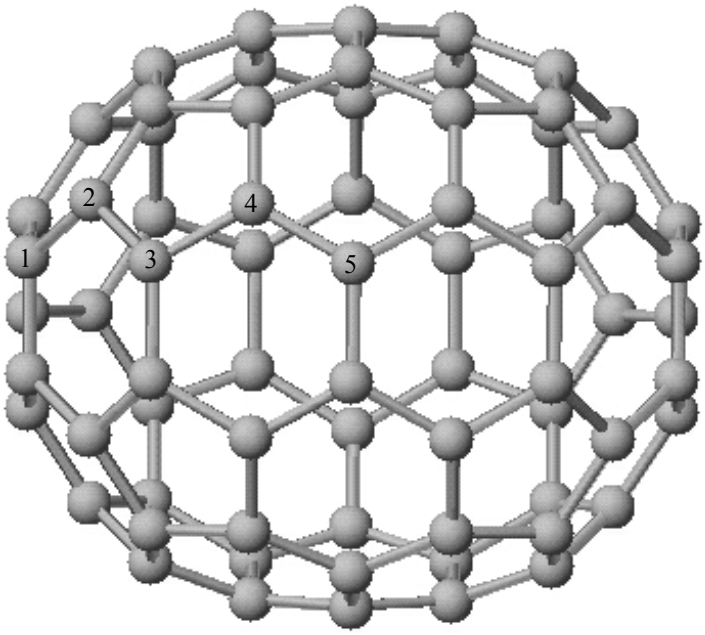
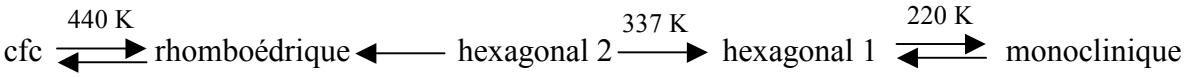


Figure 1*: La molécule de C_{70}: l'axe principal est défini comme le plus grand diamètre.*

En conséquence, le C_{70} possède 31 modes actifs en Infra Rouge [5] et son spectre RMN ^{13}C présente 5 pics fin, situés à +150,7, +148,2, +147,4, +145,4 et +130,9 ppm/TMS [6], conformément à l'existence de cinq types de carbone différents.

La structure cristalline du C_{70} est assez complexe [7]. A haute température (440 K), le C_{70} cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (cfc) (a = 1,501 nm) dans lequel les molécules tournent autour de leur axe principal. Lorsque la température décroît, la structure cfc disparaît au profit d'une structure rhomboédrique. A de plus basses températures, une transition vers une phase hexagonale (a = b = 1,056 nm et c = 1,756 nm) apparaît. A 337 K, cette dernière se transforme en une phase hexagonale compacte (a = b = 1,063 nm et c = 1,739 nm). Finalement à basse température (220 K), on observe une phase monoclinique. Les transitions successives sont répertoriées ci-après [7]:



La figure 2 représente le diffractogramme du C_{70} que nous avons utilisé. Les différentes réflexions présentes peuvent être indexées selon une structure hexagonale avec a = b = 1,070 nm et c = 1,715 nm. Ces valeurs sont proches de celles publiées [7], la présence de toluène résiduel, provenant de l'extraction au Soxhlet, pouvant entraîner une modification des paramètres de maille.

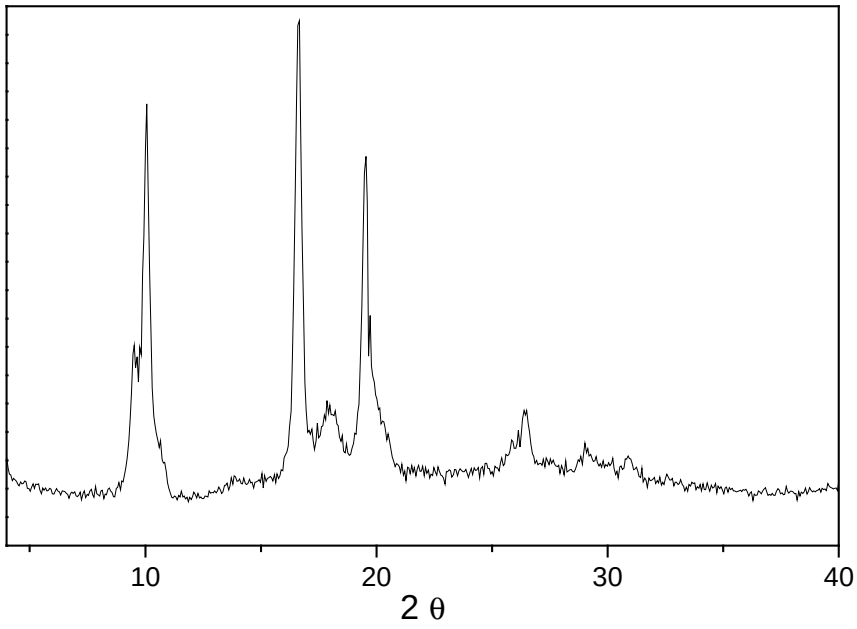


Figure 2: *Diffractogramme du C_{70}.*

1.4 La chimie du C_{70}.

Comme dans le cas du graphite ou du C_{60}, on distingue plusieurs types de composés dérivés du C_{70}:

- Les composés d'intercalation (avec ou sans transfert de charge)
- Les composés covalents

1.4.1 Composés d'intercalation du C_{70} avec les donneurs d'électrons.

Dans le cas du C_{60}, cette classe de composés comprend de nombreux membres identifiés à ce jour, en raison de l'intérêt qu'a suscité la découverte du caractère supraconducteur de certaines de ces phases. En revanche, la supraconductivité n'a jamais été

mise en évidence dans les composés issus du C_{70}, entraînant un nombre de travaux moins important.

L'obtention de fullerures alcalins met en œuvre une méthode de synthèse par voie sèche, au cours de laquelle des quantités stœchiométriques de métal alcalin et de fullerène sont chauffées dans un tube scellé. On peut citer deux études de "dopage" du C_{70} avec Rb et K. Sohmen et al. [8] ont préparé des phases Rb_xC_{70} avec x = 3, 6 (150 °C). Bien que métallique la phase Rb_3C_{70} ne montre pas le caractère supraconducteur de son homologue Rb_3C_{60} (T_c = 28 K). Rb_6C_{70} correspond à la saturation en alcalin du réseau carboné. Kobayashi et al. [9] ont réalisé le dopage au potassium en utilisant le C_{70} sous diverses formes cristallines et ont obtenu, en partant de la forme rhomboédrique, une phase cubique à faces centrées (cfc) de composition K_9C_{70}. En partant de la variété cfc, le composé saturé est K_6C_{70} de structure cubique centrée. Des phases moins riches ont également pu être obtenues avec des temps de réaction moins longs: K_3C_{70} (cfc), K_4C_{70} (quadratique centrée).

Plus récemment, une étude avec le baryum et le samarium a été réalisée par Chen et al. [10], la technique de synthèse étant la même que pour les alcalins. Différents composés ont ainsi été élaborés: Sm_xC_{70} (avec x = 3,6) et Ba_3C_{70}. Sm_3C_{70} et Ba_3C_{70} possèdent une structure monoclinique dont l'obtention ne s'avère pas liée, contrairement à K_xC_{70} à la structure initiale du C_{70} utilisé [9]. En revanche, le diffractogramme de Sm_6C_{70} révèle la présence d'une phase dont la faible cristallinité n'a pas permis d'identifier la structure.

1.4.2 Composés d'intercalation du C_{70} avec les accepteurs d'électrons.

Quelques exemples de composés avec les accepteurs d'électrons peuvent être cités, bien que peu de travaux aient été réalisés dans ce domaine.

La famille $C_{70}S_n$ comprend par exemple les composés $C_{70}S_8$ et $C_{70}S_{48}$. $C_{70}S_{48}$ est préparé par évaporation d'une solution de C_{70} et de soufre dans le sulfure de carbone [11], $C_{70}S_8$ par évaporation d'une solution identique dans le benzène [12]. Le soufre pénètre dans le réseau du C_{70} sous forme d'octamères S_8. $C_{70}S_{48}$ [11] possède, comme $C_{70}S_8$ [12], une structure orthorhombique. Les octaméres soufrés sont liés au C_{70} par des liaisons de Van der Waals. Talyzin et al. [12] ont montré que la distribution des molécules S_8 autour des molécules carbonées est moins symétrique dans $C_{70}S_{48}$ que dans $C_{70}S_8$.

$C_{70}I_2$ [13] est composé de deux sous réseaux de C_{70} et de I_2 imbriqués, liés par des liaisons de Van der Waals.

1.4.3 Composés d'intercalation du C_{70} avec les gaz rares.

Gadd et al. [14] ont synthétisé des composés X_1C_{70} (avec X = Ar, Kr et Xe), dans lesquels les atomes de gaz rare occupent tous les sites octaédriques de la structure cfc du C_{70}. La synthèse a lieu à 400 °C pendant 60 heures, sous une pression de 170 MPa du gaz rare.

1.4.4 Composés covalents.

Clare et Kepert [15] ont prévu, sur le plan théorique les structures et la stabilité de molécule de type $C_{70}X_n$ avec X = H, F, Br, et n = 2-12.

En effet, de par sa structure électronique partiellement délocalisée, le C_{70} se prête merveilleusement bien aux réactions d'addition, en particulier avec des espèces électrophiles telles que les halogènes. Le reste des composés covalents les moins complexes provient de la réaction du C_{70} avec des éléments tel que l'hydrogène ou l'azote.

Hydrogène.

Des composés hydrogénés $C_{70}H_n$ (n = 2, 4 ou 8) ont pu être préparés par réduction du C_{70} par le dihydrogène gazeux en présence de Zn(Cu) [16] ou par réduction du C_{70} par un diimide [17]. Des composés $C_{70}H_n$ fortement réduit avec n_{moyen} = 36, 38 [18] ont également été synthétisés. La stabilité des dérivés hydrogénés est faible et la réaction d'addition est aisément réversible sous l'effet d'une élévation très modérée de température.

Azote.

La vaporisation du graphite par décharge d'arc en présence d'azote conduit à la formation d'une suie d'où l'on peut extraire $C_{70}N_2$ [19].

Oxygène.

Lors de la synthèse de fullerènes, Diederich et al. [20] ont mis en évidence la présence d'un oxyde $C_{70}O$. L'atome d'oxygène peut être fixé selon l'une des deux structures moléculaires suivantes: un époxyde ou un annuléne. Plus tard une autre étude a permis de trancher en faveur de l'époxyde [21].

Chlore.

La photochloration du C_{70} [22], réalisée dans le sulfure de carbone conduit à un mélange de composés chlorés dont la formulation moyenne est $C_{70}Cl_{47}$ et dont le spectre Infra-Rouge possède une raie intense à 839 cm^{-1}, caractéristique de la liaison C-Cl. $C_{70}Cl_{10}$ [23] a pu être préparé par chloration du C_{70} a l'aide de ICl dans le benzène. La stabilité thermique de ces

composés n'a pas été étudiée, mais il est probable qu'elle soit peu différente de celle des C_{60} chlorés, dont la déshalogénation s'effectue facilement en chauffant [22].

Fluor.

L'augmentation de l'électronégativité du ligand engendre une énergie de liaison plus forte, conférant une stabilité accrue aux fluorofullerènes. Les composés $C_{70}F_x$, obtenus par fluoration du C_{70}, sont de loin ceux pour lesquels on recense le plus grand nombre d'études, en raison de l'intérêt que suscitent leurs propriétés potentielles en matière d'électrochimie, ou d'optique (modulation de la densité d'électrons π).

Nous rappellerons dans un premier temps les résultats principaux concernant la fluoration du C_{60}. Le nombre d'atomes de fluor fixés sur le C_{60} est connu pour varier de 2 [24] à plus de 100 [25] en passant par un grand nombre de valeurs. Lorsque le nombre d'atomes de fluor fixés est supérieur à 60, on parle d'hyperfluoration qui s'accompagne de la rupture de certaines liaisons C-C de la cage carbonée.

A faible température en présence de fluor gazeux, les différentes études [26-31] montrent l'existence d'une grande dispersion en composition des molécules fluorées, dont le taux de fluoration reste généralement bas.

Des composés $C_{60}F_x$ hautement fluorés, de plus faible dispersion en composition, sont obtenus à plus haute température ou par distillation de fluorofullerènes polydispersés [25, 32]. Ainsi, $C_{60}F_{48}$ semble pouvoir être isolé quasiment pur lorsque les conditions de température avoisinent 300 °C pendant un temps suffisant. $C_{60}F_{48}$ (F/C = 0.8) [32, 33] reste à ce jour connu comme le taux de fluoration critique à partir duquel l'instabilité de la cage carbonée commence à se manifester.

Boltalina et al. ont développé l'utilisation de fluorures métalliques en qualité d'agents fluorants du C_{60}. Ces travaux ont conduits à l'isolation des espèces $C_{60}F_{18}$ [34] et $C_{60}F_{36}$ [35] de très grande pureté.

D'un point de vue cristallochimique, les études ont permis d'établir que pour les composés présentant une faible dispersion en composition, la structure de $C_{60}F_x$ est un mélange cfc et hc pour x_{moyen} voisin de 40 et est de type cfc pour x_{moyen} voisin de 50 [29, 32, 36].

Dans les rares cas de composition unique, une structure cubique centrée (a = 1,302 nm) et quadratique centrée (a = 1,185 et c = 1,791 nm) a respectivement été reportée [37] dans les cas de $C_{60}F_{36}$ et $C_{60}F_{48}$. $C_{60}F_{18}$ [34] possède une structure monoclinique (a = 1,1532; b = 2,1501;c = 1,6261 nm; β = 101,8°).

En dehors de la structure cristalline, la structure moléculaire des fluorofullerènes $C_{60}F_{18}$ [38], $C_{60}F_{36}$ [39]et $C_{60}F_{48}$ [33] a également pu être déterminée par RMN. Ainsi, pour une composition donnée, plusieurs isomères apparaissent bien souvent. En particulier, $C_{60}F_{18}$ est constitué d'un hémisphère fermé par une surface plane, la position des 18 atomes de fluor étant parfaitement identifiée [38] (symétrie C_{3v}).

L'état actuel des travaux montre une connaissance encore très imparfaite des conditions optimales de synthèse. Les conditions permettant d'obtenir un taux de fluoration unique et fixé à l'avance restent encore à définir.

Les travaux portant sur la fluoration du C_{70} restent rares et seules certaines espèces sont recensées. Ainsi, après fluoration d'un mélange C_{60}/C_{70}, des traces d'espèces volatiles, hautement fluorées, telles que $C_{70}F_{44}$ [28], $C_{70}F_{46}$ [27], $C_{70}F_{54}$ [32] ont été simultanément détectées par spectrométrie de masse.

Entre la température ambiante et 70 °C, la fluoration du C_{70} pur sur une à plusieurs semaines conduit à l'obtention de produits de composition peu homogène, avec une valeur maximale de fluoration avoisinant 50 fluors [29, 40]. La fluoration à des températures supérieures, dans la gamme 200-225 °C, pendant 48 heures [41] conduit à un mélange de formulation moyenne $C_{70}F_{x\ moy=50}$, avec $C_{70}F_{52}$ parmi les fluorofullerènes les plus abondants. En fluorant pendant 7 jours [42] dans ces mêmes conditions, un mélange de composition $C_{70}F_{x\ moy=55}$ est obtenu. Le spectre de masse correspondant montre une distribution des espèces majoritaires $C_{70}F_{52}$, $C_{70}F_{54}$, $C_{70}F_{56}$ et $C_{70}F_{58}$, centrée sur la valeur moyenne établie.

La fluoration [35] à 290 °C, avec MnF_3 comme source de fluor, donne une distribution de masse centrée sur $C_{70}F_{xmoy=38}$. A 450 °C [43], les molécules individuelles $C_{70}F_{34}$, $C_{70}F_{36}$, $C_{70}F_{38}$, $C_{70}F_{40}$, $C_{70}F_{42}$ et $C_{70}F_{44}$ ont pu être détectées, $C_{70}F_{38}$ figurant toujours comme l'espèce majoritaire.

Contrairement aux dérivés fluorés du C_{60}, aucune phase monodisperse n'a été recensée à ce jour dans le cas de la fluoration du C_{70}. Bien qu'une nette tendance générale émane des résultats de la littérature, on note parfois l'émergence de quelques disparités entre les teneurs finales en fluor reportées, au regard de conditions thermiques et temporelles de synthèse comparables. De telles disparités ne sont guère étonnantes, en raison du rôle joué par des paramètres tels que les débits gazeux ou la granulométrie, sur la nature finale du matériau fluoré.

Du point de vue cristallochimique, les composés $C_{70}F_x$ à l'état solide n'ont été que très peu caractérisés. La nature cristalline de l'échantillon $C_{70}F_{x\ moy=52}$, préparé à température ambiante par Hamwi et al. [29], n'a pu être clairement définie, sans doute en raison de la

présence d'un mélange de phases. Selon une autre étude, [44, 45] $C_{70}F_{x\ moy=55}$ cristallise dans le système cfc avec a = 1,76 nm et se transforme en une phase amorphe sous l'effet de la pression (> 5,5 GPa).

Les propriétés chimiques de ces entités fluorées peuvent être illustrées à partir de l'évolution de certaines de leurs caractéristiques fondamentales. Elle s'avèrent ainsi être d'excellents accepteurs d'électrons, comme en témoigne l'augmentation très nette de leur affinité électronique [46] ou de leur potentiel de réduction en solution [42], par rapport à la molécule de fullerène non fonctionnalisée.

De telles propriétés en font des matériaux d'électrode potentiellement intéressants. Leur utilisation préliminaire dans des batteries au lithium [29, 41, 47, 48] en milieu électrolyte liquide ou solide s'est déjà traduite, sur les courbes électrochimiques, par la présence lors de la première décharge d'une vague de réduction située à un potentiel plus élevé de 1 à 1,5 V par rapport au fullerène solide non fluoré [49, 50]. Ces études préalables ont révélé que la capacité est directement liée au taux de fluoration initial. Le mécanisme de réduction provient de la défluoration progressive du fluorofullerène, accompagnée de la formation de LiF, qui est thermodynamiquement favorable [41, 47, 48]. En conséquence, des essais en relaxation ont montré que la tension en circuit ouvert (OCV) décroît continuellement avec le pourcentage de décharge.

2. Etude de la fluoration du C_{70}.

Les résultats présentés dans la bibliographie montrent que malgré une grande réactivité du C_{70} vis à vis du fluor, la fluoration de celui-ci reste mal connue. Aucune des études antérieures n'a permis de mettre en évidence l'existence d'une composition homogène des échantillons. Les caractéristiques structurales des états solide et moléculaire restent à ce jour quasiment inabordées. L'objectif visé ici était donc d'abord d'aboutir à un produit de composition relativement homogène, dont les propriétés physico-chimiques pourraient être plus précisément définies.

Nous présenterons donc en premier lieu la technique de synthèse d'un [70]-perfluofullerène, ce terme étant attribué aux fullerènes hautement fluorés.

Au cours de la caractérisation, nous nous sommes attachés à mettre en évidence la composition chimique (nombre de fluors fixés sur chaque molécule de C_{70}) et le type de liaison C-F formé. Nous avons également examiné la structure cristalline du composé ainsi formé et étudié son comportement vis à vis de l'intercalation du lithium. Nous proposerons un mécanisme expliquant les réactions mises en jeu au cours des cycles d'insertion-désinsertion de ce dernier.

2.1 Synthèse.

La technique de synthèse utilisée est celle décrite au chapitre 1 et appelée fluoration directe. Le C_{70} (100 mg dans une nacelle en alumine) est placé au centre du réacteur. Après la purge du système par de l'azote, l'échantillon préalablement broyé est chauffé sous azote à une température de 180 °C, pendant 2 heures, afin d'éliminer d'éventuelles traces résiduelles de solvant , d'oxygène et d'humidité. La fluoration dure ensuite 3 heures avec un débit de fluor d'environ 3 mL/min. Différents essais nous ont permis d'établir que la température optimale de synthèse est de 320 °C. A une température inférieure (300 °C), la fluoration est moins efficace, ce qui se traduit expérimentalement par l'obtention d'un produit jaune pâle, au lieu de blanc à 320 °C. Une température de synthèse plus élevée entraîne une sublimation importante du matériau et une chute dramatique du rendement.

2.2 Caractérisation.

Le composé a été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Infra Rouge (IR) et spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Les notions de bases de la plupart de

ces techniques sont rappelées en annexe. Il a ensuite été testé comme matériau d'électrode dans des batteries au lithium.

2.2.1 Composition chimique et nature de la liaison chimique C-F.

La composition chimique moyenne du composé fluoré a été déterminée par XPS. Les analyses ont été réalisées au Centre de Recherche sur la Matière Divisée à Orléans. L'échantillon, sous forme de poudre déposée dans un creuset métallisé à l'or, a été étudié avec la radiation k_α du magnésium (1254,6 eV). La poudre était en permanence refroidie par de l'azote liquide. L'énergie des pics a été référencée par rapport au niveau 4f de l'or (Au_{4f} = 83,9 eV). L'absence de dégradation du composé sous l'effet de l'irradiation a pu être vérifiée, par l'absence d'évolution du spectre au cours de l'expérience. Le taux de fluoration est déterminable par le rapport des surfaces des pics C_{1s} et F_{1s}. Le calcul donne une composition moyenne de $C_{70}F_{56}$. Aucune trace d'oxygène n'est détectable jusqu'au seuil de détection de l'appareil, témoignant de l'absence d'adduits oxygénés parasites.

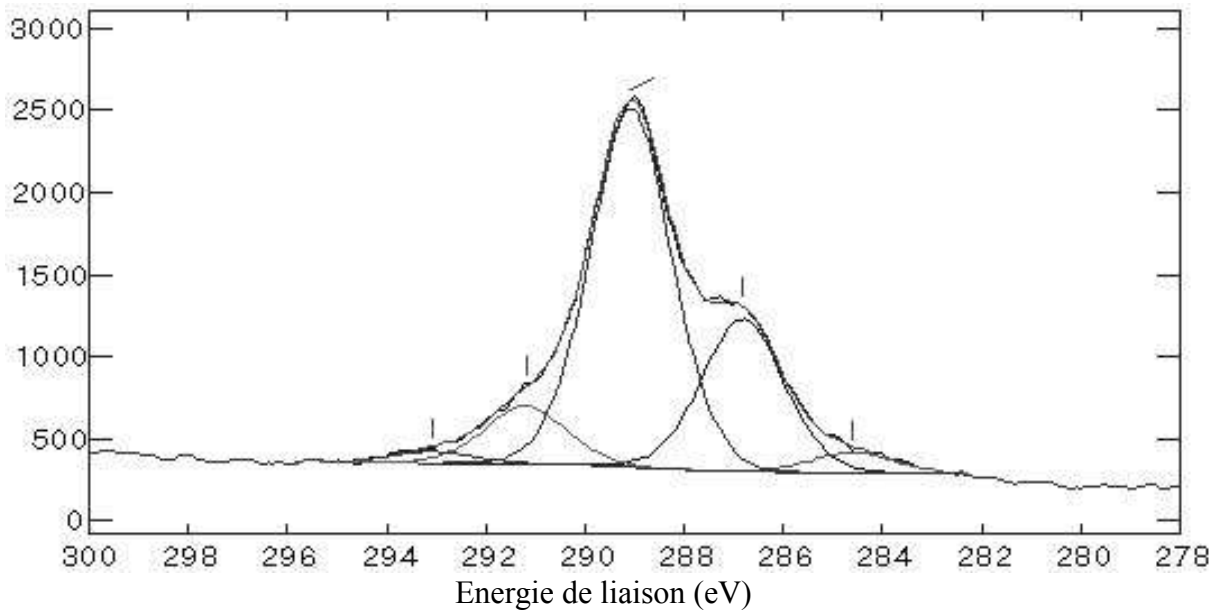


Figure 3: *Spectre XPS C_{1S} du fullerène fluoré $C_{70}F_{56}$.*

Le spectre C_{1s} (figure 3) se compose d'un ensemble de cinq signaux distincts dont l'attribution peut être effectuée par rapport aux données de la littérature. Des mesures antérieures, réalisées par différentes équipes, [51-53] sur les solides moléculaires $C_{60}F_x$ avaient déjà abouti à la mise en évidence d'un éclatement tout à fait similaire du pic singulet du carbone en XPS. Abstraction faite de la structure fine, le spectre XPS C_{1s} des fullerènes C_{60} et

C_{70} [53-56] ou du graphite [57] consiste en effet en un pic unique centré sur 284,6 eV. Dans le cas du graphite fluoré purement covalent $(C_2F)_n$, dans lequel un carbone sur deux est fluoré, le spectre [58] se dédouble en deux raies principales, d'intensités presque égales et décalées vers les hautes énergies, qui ne peuvent être attribuées respectivement qu'aux atomes de carbone fluorés ainsi qu'aux atomes de carbone non fluorés entourés de voisin fluorés. La fluoration complète du réseau graphitique donne le fluorure de graphite covalent $(CF)_n$ dont le spectre XPS C_{1s} [58] ne comporte, par rapport au précédent, plus que la raie à la plus haute énergie, les atomes de carbone étant tous chimiquement équivalents.

Il est relativement aisé, en procédant par analogie avec ces données de référence, d'identifier la nature des différents atomes de carbone responsables des signaux visibles en XPS dans le cas de $C_{70}F_{56}$. Le signal à 284,6 eV est attribuable aux atomes de carbone non liés à un fluor et ne possédant pas de voisins fluorés. Les signaux à 286,8 et 289,1 eV sont attribués respectivement aux carbones non liés à un fluor mais possédant des voisins fluorés et aux carbones liés à un fluor (CF). L'halogénation entraînant un décalage des signaux vers les hautes énergies des électrons de cœur, les pics additionnels de faible intensité aux plus hautes énergies (291,2 et 293,1 eV) ne peuvent provenir que de la présence de groupements CF_2 et de celle de carbones trisubstitués CF_3 (ou disubstitués ayant pour voisins un carbone déjà disubstitué CF_2-CF_2). Ces derniers types de carbones, contrairement aux autres, ne peuvent être issus que de la rupture de liaisons C-C du fullerène. Dans les conditions opératoires employées ici, certaines molécules de C_{70} sont donc sensibles au phénomène d'hyperfluoration. La température de synthèse employée apparaît donc comme une limite supérieure.

La composition calculée, à partir de l'intensité des pics assignés aux différents types de carbones identifiés, est en accord avec celle déterminée par le rapport des aires des pics C_{1s}/F_{1s} et confirme la pertinence des attributions respectives.

Tableau 1: *Energie des pics du spectre C_{1s} de $C_{70}F_{56}$. Le type de carbone responsable du signal est marqué d'une astérisque.*

Energie C_{1s} (eV)	Type de carbone	Intensité normalisée
284,6	C*	2,9
286,8	C*-CF	25,6
289,1	C*F	60,1
291,2	C^*F_2	9,7
293,1	C^*F_2-CF_2 ou C^*F_3	1,7

Le spectre F_{1s} du composé $C_{70}F_{56}$ (figure 4) est caractéristique d'atomes de fluor dans essentiellement un seul environnement, comme en témoigne la présence d'un pic très intense à 688,1 eV.

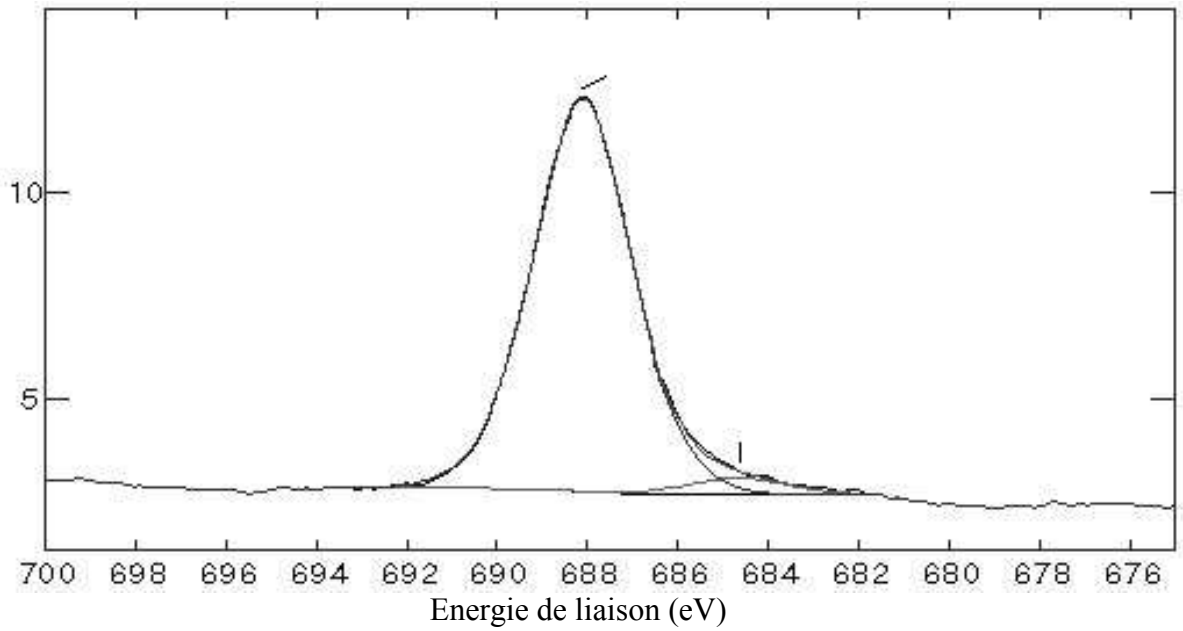


Figure 4: *Spectre XPS F_{1S} du fullerène fluoré $C_{70}F_{56}$.*

La position de ce pic est intermédiaire entre celle relative aux groupements CF purement covalents (le signal F_{1s} des graphites fluorés covalents, de C_6F_6, ou du Téflon est dans la zone 689-691 eV [58, 59]) et celle relatives aux fluorures purement ioniques (située dans la zone 683-685 eV [60, 61]). La position de ce signal montre donc l'existence d'une liaison C-F

de type intermédiaire dans $C_{70}F_{56}$. Il s'agit donc d'une liaison semi-ionique ou ionocovalente analogue à celle observée dans les fluorures de graphite élaborés à basse température.

L'analyse par spectroscopie Infra- Rouge conforte le caractère de la liaison C-F ainsi établi. Le spectre Infra-Rouge de $C_{70}F_{56}$ (figure 5) possède en effet une bande principale centrée sur 1138 cm^{-1}. Celle-ci correspond à la bande de vibration de la liaison C-F mais apparaît décalée vers les nombres d'onde plus faibles, par rapport à sa position dans la région 1215-1220 cm^{-1} pour des composés fortement covalents à base de graphite comme $(CF)_n$ [58, 62, 63]. Ce phénomène traduit l'émergence d'un mode de liaison plus faible, conformément à l'apparition d'un caractère partiellement ionique. Un décalage semblable a déjà été observé dans le cas des fluorures de graphite élaborés à basse température, de nature semi-ionique.

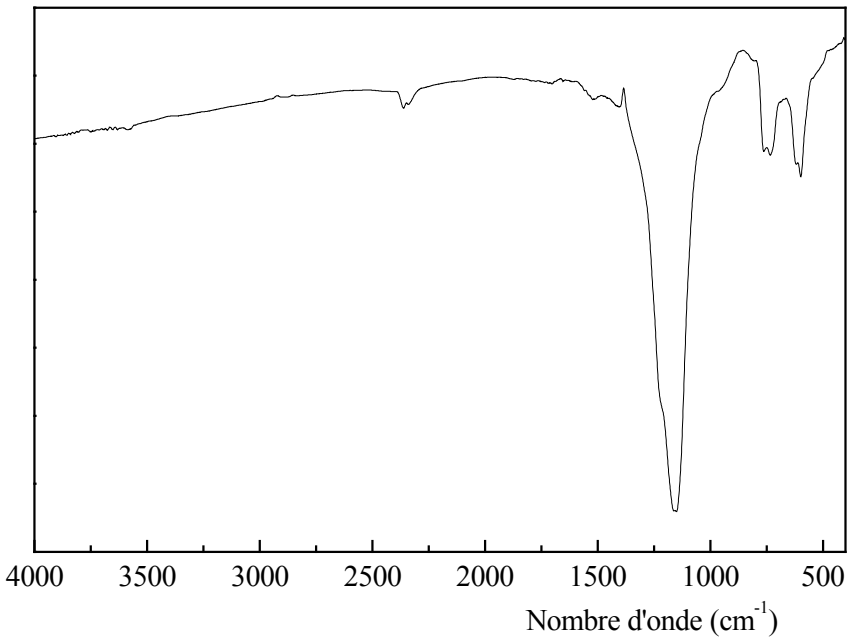


Figure 5: *Spectre Infra-Rouge du fullerène fluoré $C_{70}F_{56}$.*

A ce stade, il n'est toujours pas possible de conclure quant à une distribution de molécules fluorées dans notre produit. Les composés $C_{60}F_x$ présentant une telle dispersion en composition possèdent, en Infra- Rouge, une large bande d'absorption centrée à environ 1150 cm^{-1} [27, 32]. Dans le cas de $C_{60}F_x$ de composition unique ou resserrée, cette bande d'absorption a une largeur beaucoup plus resserrée [34]. Ainsi, plus la dispersion en composition est faible, plus la largeur de la bande d'absorption C-F est étroite. Cette propriété reste valable dans le cas de $C_{70}F_x$ [34, 43], possédant également une bande centrée sur 1150 cm^{-1}. La présence de

bandes relativement bien résolues montre la présence d'un nombre restreint de molécules de natures différentes (stœchiométrie, isomères), et donc d'une distribution en composition relativement faible, dans notre échantillon. L'absence de structures fines témoigne cependant d'une certaine diversité des constituants.

Enfin, l'absence de la raie caractéristique du groupement –OH, à environ 3600 cm^{-1}, confirme la stabilité du produit vis à vis d'une éventuelle hydrolyse par l'humidité de l'air ambiant.

2.2.2 Structure du perfluofullerène.

Le diffractogramme du [70]-perfluorofullerène obtenu est représenté figure 6.

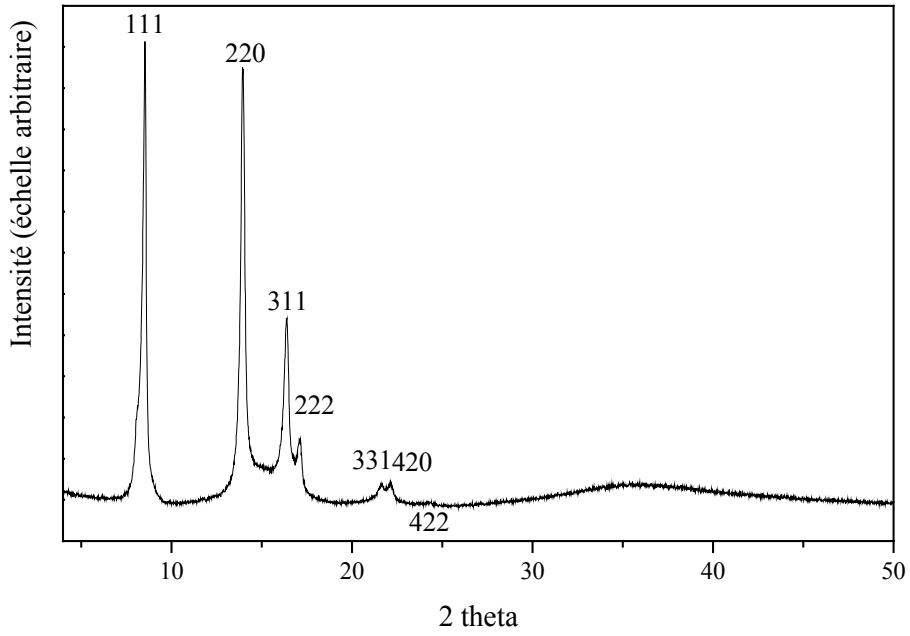


Figure 6*: Diffractogramme du fullerène fluoré $C_{70}F_{56}$.*

Celui-ci est composé de pics fins, conformément à un produit de faible dispersion en composition. Il a en effet été observé que les échantillons $C_{60}F_x$ possédant une très grande distribution des taux de fluoration donnent lieu à l'émergence de pics très larges [29], alors que le condensat solide issu de leur distillation engendre des pics beaucoup plus fins [36].

Le diffractogramme peut être indexé selon une structure cubique à faces centrées. L'apparition d'un haut degré de symétrie cristalline, suite à l'empilement à l'état solide d'entités de symétrie moléculaire incompatible avec celui-ci, nécessite de considérer la présence d'un désordre orientationnel complet au sein de la maille, permettant d'assimiler en

moyenne chaque molécule à une sphère. Une telle élévation apparente de symétrie, engendre le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.

Outre les raies indexées selon le mode cfc, un épaulement de la raie (111) aux bas angles et une "bosse", comprise entre les raies (220) et (311), sont visibles. Une tentative d'indexation de ces raies additionnelles, à partir des indices (100) et (103) caractérisant une structure hexagonale compacte (second mode d'empilement de compacité maximale de sphères identiques), s'est avérée infructueuse, en raison de l'absence de la raie (101) traditionnellement intense dans un tel cas de figure. Bien qu'un mélange de phases cfc et hc ait été mis en évidence par Kniaz et al. [36] dans le cas analogue d'un échantillon $C_{60}F_x$ hautement fluoré (60 % cfc et 40 % hc), les raies n'appartenant pas au système cfc doivent donc être considérées ici comme résultant de l'existence de fautes d'empilements au sein de la structure cubique. L'empilement ABCABC (cfc) est en effet connu pour fréquemment s'alterner avec l'empilement ABAB (hc), conduisant à l'apparition de fautes d'empilements dans la structure cfc. Les conséquences sur le plan diffusionnel sont particulièrement bien explicitées dans le travail de Vaughan et al. [64] sur la cristallographie du C_{60} pur, de structure analogue à celle déterminée pour $C_{70}F_{56}$. Les simulations réalisées par ces auteurs montrent ainsi que la présence de défauts d'empilement se traduit par l'apparition de raies additionnelles, en tout point analogues à celles observées ici.

Afin de mettre en évidence, pour la première fois, certains aspects de la structure de la molécule en elle même, l'exploitation des données de diffraction a été poussée jusqu'au maximum des informations pouvant être obtenues à partir d'un diagramme de poudre. Un affinement Rietveld de la structure a donc été réalisé dans ce but, à l'aide du programme FULLPROF, en partant de l'hypothèse que la symétrie D_{5h} du squelette carboné est conservée après fluoration.

La figure suivante illustre le phénomène de diffusion à partir d'un modèle de couche électronique sphérique de rayon R.

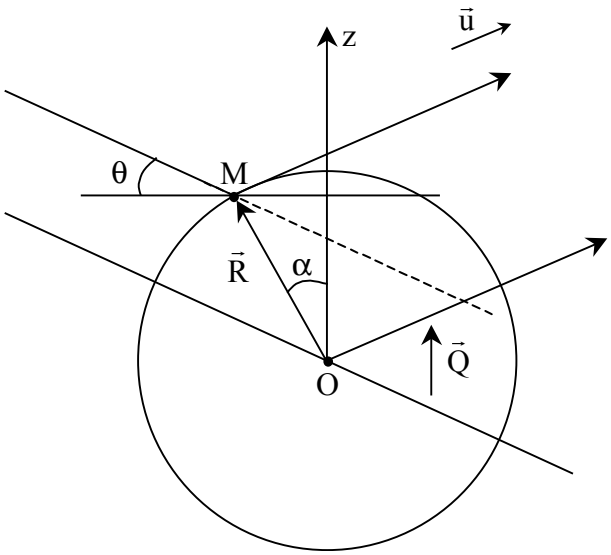


Figure 7: *Phénomène de diffusion par une surface sphérique.*

En se référant à l'onde diffusée par un électron ponctuel placé au centre, le déphasage φ entre l'onde diffusée en M dans la direction $\vec{u}$ et l'onde diffusée en O dans la même direction est:

$$\varphi = 2\pi \,.\, \frac{\delta}{\lambda} = \frac{4\pi}{\lambda}.R \sin\theta.\cos\alpha = Q.R\cos\alpha$$

L'amplitude f(Q) de l'onde, diffusée par une molécule isolée dans une direction définie par le module du vecteur de diffusion $\vec{Q}$, résulte de la somme de chaque contribution ponctuelle en surface et est donc proportionnelle à la transformée de Fourier du pouvoir diffusant σ en tout point:

$$f(Q) = \int_{\text{sphère}} \sigma.e^{iQ.R\cos\alpha}.dS = \sigma.\int_{0}^{2\pi} R^2 d\psi \int_{-1}^{+1} e^{iQ.R\cos\alpha}.d(\cos\alpha) \sim \frac{\sin QR}{QR}$$

Si N_x est le nombre d'atomes X répartis aléatoirement à la surface de la sphère et dont le facteur de diffusion atomique est f_x,

$$\sigma = \frac{N_x.f_x}{4\pi R^2} \text{ et } f(Q) = N_x f_x.\frac{\sin QR}{QR}$$

Le modèle structural utilise donc un facteur de forme moyen sphérique, qui est la transformée de Fourier de sphères concentriques, centrées sur les positions cristallographiques de la structure cfc, avec une densité électronique de surface uniforme. Le facteur de forme s'exprime selon:

$$f_{C70\,Fx}(Q) = f_C \sum_{i=1}^{5} N_i \sin(QR_i)/QR_i + \frac{x}{70} f_F \sum_{i=1}^{5} N_i \sin[Q\,(R_i+L_{C-F})]/Q(R_i+L_{C-F})$$

où

f_C et f_F sont les facteurs de diffusions atomique du carbone et du fluor,

N_i est le nombre d'atomes de carbone à la distance R_i du centre de la molécule,

$Q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$ est l'amplitude du vecteur de diffusion,

x est le nombre d'atomes de fluor pour 70 atomes de carbone,

et L_{C-F} est la longueur de la liaison C-F.

Les paramètres affinables sont x, L_{C-F} et le rayon R_i de chaque sphère carbonée. Afin d'éviter l'autocompensation de certains paramètres affinables, le taux de fluor est cependant astreint à la valeur obtenue par XPS, soit 56 atomes de fluor pour 70 atomes de carbone. Les valeurs initiales de N_i et R_i utilisées dans l'affinement sont données dans le tableau 3 et représentent la distribution annulaire axiale des atomes de carbone le long de la molécule, dont l'axe principal est pris comme référence.

Tableau 3*: Nombre d'atomes N_i à la distance R_i du centre de la molécule. Distances d'après ref 65.*

N_i (Nombre d'atomes)	Ri (nm)
10	0,3565
20	0,3663
20	0,3876
10	0,4029
10	0,4172

La présence de fautes d'empilements est "modélisée" par l'ajout dans la procédure d'affinement de deux raies supplémentaires, essentiellement gaussiennes, avec des paramètres ajustables, en plus des paramètres propres à la structure cfc.

La première hypothèse consiste à considérer qu'il n'y a pas de perturbation des positions atomiques des atomes de carbone, malgré le renforcement du caractère sp^3 des liaisons C-C lors de la fluoration. Un tel modèle conduit à un mauvais accord entre les

intensités calculées et observées des raies (111) et (311). En analysant séparément les contributions des atomes de fluor et de carbone au facteur de forme, pour un angle de diffusion donné, on s'aperçoit que la contribution du fluor est pratiquement nulle dans les zones angulaires de la raie (111) et du doublet (311)-(222). En conséquence, seuls les atomes de carbone contribuent à ces réflexions. La différence observée pour ces raies entre le diffractogramme expérimental et calculé suggère donc que les positions atomiques des atomes de carbone ne sont pas appropriées et que l'hypothèse considérant le squelette interne figé n'est pas valable.

Dans la suite de l'affinement, les positions des atomes de carbone sont autorisées à varier de manière radiale, afin de vérifier si la fluoration engendre un gonflement, que l'on considérera isotrope, de la cage carbonée. Une amélioration significative de l'affinement découle de l'utilisation d'un tel modèle, et une expansion moyenne de 0,01±0,003 nm des rayons de chaque sphère est alors déterminée.

Le résultat final (figure 8) est compatible avec un modèle d'empilement de sphères compactes, homogènes en taille. Le paramètre de maille peut être affiné à 1,7949(5) nm et la longueur de liaison C-F donnant les meilleurs facteurs d'agrément est 0,145 nm ±0,003 nm. Cette dernière est supérieure à celle habituellement mesurée dans les fluoroalcanes (0,135 ±0,003 nm) [66] et un tel allongement trouve probablement son origine au niveau de l'encombrement stérique entre les atomes de fluor situés à la surface du fullerène. Il confirme également la diminution du caractère covalent de la liaison C-F, conformément aux conclusions des précédentes études XPS et IR. Une valeur similaire de 0,149 nm [29, 36, 67] a été annoncée dans le cas de la molécule de C_{60} hautement fluorée. Toutefois la précision sur les longueurs de liaison déterminées est limitée par les effets de compensation entre les paramètres affinables.

Bien que le diffractogramme calculé recouvre parfaitement les données expérimentales, l'intensité de la raie (222) reste sous estimée. L'explication réside peut être dans le fait qu'un certain nombre de molécules de C_{70} étant hyperfluorées, la distribution de surface des atomes de fluor est sujette à fluctuation, entraînant une modification locale de la densité électronique et donc des perturbations du facteur de forme de la molécule.

Sur le diffractogramme expérimental on peut noter l'extinction des raies (200) et (400). Leur absence s'explique par l'annulation accidentelle du facteur de forme aux angles de Bragg correspondant, en raison de contributions opposées en phase des couches de fluor et de carbone.

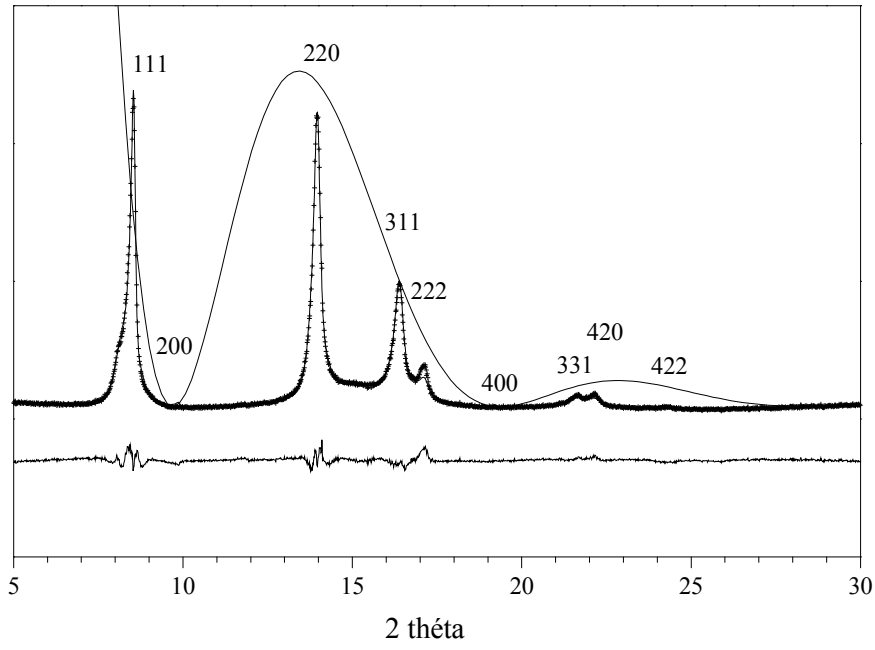


Figure 8: *Affinement Rietveld du diffractogramme de $C_{70}F_{56}$. (R_{wp}=0,118). La différence entre les diffractogrammes expérimental et calculé est représentée en dessous. Le carré de l'amplitude du facteur de forme a été superposé.*

A titre de remarque, des simulations ont été réalisées (figure 9) à partir de teneurs en fluor variées.

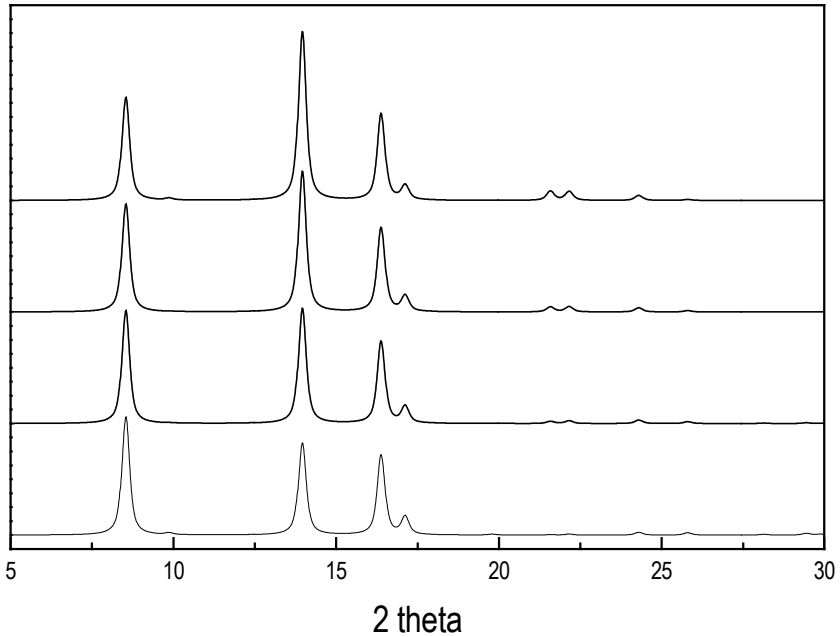


Figure 9: *Diffractogrammes calculés avec x= 40, 50, 60 et 70 fluor par molécule de C_{70} (le paramètre de maille est supposé constant).*

Seule l'intensité raies relative de la raie (220) évolue en fonction du taux de fluor considéré. La contribution des atomes de fluor au facteur de forme moyen de la molécule est dans ce cas beaucoup plus important que pour les autres constituant le diffractogramme. Cette constatation peut s'avérer intéressante pour estimer très rapidement le degré de fluoration d'un échantillon de C_{70}.

2.2.3 Stabilité thermique de $C_{70}F_{56}$.

L'analyse thermogravimétrique réalisée sous air (figure 10) permet de déterminer la stabilité du composé $C_{70}F_{56}$ en température.

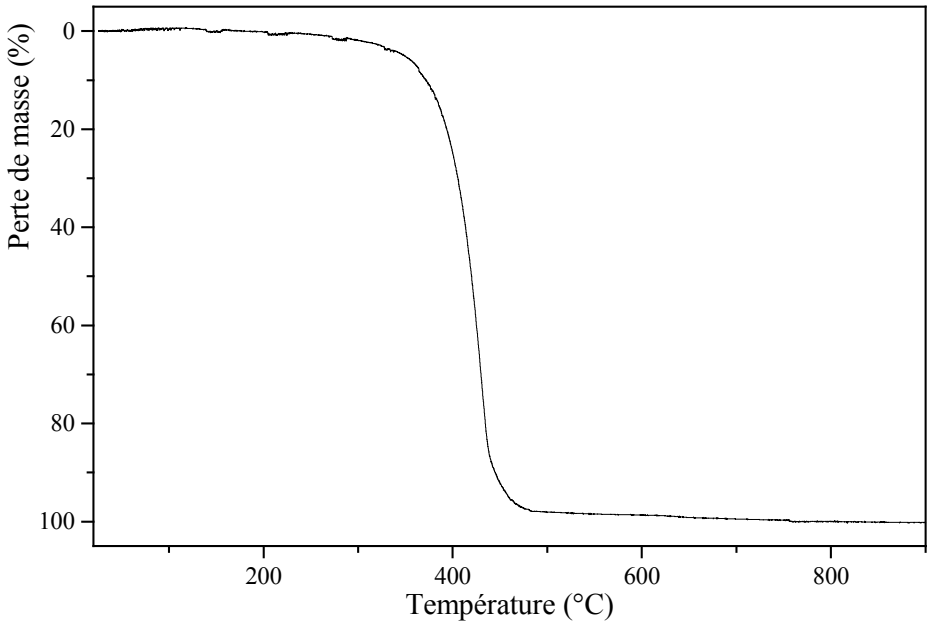


Figure 10: *Analyse thermogravimétrique de $C_{70}F_{56}$ (sous air, 2 °C/min).*

L'analyse montre une combustion rapide du composé dès 400 °C, le début de celle-ci se situant à environ 340 °C. A une température inférieure, le composé $C_{70}F_{56}$ est parfaitement stable.

2.2.4 Propriétés électrochimiques de $C_{70}F_{56}$.

En premier lieu, nous rappellerons brièvement le comportement électrochimique des fullerènes, dont les propriétés ont été largement étudiées.

Ainsi, en solution, la réduction électrochimique de C_{60} et C_{70} est généralement réversible et donne naissance à la formation d'espèces C_{60}^{x-} et C_{70}^{x-} avec des valeurs de x comprises entre 1 et 6 [68-70]. Dans le cas des fullerènes sous forme solide, la réduction

électrochimique du C_{60} ou du C_{70} conduit à la formation réversible de Li_xC_{60} (Li_xC_{70}), lorsque x ne dépasse pas 3. Au-delà, l'irréversibilité est expliquée par une dissolution partielle de l'anion au sein de l'électrolyte [49, 50].

Cette partie sera consacrée à l'étude du comportement, en qualité de matériau d'électrode, du composé $C_{70}F_{56}$.

2.2.4.1 Techniques électrochimiques.

Le $C_{70}F_{56}$ a été testé comme électrode positive dans des batteries au lithium. Deux types de milieux électrolytiques ont été utilisés: solide ou liquide.

Les conditions expérimentales employées sont:

- Système à électrolyte solide: l'électrolyte est un film de $(POE)_8LiClO_4$. La cathode est constituée d'un mélange noir de carbone (30 %) - $(POE)_8LiClO_4$ (10 %) - $C_{70}F_{56}$ (60 %) préparé dans l'acétonitile, puis homogénéisé par agitation magnétique. Un dépôt est alors réalisé sur un disque en acier inoxydable. Après évaporation du solvant à température ambiante, la masse du composite se situe entre 1 et 2 mg. La cellule est mise à cycler à 80 °C.
- Système à électrolyte liquide: l'électrolyte utilisé est une solution molaire de $LiClO_4$ dans le carbonate de propylène. La cathode est constituée d'un mélange graphite (40 %) - PVDF (plastifiant) (7 %) - $C_{70}F_{56}$ (53 %) préparé dans le carbonate de propylène. Les opérations suivantes sont identiques à celles décrites ci-dessus. La cellule est mise à cycler à température ambiante.

Les études électrochimiques pour les deux types d'électrolytes ont été réalisées par cycles de charge-décharge galvanostatique et par voltammétrie cyclique.

2.2.4.2 Etude en milieu électrolyte solide.

La figure 11 montre le comportement électrochimique du système au cours du premier cycle de charge-décharge galvanostatique sous un courant de 10 µA.

La f.e.m initiale en circuit ouvert (OCV) est de 3,5 V et sa valeur élevée est caractéristique des fullerènes hautement fluorés. La courbe de première décharge montre une diminution progressive du potentiel depuis l'OCV jusqu'à 1,5 V, sans étape intermédiaire vraiment distincte. La capacité obtenue au premier cycle est 320 mAh/g, ce qui correspond à 23 lithium par molécule de $C_{70}F_{56}$ et indique que la réaction est probablement limitée en surface ou qu'une partie des grains est isolée en raison de l'inhomogénéité du composite. La

courbe de première charge, ainsi que les suivantes, non représentées ici, montrent une polarisation importante et une capacité réversible de seulement 7 lithium par molécule.

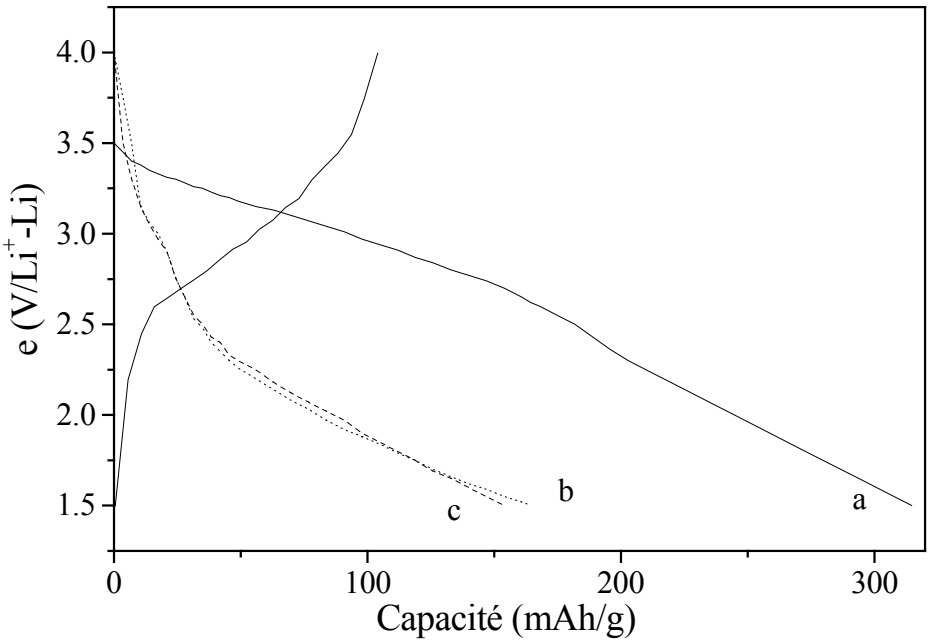


Figure 11: *Courbes de charge-décharge galvanostatique de $C_{70}F_{56}$ dans un système à électrolyte solide (i = -10μA). Premier (a), deuxième (b) et troisième décharge (c)*

Une telle importance de la capacité irréversible ne peut être attribuée qu'à la formation de fluorure de lithium en cours de décharge. L'hypothèse d'une défluoration continue du matériau, selon $C_{70}F_{56} + x\ Li^+ + x\ e^- \longrightarrow C_{70}F_{56-x} + x\ LiF$ (x variable), est confortée par la diminution monotone du potentiel de première décharge, celui-ci évoluant au fur et à mesure de l'affaiblissement progressif du pouvoir oxydant de chaque molécule.

Le recouvrement d'une faible partie de la capacité en recharge implique néanmoins la présence parallèle d'un processus électrochimique réversible, probablement lié à l'existence d'une réaction d'intercalation sur la fin de la décharge, selon:

$$C_{70}F_{56-x} + y\ Li^+ + y\ e^- \rightleftarrows Li_yC_{70}F_{56-x}.$$

Une étude complémentaire en voltammétrie cyclique avec des vitesses de balayage différentes semble confirmer ce schéma.

A grande vitesse de balayage (15 mV/min, figure 12), deux vagues distinctes de réduction, attribuables aux deux processus susmentionnés, apparaissent clairement. En raison

de sa largeur, la forme du signal aux bas potentiels, caractérisant la réaction d'intercalation présumée, témoigne de la nature semi-cristalline sous-jacente du matériau. En effet, le désordre orientationnel complet des molécules au sein de la structure cfc impose un environnement de symétrie locale différente au niveau de chaque site interstitiel, en conséquence de quoi les potentiels d'insertion du lithium s'étendent sur une large gamme. Conformément aux mesures galvanostatiques, le signal au-delà de 3 V ne donne lieu à aucune réversibilité et reflète donc bien la défluoration des molécules.

Le signal aux bas potentiels ne montre qu'une réversibilité très partielle et les cycles successifs font apparaître son amortissement rapide. Il convient donc d'envisager une stabilité très limitée dans le temps des phases $Li_yC_{70}F_{56-x}$, qui se décomposent selon $Li_yC_{70}F_{56-x} \longrightarrow C_{70}F_{56-x-y} + y\ LiF$ et seule une vitesse de balayage rapide permet de les "observer". Dans de telles conditions, une partie du lithium est désintercalée, au cours de la recharge, avant que ces phases ne soient décomposées. Avec une vitesse de balayage plus lente la désintercalation n'a pas lieu et seule la défluoration est observable. Une étude à vitesse lente (1,5 mV/min, figure 13) ne montre plus que la présence d'un pic de réduction unique, large, centré sur 2,6 V dont la réversibilité est quasi- inexistante.

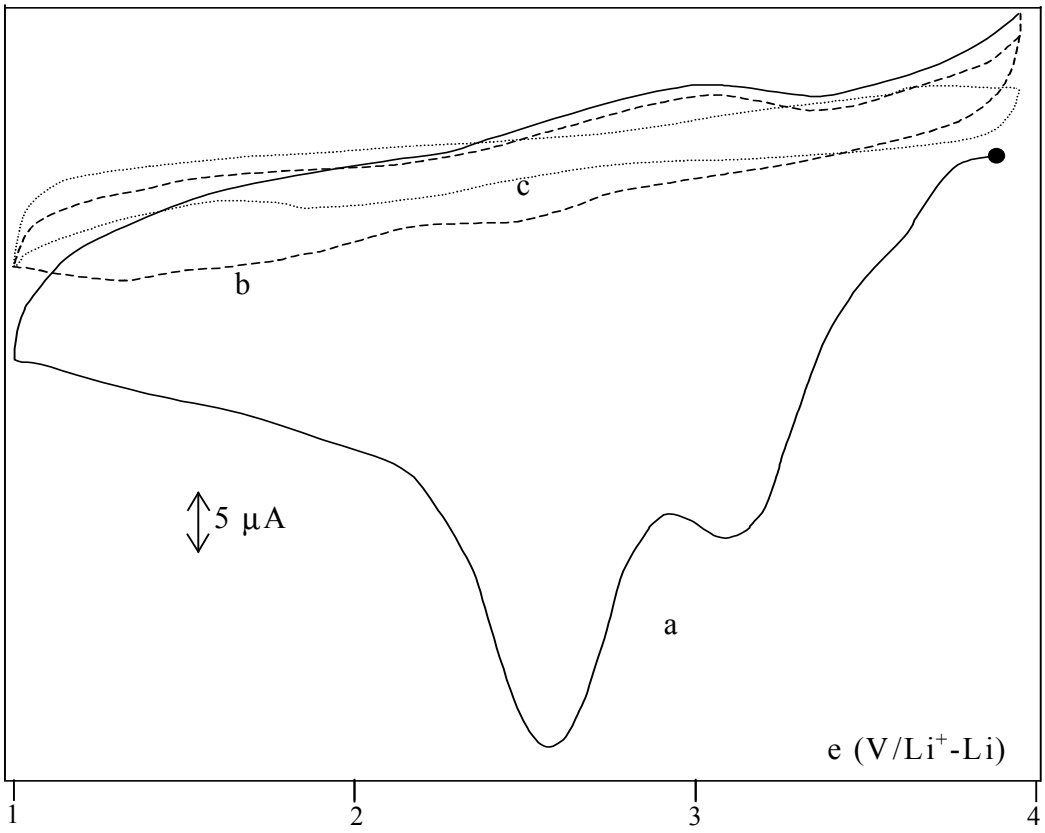


Figure 12: *Voltammétrie cyclique du composé $C_{70}F_{56}$ à 15 mV/min*
a) Premier cycle b) Second cycle c) Cycle 15.

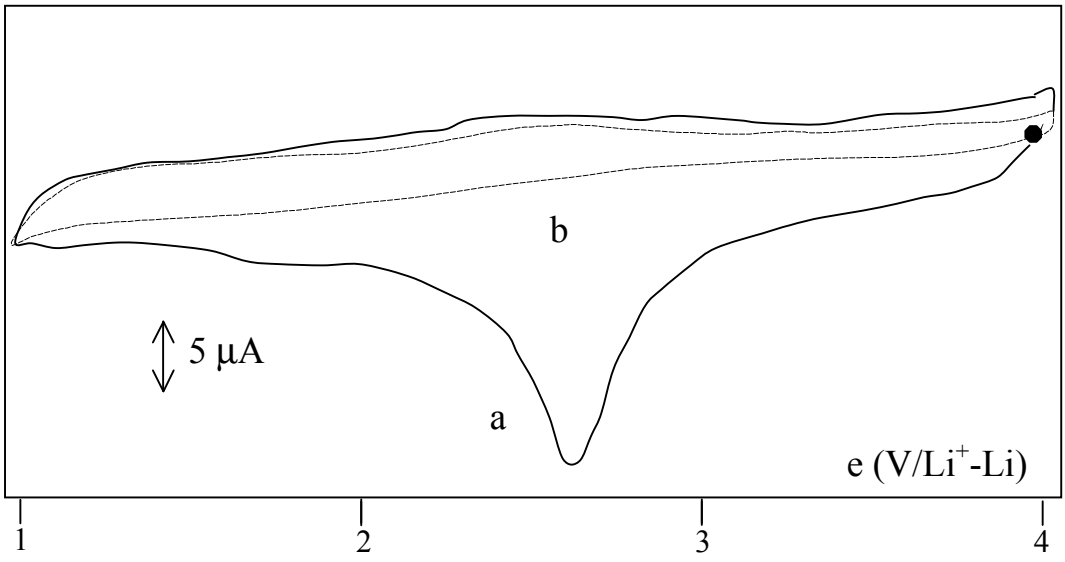


Figure 13: *Voltammétrie cyclique du composé $C_{70}F_{56}$ à 1,5 mV/min*
a) Premier cycle b) Second cycle.

Le schéma ci-dessous rend compte des mécanismes d'accommodation du lithium proposés:

$$C_{70}F_{56} + x\ Li^+ + x\ e^- \xrightarrow[\text{Rapide}]{Li_xC_{70}F_{56}\ ?} C_{70}F_{56-x} + x\ LiF$$

$$C_{70}F_{56-x} + y\ Li^+ + y\ e^- \underset{I'}{\overset{I}{\rightleftharpoons}} Li_yC_{70}F_{56-x} \xrightarrow[\text{Lent irréversible}]{II} C_{70}F_{56-x-y} + y\ LiF$$

Réversible

Compétition entre I et II

Nous avons donc pu mettre en évidence un comportement en partie réversible de l'intercalation du lithium, tout au moins sur la durée de l'expérience.

2.2.4.3 Etude en milieu électrolyte liquide.

La figure 14 illustre le comportement électrochimique du même système, en milieu électrolyte liquide, lors des trois premiers cycles galvanostatiques. L'étude est réalisée avec un courant de décharge de 4,7 µA.

L'allure de la courbe de première décharge est très similaire à celle observée en milieu électrolyte solide. La capacité initiale (360 mAh/g, soit 27 lithium par $C_{70}F_{56}$) est également similaire.

Cependant, contrairement à l'étude en milieu électrolyte solide, la capacité réversible s'avère extrêmement faible (< 50 mAh/g pour la première recharge), d'où une capacité négligeable lors des décharges suivantes. Le second processus, mis en évidence en conditions électrolyte solide à bas potentiel, semble donc disparaître, en milieu liquide, au profit d'une défluoration accélérée du matériau. Ce phénomène peut s'expliquer par la coinsertion, dans les présentes conditions, de molécules de solvant dans les interstices du réseau augmentant la vitesse de décomposition de la phase intercalée. Un comportement similaire a déjà été relevé lors de l'utilisation dans les mêmes conditions de graphites fluorés à basse température [71, 72]. La solubilité des phases réduites dans l'électrolyte liquide peut également être à l'origine d'importantes pertes faradiques.

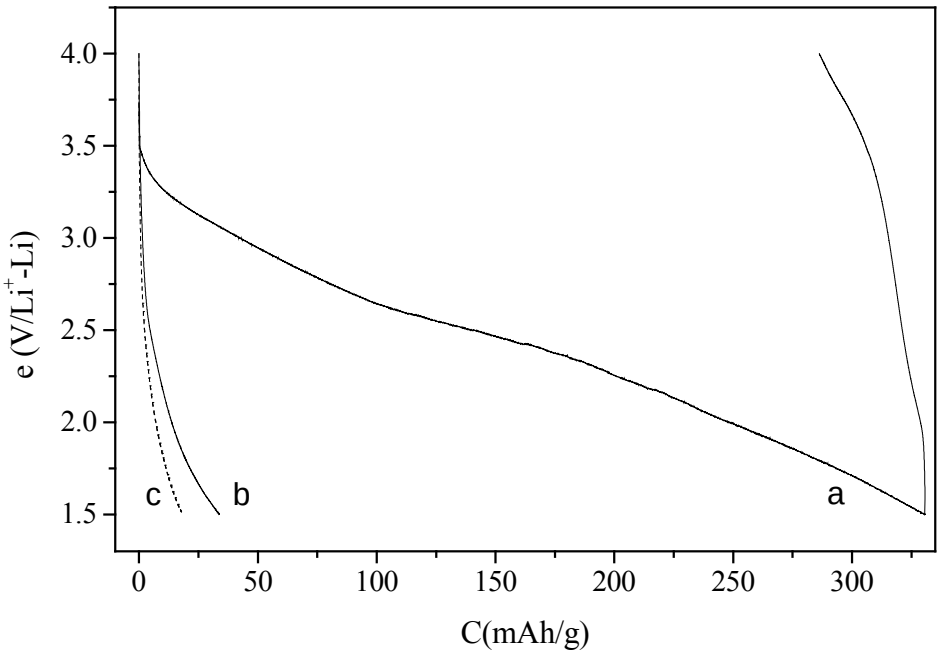


Figure 14: *Comportement de $C_{70}F_{56}$ en cyclage galvanostatique, en milieu électrolyte liquide (i = 4,7 µA). Premier cycle (a), deuxième décharge (b), troisième décharge (c).*

La figure 15 représente les trois premiers cyclovoltammogrammes de $C_{70}F_{56}$, enregistrés avec une vitesse de balayage de 15 mV/min. Au cours de la première décharge, la séparation précédemment enregistrée, en milieu électrolyte solide, des processus de réduction, disparaît. Son absence semble conforter l'hypothèse émise ci-dessus quant-à une décomposition très rapide d'une éventuelle phase intermédiaire.

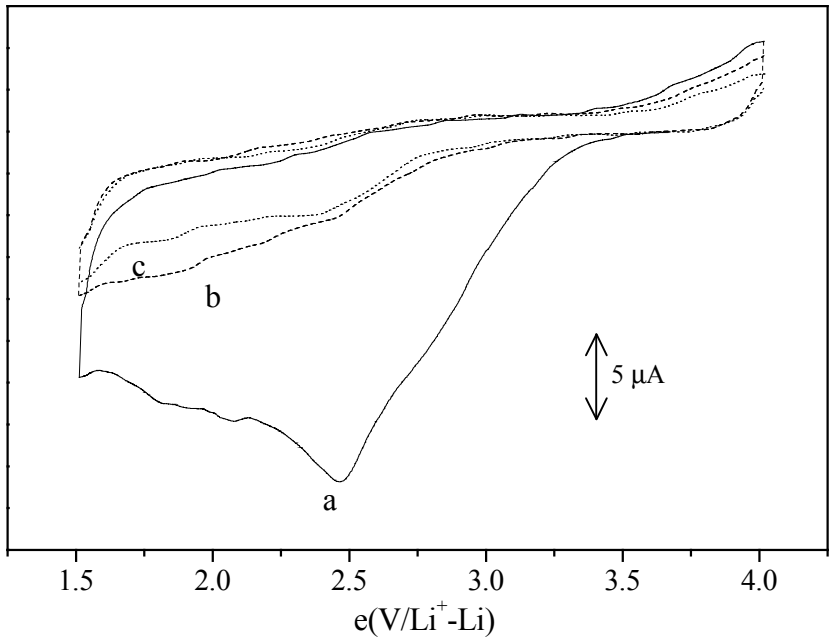


Figure 15: *Cyclovoltammogrammes de $C_{70}F_{56}$ à 15 mV/min*
a) Premier cycle b) Deuxième cycle c) Troisième cycle.

3. Conclusion de l'étude.

La fluoration à haute température du fullerène C_{70} conduit à la formation d'une molécule hautement fluorée de composition $C_{70}F_{56}$. Les différentes caractérisations ont montré la faible dispersion en composition du composé, qui cristallise dans un réseau cfc (a=17.949 Å), au sein duquel règne un désordre orientationnel complet des molécules de C_{70} fluorées.

La température de synthèse de 320 °C semble être la température maximale de fluoration du C_{70}, avant l'apparition de ruptures de liaisons C–C au niveau de la cage carbonée.

La nature de la liaison C-F a été déterminée comme étant de type semi-ionique et sa longueur a été estimée à 0,145 nm.

D'un point de vue électrochimique, les résultats en milieu électrolyte solide montrent un comportement en partie réversible, au moins sur la durée de l'expérience. Néanmoins, les valeurs de capacité et de tension d'utilisation restent peu élevées, supprimant toute éventualité d'application.

Bibliographie

1 Kroto H.W, Heath J.R, O'Brien S.C, Curl R.F, Smalley R.E, *Nature* **318** 162 (1985)

2 Tizza L, *Z. Phys.* **82** 48 (1933)

3 Haddon R.C, Hebard A.F, Rosseinsky M.J, Murphy D.W, Duclos S.J, Lyons K.B, Miller B, Rosamilia J.M, Fleming R.H, Kortan A.R, Glarum S.H, Makhija A.V, Muller A.J, Eick R.H, Zahurak S.M, Tycko R, Dabbah G, Thiel F.A, *Nature* **350** 320 (1991)

4 Krätschmer W, Lamb L.D, Fostiropoulos K, Huffmann D.R, *Nature* **347** 354 (1990)

5 Jishi R.A, Dresselhaus M.S, Dresselhaus G, Wang K.A, Zhou P, Rao A.M, Eklund P.C, *Chem. Phys. Lett.* **206** 187 (1993)

6 Scrivens W.A, Tour J.M, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1207 (1993)

7 Verheijen M.A, Meekes H, Meijer G, Bennema P, de Boer J.L, van Smaalen S, van Tendeloo G, Amelinckx S, Muto S, van Landuyt J*, Chem. Phys*. **166** 287 (1992)

8 Sohmen E, Fink J, *Phys.Rev. B* **47** (21) 14532 (1993)

9 Kobayashi M, Akahama Y, Kawamura H, Shinohara H, Sato H, Saito Y, *Phys. Rev. B* **48** (22) 16877 (1993)

10 Chen X.Y, Chi D.H, Sun Z, Takenobu T, Liu Z.S, Iwasa Y*, J. Am. Chem. Soc.* **122** 5729 (2000)

11 Bürzi H.B, Venugopalen P, Scwarzenbach D, Diederich F, Thilgen C, *Helv. Chim. Acta* **76** 2155 (1993)

12 Talyzin A.V, Tergenius L.E, Jansson U, *J. Crystal Growth* **213** 63 (2000)

13 Grushko Y.S, Kitaev Y.E, Kolesnik S.G, Kolesnik S.N, Laiskeva L.V, Limonov M.F, Smirnov V.P, *Physica C* **282-287** 1915 (1997)

14 Gadd G.E, Elcombe M.M, Dennis J, Moricca S, Webb N, Cassidy D, Evans G, *J. Phys. Chem. Solids* **59** (6-7) 937 (1998)

15 Clare B.W, Kepert D.L, *J. Molecular Structure (Theochem)* 491 249 (1999)

16 Spielmann H.P, Wang G.W, Meier M.S, Weedon B.R, *J. Org. Chem* **63** 9865 (1998)

17 Avent A.G, Darwish A.D, Heimbach D.K, Kroto H.W, Meidine M.F, Parsons J.P, Remars C, Roers R, Ohashi O, Taylor R, Walton D.R.M, *J. Chem. Soc., Perkin Trans*. **2** 15 (1994)

18 Darwish A.D, Abdul-Sada A.K, Langley G.H, Kroto H.W, Taylor R, Walton D.R.M, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 12 (1995)

19 Pradeep T, Vijayakrishnam V, Santra A.K, Rao C.N.R, *J. Phys. Chem.* **95** 10564 (1991)

20 Diederich F, Ettl R, Rubin Y, Whetten R.L, Beck R, Alvarez M, Anz S, Sensharma D, Wudl F, Khemani K.C, Koch A, *Science* **252** 548 (1991)

21 Smith III A.B, Strongin R.M, Brard L, Furst G.T, Atkins J.H, Romanow W.J, *J. Org. Chem*. **61** 1904 (1996)

22 Cataldo F, *Fullerene Sci. Technol.* **4 (5)** 1041 (1996)

23 Birkett P.R, Avent A.G, Darwish A.D, Kroto H.W, Taylor R, Walton D.R.M, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 683 (1995)

24 Boltalina O.V, Sidorov L.N, Sukhanova E.V, Sorokin I.D, *Chem. Phys. Lett*. **230** 567 (1994)

25 Tuinman A.A, Gakh A.A, Adcock J.L, *J. Am. Chem. Soc*. **115** 5885 (1993)

26 Okino F, Touhara H, Seki K, Mitsumoto R, Shigematsu K, Achiba Y, *Fullerene Sci. Technol* **1** 425 (1993)

27 Selig H, Lifskitz C, Peres T, Fischer J.E, Mc Ghie A.R, Romanow W.J, Mc Cauley J.P, Smith III A.B, *J. Am. Chem. Soc.* **113** 5475 (1991)

28 Hamwi A, Fabre C, Chaurand P, Della-Negra S, Ciot C, Djurado D, Dupuis J, Rassat A, , *Fullerene Sci. Technol* **1** 499 (1993)

29 Hamwi A, Latouche C, Marchand V, Dupuis J, Benoit R, *J. Phys. Chem. Solids* **57 (6-8)** 991 (1996)

30 Holloway J.H, Hope E.G, Taylor R, Langley G.L, Avent A.G, Dennis T.J, Hare J.P, Kroto H.W, Walton D.R.M, *J. Chem. Soc. Commun.* 966 (1991)

31 Nakajima T, Matsuo Y, *Carbon* **30** 1119 (1992)

32 Tuinman A.A, Mukherjie P, Adcock J.L, Hettich R.L, Compton R.N, *J. Phys. Chem.* **96** 7584 (1992)

33 Gakh A.A, Tuinman A.A, Adcock J.L, Sachleben R.A, Compton R.N, *J. Am. Chem. Soc.* **116** 819 (1994)

34 Boltalina O.V, Markov V.U, Taylor R, Waugh M.P, *Chem. Commun* 2549 (1996)

35 Boltalina O.V, Borschevskii A.Y, Sidorov L.N, Street J.M, Taylor R, *Chem. Commun.* 529 (1996)

36 Kniaz K, Fischer J.E, Selig H, Vaughan G.B.M, Romanov W.J, Cox D.M, Chowdhury S.K, Mc Cauley J.P, Strongin R.M, Smith III A.B, *J. Am. Chem. Soc.* **115 14** 6060 (1993)

37 Kawasaki S, Aketa T, Touhara H, Okino F, Boltalina O.V, Gol'dt I.V, Troyanov S.I, Taylor R, *J. Phys. Chem. B* **103** 1223 (1999)

38 Neretin I.S, Lyssenko K.A, Antipin M.Y, Slovokhotov Y.L, Boltalina O.V, Troshin P.A, Lukonin A.Y, Sidorov L.N, Taylor R, *Angew. Chem. Int. Ed. Communications* 39 (18) 3273 (2000)

39 Gakh A.A, Tuinman A.A, *Tetrahedron Letters*, **42** 7133 (2001)

40 Taylor R, Langley G.J, Holloway J.H, Hope E.G, Brisdon A.K, Kroto H.W, Walton D.R.M, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2* 181 (1995)

41 Liu N, Touhara H, Okino F, Kawasaki S, Nakacho Y, *J. Electrochem. Soc.* **143 7** 2267 (1996)

42 Liu N, Touhara H, Morio Y, Komichi D, Okino F, Kawasaki S, *J. Electrochem. Soc.* **143 9** 214 (1996)

43 Taylor R, Abdul-Sada A.K, Boltalina O.V, Street J.M, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2* 1013 (2000)

44 Okino F, Fujimoto H, Ishikawa R, Touhara H, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **14** 1205 (1994)

45 Kawasaki S, Aketa T, Okino T, Touhara H, Hattori T, Yamanaka T, *Solid State Comm.* **108 10** 749 (1998)

46 Boltalina O.V, Sidorov L.N, Sukhanova E.V, Sorkin I.D, *Chem. Phys. Lett*. **230** 567 (1994)

47 Matsuo Y, Nakajima T, *Electrochimica Acta* **41 1** 15 (1996)

48 Okino F, Yajima S, Suganuma S, Mitsumoto R, Seki K, Touhara H, *Synth. Met.* **70** 1447 (1995)

49 Compton R.G, Spackman R.A, Wellington R.G, Malclm L.H, Turner J, *J. Electroanal. Chem.* **327** 337 (1992)

50 Chabre Y, Djurado D, Armand M, Romanov W.R, Coustel N, Mc Cauley J.P, Fischer J.E, Smith III A.B, *J. Am. Chem. Soc.* **114** 764 (1992)

51 Cox D.M, Cameron S.D, Tuinman A, Gakh A.A, Adcock J.L, Compton R.N, Hagaman E.W, Kniaz K, Fischer J.E, Storongin R.M, Cichy M.A, Smith III A.B, *J. Am. Chem. Soc*. **116** 1115 (1994)

52 Matsuo Y, Nakajima T, Kasamastau S, *J. Fluorine. Chemistry* **78** 7 (1996)

53 Mitsumoto R, Araki T, Ito E, Ouchi Y, Seki K, kikuchi K, Achiba Y, Kurosaki H, Somoda T, Kobayoshi H, Boltalina O.V, Pavlovich V.K, Sidorov L.N, Hattori Y, Liu N, Yajima S, Kawasaki S, Okino F, Touhara H, *J. Phys. Chem. A* **102** 552 (1998)

54 Weaver J.H, Martins J.L, Komeda T, Chen Y, Ohno T.R, Kroll G.H, Trouiller N, Haufler R.E, Smalley R.E, *Phys. Rev. Lett.* **66** 1741 (1991)

55 Benning P.J, Poirier D.M, Ohno T.R, Chen Y,Jost M.B, Stepniak F, Kroll G.H, Weaver J.H, Fure J, Smalley R.E, *Phys. Rev. B* **45** 6899(1992)

56 Han B, Yu L, Hevesi K, Gensterblum G, Rudolf P, Pireaux J.J, Thiry P.D, Caudano R, Lambin Ph, Lucas A.A, *Phys. Rev. B* **51** 7179 (1995)

57 Thomas J.M, Evans E.L, Barber M, Swift P, *Trans. Faraday Soc*. **(67) 7** 1875 (1971)

58 Kita Y, Watanabe N, Fujii Y, *J. Am. Chem. Soc.* **101** 3832 (1979)

59 Nansé G, papirer E, Fioux P, Moguet F, Tressaud A, *Carbon* **35 (2)** 175 (1997)

60 Nefedov V.I, Gati D, Dzhurinskii P.F, Sergushin N.P, Salyn Y.V, *Russ. J. Inorg. Chem.* **20** 1279 (1975)

61 Wagner C.D, Riggs W.M, Davis L.E, Moulder J.F*, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy,* Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division

62 Rüdorff W, Brodersen K, *Z Naturforsch B* **126** 595 (1957)

63 Lagow R.J, Badachhape R.B, Wood J.L, Margrave J.L, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*. 1268 (1974)

64 Vaughan G.B.M, Chabre Y, Dubois D, *Europhys. Lett.* **31 (9)** 525 (1995)

65 Baker J, Fowler P.W, Lazzaretti P, Malagoli M, Zanasi R, *Chem. Phys. Lett.* **184 (1-3)** 182 (1991)

66 Vermeulin P, Levy B, Berthier G, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C* **281 (13)** 515 (1975)

67 Selig H, Kniaz K, Vaughan G.B.M, Fischer J.E, Smith III A.B, *Macromol. Symp.* **82** 89 (1994)

68 Diao G, Li L, Zhang Z, *Talanta* **43** 1633 (1996)

69 Xie Q, Perez-Cordero E, Echegoyen L, *J. Am. Chem. Soc.* **114** 3978 (1992)

70 Ohsawa Y, Saji T, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 781 (1992)

71 Hamwi A, Daoud M, Cousseins J.C, *Synth. Metals* **30** 23 (1989)

72 Yazami R, Hamwi A, *Solid State Ionics* **40-41** 982 (1990)

Chapitre 5:

Carbones désordonnés obtenus par divers modes de réduction de CF_x

---

1.INTRODUCTION. 161

1.1 LES GRAPHITES-STRUCTURES ORDONNEES. 161

1.2 STRUCTURES DESORDONNEES. 163

2. CHIMIE D'INTERCALATION DU GRAPHITE – NOTION DE STADES. 164

3. COMPOSES A BASE DE GRAPHITE. 164

3.1 LES COMPOSES COVALENTS. 165

3.2 LES COMPOSES D'INTERCALATION A TRANSFERT DE CHARGE. 166

4. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPOSES CF_X REDUITS. 172

4.1 SYNTHESE DES FLUORURES DE GRAPHITE. 172

4.2 CARACTERISATION DES COMPOSES CF_X. 172

4.3 REDUCTION DES COMPOSES CF_X. 175

5. INTERCALATION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE D'IONS LITHIUM DANS LES CARBONES DESORDONNES. 181

5.1 CARBONES ISSUS D'UNE REDUCTION CHIMIQUE ET THERMIQUE. 181

5.2 MODES DE FIXATION DU LITHIUM. 188

5.3 CARBONES ISSUS D'UNE REDUCTION ELECTROCHIMIQUE. 191

6. CONCLUSION DE L'ETUDE. 194

BIBLIOGRAPHIE. 196

1. Introduction.

Parmi les différents matériaux carbonés, il est une catégorie au sein de laquelle les atomes présentent une hybridation de type sp^2, il s'agit du graphite et des carbones graphitables (carbones dits tendres). Les carbones non graphitables (carbones dits durs) possèdent plusieurs hybridations.

1.1 Les graphites-structures ordonnées.

Le graphite a de nombreuses sources naturelles de par le monde (Madagascar, Ceylan, Allemagne, Chine, Sri Lanka, Brésil,...), il peut également être obtenu de façon artificielle.

Le graphite est constitué d'un empilement de feuillets plans de carbone dans lesquels chaque atome est lié par covalence à trois autres, distants de 0,1421 nm, soit une longueur de liaison légèrement supérieure à celle observée habituellement dans la molécule de benzène 0,139 nm.

Le graphène (plan graphitique) peut être utilisé comme motif de répétition et former:

- Le graphite hexagonal
- Le graphite rhomboédrique

1.1.1 Le graphite hexagonal.

La variété thermodynamiquement stable du carbone, dans des conditions normales de température et de pression, est le graphite hexagonal [1]. Les graphènes sont empilés selon une séquence ABAB, les atomes de la couche B étant décalés par rapport aux atomes de la couche A, de sorte que le centre de chaque hexagone de A soit au dessus d'un atome de B. La liaison interfeuillet est de type Van der Waals et se traduit par une distance interplanaire élevée de 0,3354 nm. La maille cristalline correspondante est de symétrie hexagonale et est décrite à partir du groupe d'espace $P6_3/mmc$, le nombre d'atomes par maille étant de 4.

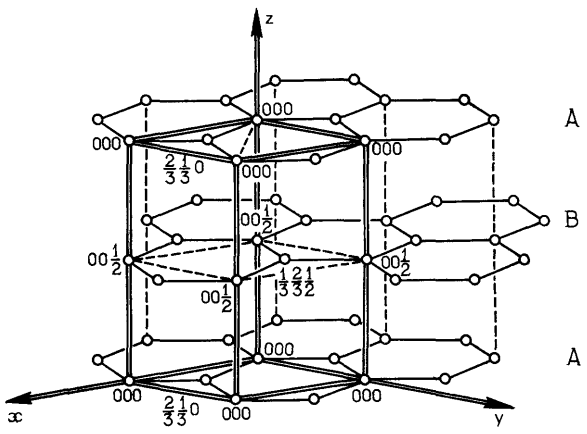


Figure 1: *Graphite hexagonal.*

Cette structure quasi-bidimensionnelle du graphite entraîne une anisotropie de la plupart des propriétés électriques, magnétiques, mécaniques et même chimiques, comme l'insertion entre les plans de graphènes. Les bandes de valence et de conduction du graphite hexagonal se recouvrent légèrement (0,04 eV) et en font un semi- métal bon conducteur.

1.1.2 Le graphite rhomboédrique.

Il existe également une variété allotropique du graphite appelée graphite rhomboédrique [2]. Les plans de graphènes sont alors empilés selon une séquence ABCABC, les atomes de carbone de la couche C étant déplacés par rapport aux atomes de la couche B de manière similaire aux atomes de la couche B par rapport aux atomes de la couche A (figure 2). Les liaisons interfeuillets et intrafeuillets sont identiques à celles du graphite hexagonal. La maille cristalline est de type rhomboédrique et est décrite à partir du groupe d'espace $R\,\overline{3}\,m$, le nombre d'atomes de carbone par maille étant de 2.

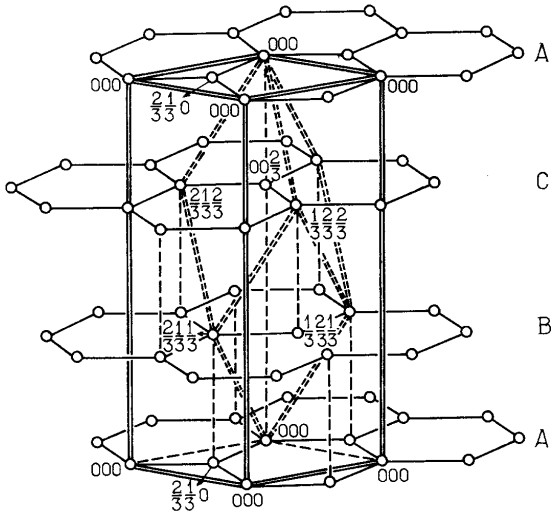


Figure 2: *Graphite rhomboédrique.*

Cette phase, jamais isolée, est toujours mélangée avec la phase hexagonale en des proportions variables dont le maximum se situe à 40 %. La teneur en phase rhomboédrique d'un graphite peut être augmentée par broyage mécanique [3] ou par sonication [4]. Après traitement thermique à des températures voisines de 2000 °C, la structure rhomboédrique disparaît progressivement au profit de la structure hexagonale qui est la plus stable thermodynamiquement. Peu d'informations sont connues sur les propriétés physico-chimiques de la phase rhomboédrique puisqu'aucun monocristal n'a pu être obtenu.

1.1.3 Le graphite turbostratique.

En plus de ces deux types d'empilement (ABAB) et (ABCABC) conduisant respectivement au graphite hexagonal et rhomboédrique, on peut imaginer que les graphènes s'empilent sans ordre préférentiel, et même pas forcément suivant les positions A, B ou C. Un tel composé est nommé graphite turbostratique, il a été identifié pour la première fois dans le noir de carbone [5]. Par traitement thermique, les caractéristiques structurales de ce matériau évoluent vers celle du graphite hexagonal. On note que dans des échantillons de graphite hexagonal considérés comme purs, il y a toujours des défauts d'empilement, soit de type rhomboédrique, soit de type turbostratique [6].

1.2 Structures désordonnées.

Ces matériaux proviennent de la conversion pyrolytique de composés organiques en résidus carbonés à des températures inférieures à 1000 °C. Après le premier stade de carbonisation (autour de 500 °C), tous les matériaux carbonés sont faits de briques élémentaires similaires, appelées unités structurales de base (USB), constituées de molécules planes contenant chacune 10 à 20 noyaux aromatiques, empilées plus ou moins parallèlement par groupes de 2 à 4.

Deux catégories composent cette classe de matériaux carbonés. Selon que le matériau reste ou non désordonné après traitement thermique à haute température (HTT), on a soit un carbone dit dur (non graphitable), soit un carbone dit tendre (graphitable). Dans ces deux cas la conductivité électrique augmente de plusieurs ordres de grandeur quand ils sont traités de 500 °C à 1000 °C [7].

1.2.1 Les carbones graphitables (carbones tendres).

Les carbones tendres sont des matériaux carbonés, dont la structure cristallographique évolue progressivement vers la structure du graphite hexagonal quand ils sont portés à des températures de l'ordre de 3000 °C. Parmi ces carbones, on trouve, par exemple, la vitrinite du charbon, l'anthracène et les résidus de pyrolyse de la majorités des molécules aromatiques.

Ils sont constitués de cristallites plus ou moins désorientés dont les dimensions et le taux de cristallinité augmentent avec la température de traitement thermique.

1.2.2 Les carbones non graphitables (carbones durs).

Les carbones durs sont des matériaux carbonés dont la structure cristallographique reste éloignée de celle du graphite quelle que soit la température de traitement thermique. Ils

sont dits non graphitables. Ceci est le cas pour les pyrolisats du sucre, des bois et en général de tous les dérivés de la cellulose et de certains polymères. Quelle que soit la température de traitement thermique, la cristallinité de ces matériaux reste faible. C'est en fait la présence de groupes réticulants, plus particulièrement quand le précurseur contient des atomes d'oxygène, qui empêche la formation de colonnes d'USB et leur coalescence.

2. Chimie d'intercalation du graphite – Notion de stades.

La faible intensité des forces qui relient les couches de graphènes (liaisons de type Van der Waals), explique qu'il est possible d'insérer entre elles certains types de molécules, d'ions ou d'atomes. Il en résulte des composés appelés composés d'intercalation du graphite (C.I.G), composés présentant un caractère lamellaire. Le caractère bidimensionnel de ces composés, due à la conservation de la planéité des couches carbonées, permet de définir la notion de stades.

Le stade d'un composé d'intercalation (noté n) est le nombre de couches de graphite qui sépare deux couches consécutives d'intercalant. La distance I_c entre deux plans d'intercalant est appelée la période d'identité selon l'axe c et s'exprime sous la forme:

I_c= e + 0,335.n (nm) où e est l'épaisseur de l'espèce insérée.

La figure 3 schématise la notion de stade.

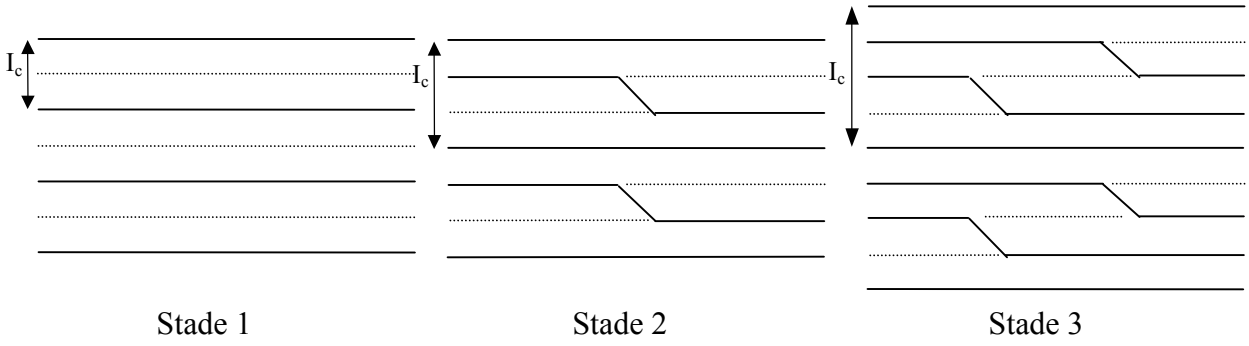


Figure 3: *Notion de stades dans les composés d'intercalation du graphite.*

3. Composés à base de graphite.

Les composés du graphite sont classés en deux catégories:

- Les composés covalents
- Les composés d'intercalation à transfert de charge

Les composés covalents proviennent de l'attaque du graphite par des oxydants très puissants (fluor gazeux, $KMnO_4$, ...). Il en résulte une destruction complète de la planéité des feuillets carbonés puisque les électrons π deviennent impliqués dans des liaisons fortes avec l'intercalant. L'hybridation du carbone est alors de type sp^3. Les composés les plus connus de cette catégorie sont l'oxyde de graphite et le fluorure de graphite.

Les composés d'intercalation sont basés sur l'existence de liaisons faibles ou ioniques entre les molécules insérées et le réseau carboné. Ce dernier conserve donc sa structure plane et son caractère aromatique. On distingue encore deux types de composés suivants le sens du transfert de charge entre le graphite et les espèces insérées. Dans les composés donneurs, le transfert d'électron se fait vers le graphite. L'intercalation d'atomes de la famille des alcalins et des alcalino-terreux (base de Lewis) conduit à des composés de ce type. Le transfert de charge dans les composés accepteurs se fait du carbone vers l'intercalant qui doit posséder un caractère acide de Lewis. Ce dernier groupe de composés est constitué des halogénures métalliques ou non métalliques.

3.1 Les composés covalents.

3.1.1 Oxyde de graphite.

L'oxyde graphitique, un des premiers composés du graphite connus (1859) [8], est obtenu par action de différents mélanges d'oxydants concentrés en milieu aqueux sur le graphite. Il se présente sous forme d'une poudre hygroscopique jaune clair. La formule $C_8O_2(OH)_2$ a été attribuée par Mermoux et al [9], à la structure idéale.

3.1.2 Fluorure de graphite.

" Fluorures covalents".

Ils sont préparés en faisant réagir le fluor gazeux sur le graphite à haute température. De nombreux composés, au sein desquels la liaison C-F est covalente, ont été obtenus en faisant varier la température de 350 à 640 °C [10].

- Entre 350 et 400 °C formation d'un fluorure de graphite (noir) $(C_2F)_n$ ou $(CF_{0,5})_n$.
- Sur l'intervalle 600-640 °C formation d'un fluorure de graphite (blanc) $(CF)_n$.
- Entre 400 et 600 °C, formation de composés (gris) de type $(CF_x)_n$, avec $0,5 \leq x \leq 1$. Il s'agit en réalité d'un mélange de $(CF)_n$ (blanc) et (C_2F) (noir).

3.2 Les composés d'intercalation à transfert de charge.

3.2.1 Les composés accepteurs.

Cette catégorie est essentiellement constituée de phases dont l'intercalant est un acide de Lewis (halogénures, oxyhalogénures ou oxydes de métaux de transitions). Ces dernières seront détaillées dans le chapitre 4.

"Fluorures ioniques".

Par action d'un mélange gazeux F_2-HF sur le graphite, à température modérée, un composé noir, pauvre en fluor, de composition C_4F [11] a été initialement obtenu. Par la suite Hamwi et al. [12] ont préparé en présence d'un mélange gazeux F_2-HF-MF_n et à température ambiante, une série de composés de formule générale CF_xM_y dans laquelle les valeurs de x et y sont variables ($0,5 \leq x \leq 0,9$; $0,02 \leq y \leq 0,06$). Les fluorures volatils MF_n peuvent être: IF_5, IF_7, BrF_3, ClF_3, BF_3. Les liaisons C-F dans ce type de composés sont alors ionocovalentes, ce qui se traduit par la conservation de la planéité des feuillets carbonés.

3.2.2 Les composés donneurs.

Dans cette catégorie, les composés les plus nombreux sont les composés obtenus avec les alcalins. En raison du développement des batteries au lithium, l'insertion de ce dernier et plus particulièrement son insertion par voie électrochimique dans les graphites et les carbones graphitables ou non est encore actuellement très étudiée.

3.2.2.1 Synthèse par voie chimique.

L'intercalation peut être réalisée en mettant en contact le réactif sous forme vapeur ou liquide avec le graphite dans un système expérimental appelé tube à deux boules [13]. Dans le cas du lithium on peut obtenir des phases allant de LiC_6 (1^{er} stade) à LiC_{24} ($3^{ème}$ stade) [14]. Pour les autres alcalins on obtient des composés MC_8 (pour le premier stade) avec M = K, Rb, Cs. Le composé le plus hautement lithié, LiC_2 [15], est obtenu par synthèse sous haute pression.

3.3.2.2 Insertion électrochimique du lithium.

L'association du lithium (élément le plus réducteur) avec un oxydant tel que V_2O_5 MnO_2, $LiNiO_2$ ou $LiCoO_2$, dans un système de type batterie, permet d'atteindre de fortes tensions et de fortes énergies. Des anodes de lithium métallique ont été utilisées dans un premier temps car elles présentaient une forte énergie massique, le potentiel standard le plus bas ($E°= -3,045$ V/ENH) et un faible taux d'autodécharge. Cependant, au cours de la recharge, la formation de dendrites de lithium à la surface de l'anode s'est avérée engendrer des courts-

circuits dans l'accumulateur [16]. L'utilisation dans les batteries, d'électrodes présentant une structure carbonée à la place d'une électrode de lithium métallique, a permis de remédier à cet inconvénient [17]. En effet, de telles structures hôtes présentent la propriété d'absorber et de relâcher réversiblement les ions lithium à de faibles potentiels électrochimiques.

L'insertion électrochimique concerne des processus chimiques ayant lieu sous l'action d'un courant électrique circulant en milieu ionique. Ces processus ne se produisent pas au sein du milieu, mais à l'interface entre un milieu ionique et une électrode. Dans le cas de l'insertion du lithium, les deux processus se déroulant en parallèle sont:

- L'oxydation du lithium métallique, qui libère des ions Li^+ dans la solution électrolytique.

- La réduction du composé carboné, entraînant l'apparition d'une charge négative. Cette charge est compensée par l'insertion d'un ion Li^+ provenant de l'électrolyte.

Ces réactions sont réversibles et les processus de réduction et d'oxydation du matériau carboné, également appelés insertion et désinsertion, sont schématisés par:

$$C + x\ Li^+ + x\ e^- \rightarrow Li_xC \qquad \text{Réduction (insertion)}$$

$$Li_xC \rightarrow C + x\ Li^+ + x\ e^- \qquad \text{Oxydation (Désinsertion)}$$

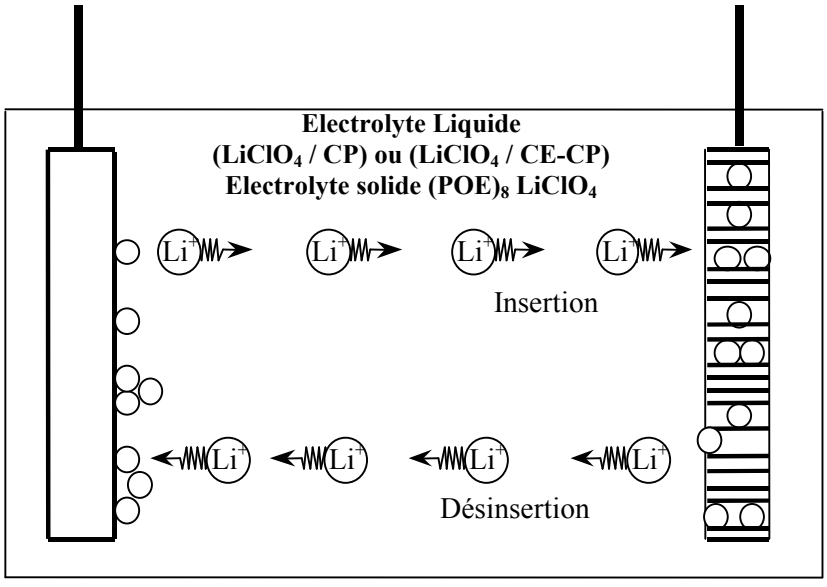


Figure 4: *Principe de l'intercalation-désintercalation dans un système électrochimique au lithium.*

La figure 4 schématise un exemple de cycle d'insertion-désinsertion. La réduction est couramment réalisée entre la tension en circuit ouvert du système carbone-lithium (OCV, proche de 3 V) et 0 V, l'oxydation entre 0 V et 3 V. Tous les potentiels sont donnés par rapport au potentiel du couple Li^+/Li. On définit trois paramètres importants:

- La capacité irréversible au cours du premier cycle.
- La capacité réversible.
- La tension de fonctionnement.

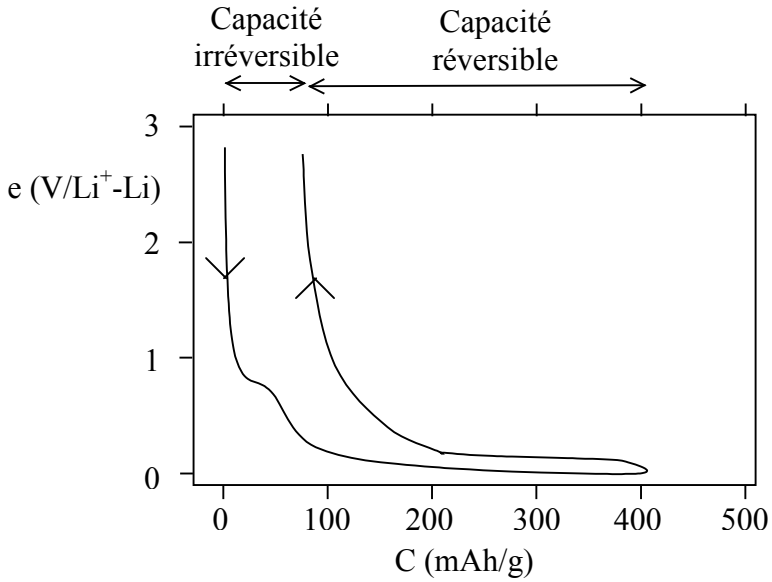


Figure 5: *Exemple de courbe de cyclage d'un carbone (allure générale).*

Pour être exploitable dans ce type d'application, un carbone doit posséder une capacité réversible la plus grande possible à un potentiel le plus proche possible de celui du lithium métallique (0 V). Il doit en outre posséder une capacité irréversible la plus faible possible, tout en conservant ses caractéristiques sur un nombre très élevé de cycles (> 1000).

La première décharge comprend donc la capacité liée à l'insertion du lithium, augmentée de la capacité irréversible. La capacité irréversible provient principalement de deux causes.

- L'exfoliation
- La formation d'une couche de passivation à la surface du carbone

Les deux phénomènes ont pour origine la décomposition de l'électrolyte au cours du cyclage électrochimique.

La passivation correspond à la formation, lors de la première décharge, d'une couche formée de produits de décomposition de l'électrolyte [18]. Cette couche est semi-conductrice d'un point de vue électronique, perméable aux ions lithium et imperméable aux autres

composants de l'électrolyte. Elle se compose principalement de carbonates et d'alkylcarbonates de lithium [19-21]. Bien que sa formation soit une réaction qui consomme du lithium et donc engendre une capacité irréversible, cette couche protectrice joue un rôle prépondérant dans le bon déroulement des cycles suivants en isolant le carbone du milieu électrolytique.

L'autre cause de d'irréversibilité est l'exfoliation [22, 23]. Avant que la couche de passivation ne soit formée, du lithium solvaté peut s'intercaler entre les plans de graphène. Le solvant intercalé se décompose ensuite à des potentiels voisins de 0,8 V. La réduction produit des gaz qui provoquent l'exfoliation des plans graphitiques. Ce phénomène est directement lié à la nature de l'électrolyte utilisé. Le carbonate de propylène (CP) conduit à une exfoliation beaucoup plus importante que des mélanges à base de carbonate d'éthylène (CE) tels que (CE/CP), ou même des ternaires (CE/CP/CDM ou CE/CP/CDE - CDM carbonate de diméthyle, CDE carbonate de diéthyle) [24-26].

La capacité réversible est quant-à elle directement liée aux mécanismes d'insertion du lithium dans le composé carboné, qui sont différents suivant le type de carbone étudié [27].

a) Les graphites.

A partir du moment où la couche de passivation est formée et que l'exfoliation éventuelle a eu lieu, la totalité du lithium mis en jeu dans le processus de charge sera insérée de façon réversible. Le graphite possède une capacité réversible théorique de 372 mAh/g, correspondant à la composition saturée en lithium dans les conditions normales LiC_6. Le composé d'intercalation obtenu est de premier stade. A bas potentiel (< 0,2 V), on note sur la courbe de cyclage l'existence de plateaux successifs correspondant à l'apparition de stades de plus en plus riches [28].

b) Les carbones tendres.

Cette catégorie regroupe les cokes de pétrole et les précurseurs organiques traités à des températures modérées. Les mécanismes engendrant les capacités réversible et irréversible sont les mêmes que pour le graphite. Les capacités de première décharge sont comprises entre 300 et 900 mAh/g, et diminuent ensuite avec le cyclage. On note la présence d'une forte hystérèse entre les courbes de charge et décharge. Leur traitement à haute température (3000 °C) conduit au graphite (graphitisation). Après graphitation, ils possèdent les propriétés électrochimiques du graphite (insertion par plateaux).

c) Les carbones durs.

Contrairement aux carbones tendres, qui ne semblent pas être les meilleurs matériaux utilisables, les carbones durs sont, avec le graphite, les matériaux qui font l'objet du plus grand nombre d'études. La capacité réversible atteinte pour les carbones durs peut être largement supérieure à celle du graphite, néanmoins elle est souvent accompagnée d'une grande capacité irréversible et d'une hystérèse non négligeable. De nombreux mécanismes ont été proposés concernant l'insertion du lithium dans ce type de carbone.

Sato et al. [29], ont montré une capacité réversible de 680 mAh/g pour des composés dérivant du polyparaphénylène par pyrolyse à 700 °C sous hydrogène. Ils expliquent cette augmentation de capacité par la présence de deux sites d'accommodation du lithium, le premier correspondant au site (ionique) classique d'insertion du lithium (LiC_6). Le second site, "covalent", contiendrait des molécules Li_2 responsables de la capacité excédentaire. La capacité maximale autorisée par ce mécanisme est LiC_2 soit 1116 mAh/g.

Dahn et al. [30], ont proposé un modèle mettant en jeu l'adsorption du lithium sur les deux faces d'un graphène (par rapport au graphite où l'adsorption s'effectue sur une seule face pour une couche de lithium). La structure du carbone est constituée de blocs de graphène indépendants, orientés aléatoirement à la manière d'un "château de cartes". La capacité théorique maximale correspondante est de Li_2C_6 (744 mAh/g).

d) Les graphites modifiés.

Indépendamment des trois catégories précédentes, il est possible de définir celle des carbones modifiés, provenant de la modification du graphite par action mécanique, chimique ou par dopage.

Modification structurale.

Simon et al. [31] ont utilisé comme électrode un graphite hexagonal ayant subi un broyage, conduisant à la formation, jusqu'à un taux de 40 %, de graphite rhomboédrique. Lorsque le taux de phase rhomboédrique est supérieur à 30 %, le phénomène d'exfoliation au cours de la première décharge disparaît, ce qui engendre une diminution de la capacité irréversible.

Un autre type de modification structurale est le dopage par des hétéroatomes (B, P, N) [32]. Le plus intéressant est le dopage au bore qui conduit à une augmentation de 20 % de la capacité réversible par rapport au graphite, avec cependant une augmentation d'environ 40 mV du potentiel électrochimique d'intercalation par rapport au composé non dopé [33].

Les modifications peuvent aussi être localisées au niveau de la surface.

Traitement de surface du graphite.

L'oxydation conduit à la formation à la surface du graphite de nanocanaux. Peled et al. [34] indiquent que par oxydation ménagée sous air à 600 °C, les nanocanaux formés sont de taille suffisamment petite pour empêcher la co-intercalation du lithium avec des molécules de solvant, supprimant par la-même la perte de capacité liée à l'exfoliation. Ces nanocanaux constituent en outre des sites de stockage réversible du lithium, entraînant une augmentation de la capacité de 10 à 30 %. De leur côté Ein Eli et Koch [35] ont, par oxydation chimique, augmenté la capacité de 370 à 430 mAh/g, avec de plus réduction de la capacité irréversible de première décharge. Une autre façon de créer des nanopores consiste à chauffer sous vide à environ 1000 °C [36]. Cette méthode permet d'éliminer l'oxygène de surface.

La surface du graphite peut être modifiée en y déposant un métal (Cu, Pd,…), du coke de carbone ou du Polyoxyde d'Ethylène (POE). Liu et al. [37] ont montré une augmentation sensible de la capacité réversible ainsi qu'une diminution de la capacité irréversible en effectuant un dépôt de cuivre sur le graphite. Ce dépôt permet d'éviter la réaction du lithium avec les groupements de surface (-OH, =O). Yoon et al. [38] ont utilisé une méthode dite de "coke coating". Le graphite recouvert de coke voit sa surface spécifique réduite car tous les pores inférieurs à 10 nm disparaissent, recouverts de coke. Le greffage de POE permet également de réduire cette surface spécifique, le gain sur la capacité réversible est d'environ 10 mAh/g au cours du $4^{ème}$ cycle.

Le graphite peut aussi être modifié en surface par légère fluoration. La fluoration par l'intermédiaire de fluor élémentaire conduit à des composés contenant une faible quantité de fluor (0,5 à 3,7 en pourcentage atomique) [39] et dotés d'un désordre local de surface. La capacité augmente jusqu'à 400 mAh/g pour un échantillon fluoré pendant 2 minutes à 390 °C. La fluoration par plasma conduit à des composés contenant encore moins de fluor et un désordre plus faible en surface [40]. Les résultats montrent, si la fluoration n'est pas trop importante, une augmentation de la capacité réversible. Dans le cas contraire, la fluoration prolongée provoque la disparition du désordre et la capacité redevient identique à celle du graphite. L'augmentation de la capacité est, dans ce cas, attribuée à la formation de nanopores à la surface du graphite.

Matsuo et Sugie [41] ont utilisé comme précurseur l'oxyde de graphite. Sa pyrolyse sous hydrogène entre 900 et 1000 °C conduit à des échantillons dont la distance interplanaire est analogue à celle du graphite. Ces modifications entraînent l'apparition de défauts dans la structure qui se traduisent par une augmentation de la capacité jusqu'à 390 mAh/g.

4. Synthèse et caractérisation des composés CF_x réduits.

Comme nous l'avons mentionné dans les paragraphes précédents, la modification du graphite peut conduire à la création de désordre et, par conséquent, engendrer l'augmentation de la capacité réversible et la modification des profils de potentiel.

Compte tenu de ces résultats, nous avons envisagé de préparer des carbones désordonnés par réduction de fluorures de graphite. La technique en deux étapes, fluoration puis réduction, semble à priori être un processus intéressant d'obtention de matériaux carbonés aptes à insérer du lithium. Deux types de fluorures de graphite ont été utilisés comme précurseurs: un CF_x dit haute température de composition CF et un CF_x préparé à température ambiante. Sato et al [42] ont déjà montré, dans ce dernier cas, que la pyrolyse à 500 °C conduit à un composé analogue aux carbones désordonnés.

4.1 Synthèse des fluorures de graphite.

4.1.1 Synthèse des CF_x haute température (CFHT).

Le mode opératoire est décrit chapitre 1. Un gramme de graphite, après balayage puis chauffage modéré sous azote, est traité sous fluor jusqu'à 610 °C pendant 8 heures.

4.1.2 Synthèse des CF_x basse température (CFBT).

La synthèse, décrite chapitre 1, est réalisée en utilisant du graphite UF4 (Carbone Lorraine). En jouant sur divers paramètres, comme la durée de l'exposition du graphite aux réactifs (F_2, HF et IF_5), on peut facilement obtenir des taux de fluoration différents.

4.2 Caractérisation des composés CF_x.

Les composés obtenus sont blancs pour le CFHT et de gris clair à gris foncé pour les CFBT suivant le taux de fluoration. Les compositions chimiques des composés synthétisés, déterminées par prise de masse, sont rassemblées dans le tableau 1.

Tableau 1: *Composition des composés étudiés. (*) Le composé CFBT2T a subi un retraitement thermique sous fluor (2 heures à 150 °C).*

Produit		Composition	I_c (nm)
CFHT	CFHT	CF_1	0,600
CFBT	CFBT1	$CF_{0,86}$	0,591
	CFBT2	$CF_{0,9}$	0,605
	CFBT2T (*)	$CF_{0,9}$	0,623

Les diffractogrammes des fluorures de graphite obtenus sont représentés figures 6 et 7. Il a été communément admis que la fluoration à haute température conduit à un composé $(CF)_n$, dans lequel la liaison C-F est covalente et possédant une structure basée sur une succession AA (non décalée) de couches, constituées d'une association de cycles de type cyclohexane en conformation "chaise" [10, 43]. Des résultats plus récents [44] permettent de trancher en faveur d'une alternance AA' de symétrie $P\bar{6}m2$, dans laquelle A' représente la conformation chaise miroir par rapport à A, doublant ainsi le paramètre de maille suivant $\vec{c}$ par rapport au modèle antérieur (P3m1). Le diffractogramme de l'échantillon CFHT peut être indexé à partir des données les plus récentes.

Conformément aux résultats établis dans la littérature [12, 45, 46] dans le cas des CFBT, les positions relatives des raies permettent de mettre en évidence un système hexagonal dans lequel les distances interréticulaires des plans (110) et (100) restent inchangées par rapport au graphite. Ces dernières reflétant directement la longueur de la liaison C-C ($d_{110} = L_{c\text{-}c} \cdot \sqrt{3}/2$, $d_{100} = L_{c\text{-}c} \cdot 3/2$), non modifiée dans ce cas, permettent de conclure à la préservation de la planéité des feuillets graphitiques et au caractère ionique de la liaison C-F qui doit en découler.

Le décalage des bandes d'absorption dans l'Infra-Rouge (figure 8), relatives aux liaisons C-F, prouve la différence entre la nature de celles-ci dans les matériaux fluorés à haute température (1220 cm^{-1}) et à basse température (1120 cm^{-1}). Leurs caractéristiques respectives ont été explicitées ci-dessus ainsi qu'aux paragraphes 3.1.2 et 3.2.1. Dans le cas des CFBT, les bandes caractéristiques de IF_5 catalytique sont également présentes sur le spectre.

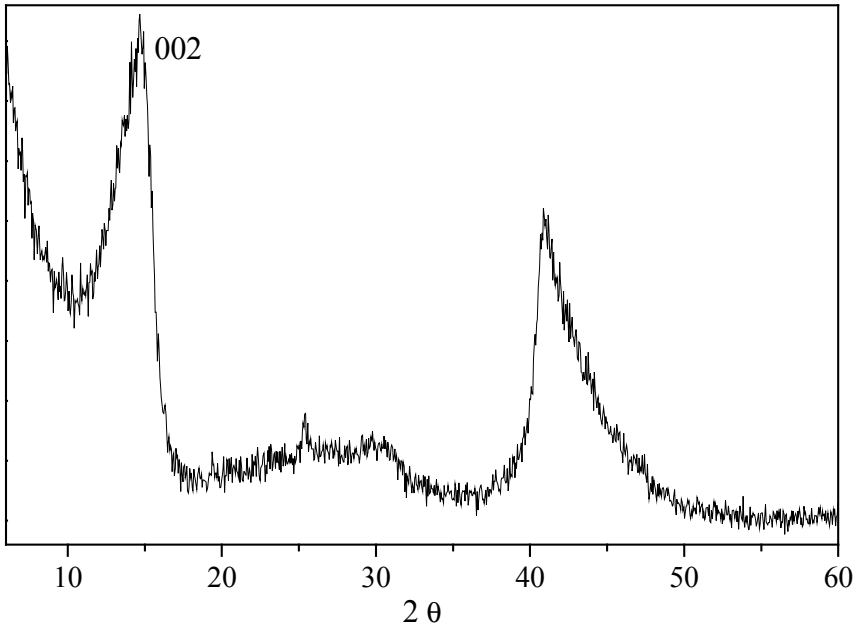


Figure 6: *Diffractogramme du composé CFHT (Ic=0,600 nm). Le pic asymétrique dans la région 40-50 ° représente la contribution des réflexions 101, 102, 103 et 006.*

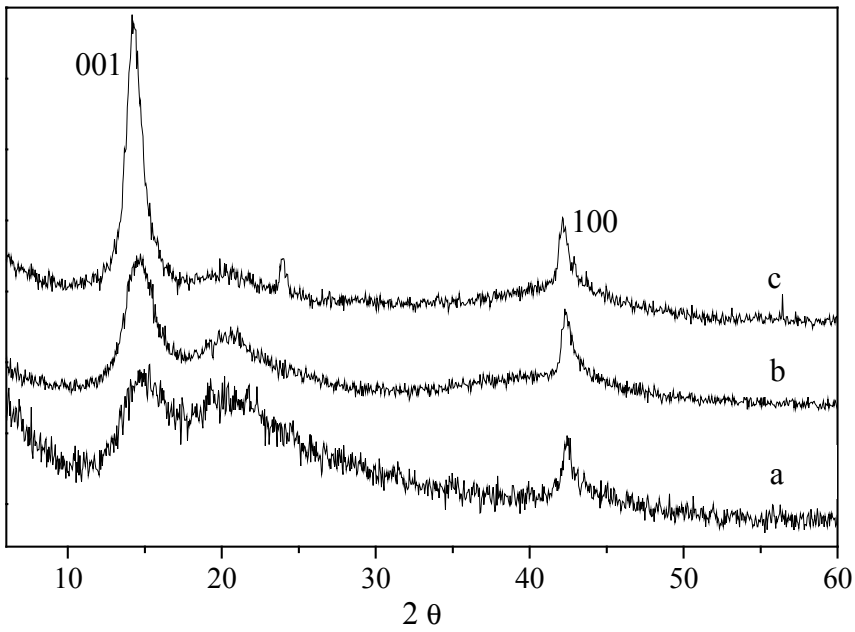


Figure 7: *Diffractogrammes des composés CFBT*

a) CFBT1 b) CFBT2 c) CFBT2T.

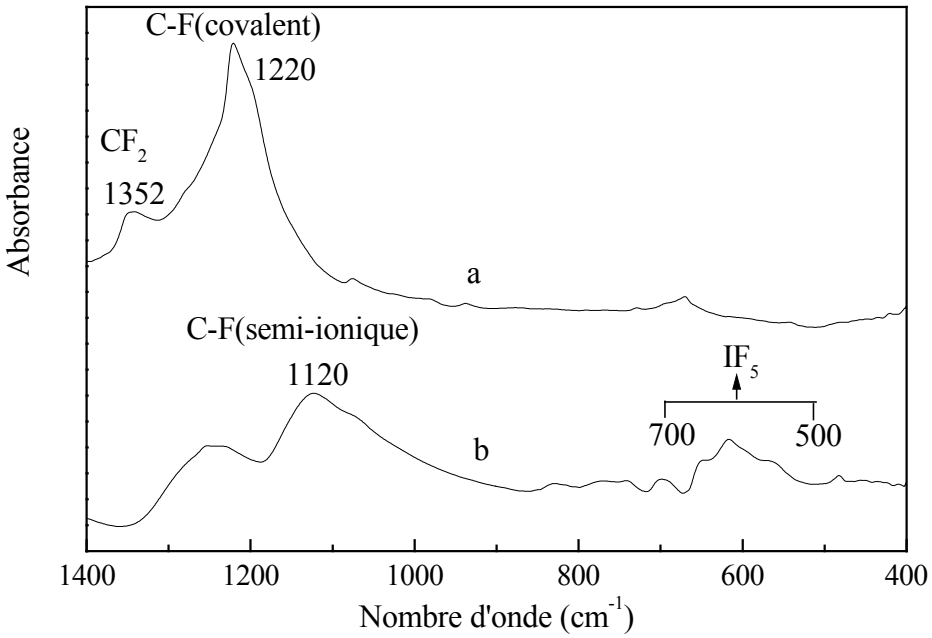


Figure 8: *Spectres IR*

a) Composé CFHT b) Composés CFBT.

4.3 Réduction des composés CF_x.

4.3.1 Synthèse des composés réduits.

Les différents fluorures de graphite utilisés ont été réduits de trois façons différentes:

- Réduction chimique
- Réduction thermique
- Réduction électrochimique

4.3.1.1 Réduction chimique.

La réaction de décomposition des fluorures de graphite par la potasse s'écrit:

$$CF_x + x\ OH^- \longrightarrow C + x\ F^- + \frac{x}{2} H_2O + \frac{x}{4} O_2$$

Environ 1 g de CF_x est placé dans un bécher en téflon contenant une solution concentrée de KOH (3-4 M). La solution est vigoureusement agitée et maintenue à une température d'environ 40 °C. Après une semaine d'agitation, le résidu est filtré puis lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition complète de la basicité. Après un lavage à l'alcool, le produit final est déshydraté sous vide à 200 °C, pendant 2 heures. Les composés CF_x réduits par KOH seront appelés CF-KOH, par exemple CFHT-KOH pour CFHT réduit.

4.3.1.2 Réduction thermique (par dismutation du CF_x).

La réaction de décomposition est différente selon le fluorure de graphite:

$4\ CF \longrightarrow 3\ C + CF_4$ (ou $\frac{8}{3}\ C + \frac{2}{3}\ C_2F_6$, ou $\frac{5}{2}\ C + \frac{1}{2}\ C_3F_8$,...), pour le fluorure préparé à haute température.

$CF_x \longrightarrow C + \frac{x}{2}\ F_2$, pour les fluorures préparés à basse température.

Les fluorures de graphite sont pyrolysés sous azote à une température appartenant à la gamme 550-610 °C. La température est augmentée progressivement, à partir de la température ambiante, par pas d'une dizaine de degrés toutes les 20 minutes. Une fois la température finale atteinte, le composé est maintenu à cette température pendant au moins 2 heures. Une montée trop rapide de la température entraînerait l'exfoliation totale des plans de graphène.

Les températures optimales de pyrolyse ont été déterminées par l'intermédiaire d'une ATG préalable, réalisée sous argon. Elles correspondent à la température de fin de décomposition du CF_x. Les pertes de masse enregistrées au-delà de la défluoration du graphite sont imputables à un probable défaut d'étanchéité à l'air de la thermobalance, entraînant la combustion du carbone.

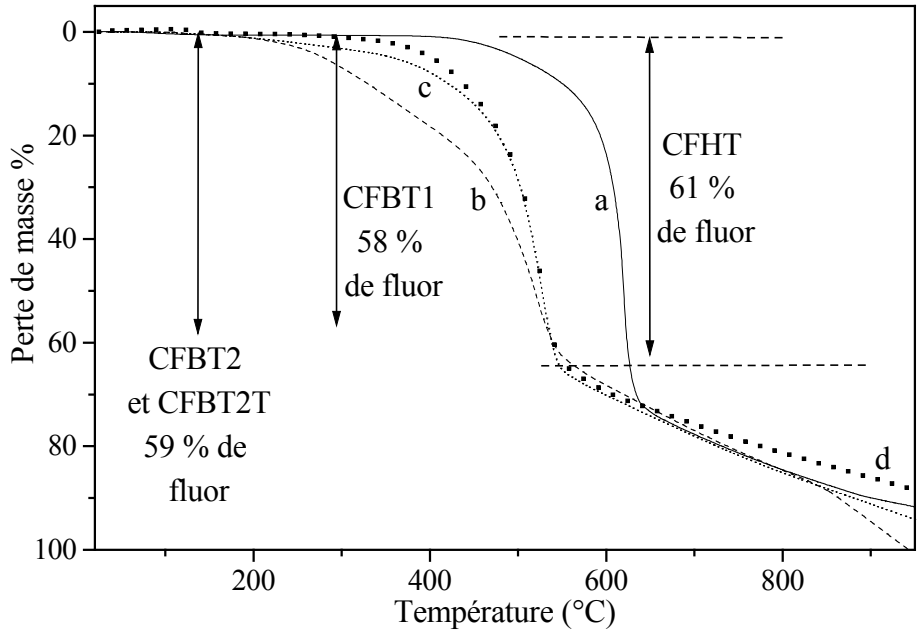


Figure 9: *ATG des composés CFHT (a), CFBT1 (b), CFBT2 (c) et CFBT2T (d) réalisée sous atmosphère d'argon, avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min.*

Comme précédemment, les composés réduits par pyrolyse seront notés CF-600, par exemple, si la température de pyrolyse est 600 °C.

Tableau 2: *Température de pyrolyse des CF_x sous azote.*

Produit		Température finale de pyrolyse (°C)
CF HT	CFHT	610
CF BT	CFBT1	550
	CFBT2	600
	CFBT2T	570

4.3.1.3 Réduction électrochimique.

Les fluorures de graphite peuvent être réduits électrochimiquement via leur utilisation préalable dans une pile au lithium. Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés de stockage du lithium du résidu carboné résultant de la décharge d'une telle pile.

La cellule électrochimique est réalisée en utilisant les différents fluorures de graphite comme constituants du composite servant d'électrode. La cellule est déchargée jusqu'au potentiel de 0 V, étape de réduction du précurseur, puis mise à cycler entre 0 et 3 V.

4.3.2 Caractérisation des carbones désordonnés élaborés.

Les figures 10 et 11 montrent les diffractogrammes des échantillons après réduction chimique et thermique. La structure originelle des CF_x disparaît, comme en témoigne l'apparition de deux raies larges, caractéristiques d'une structure carbonée désordonnée. Par analogie avec les composés graphités, celles-ci sont respectivement indexées comme étant les raies 002 et 100 du graphite pour $2\theta \approx 24\text{-}26°$ et 40-45 °. Les valeurs de la distance interplanaire, égale à 0,335 nm dans le cas du graphite, varient entre 0,339 et 0,368 nm dans le cas des composés réduits. Les carbones issus d'une réduction électrochimique des précurseurs fluorés n'ont pas été examinés en diffraction, en raison de la difficulté à les extraire proprement de la pâte composite.

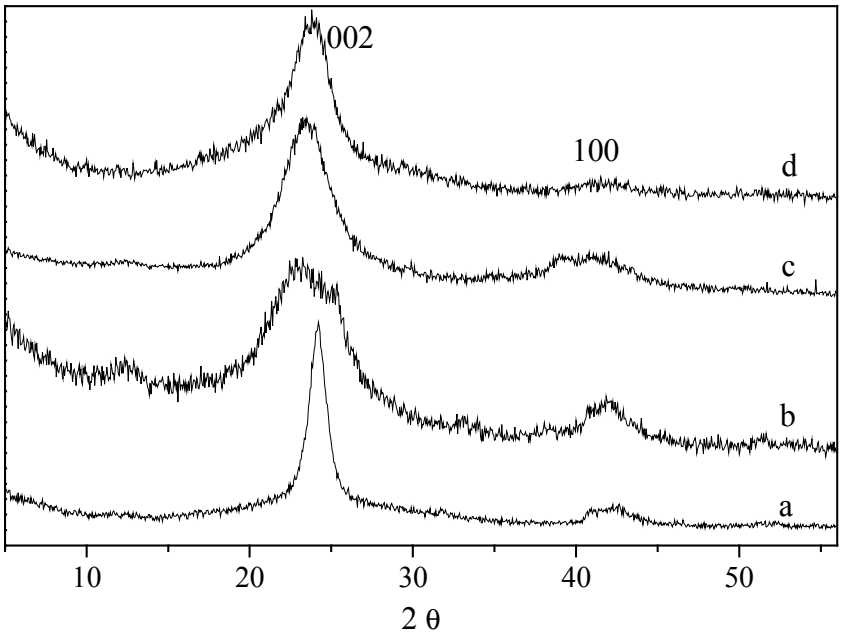


Figure 10: *Diffractogrammes de:*

a) CFBT1-KOH b) CFBT1-550 c) CFHT-KOH d) CFHT-610.

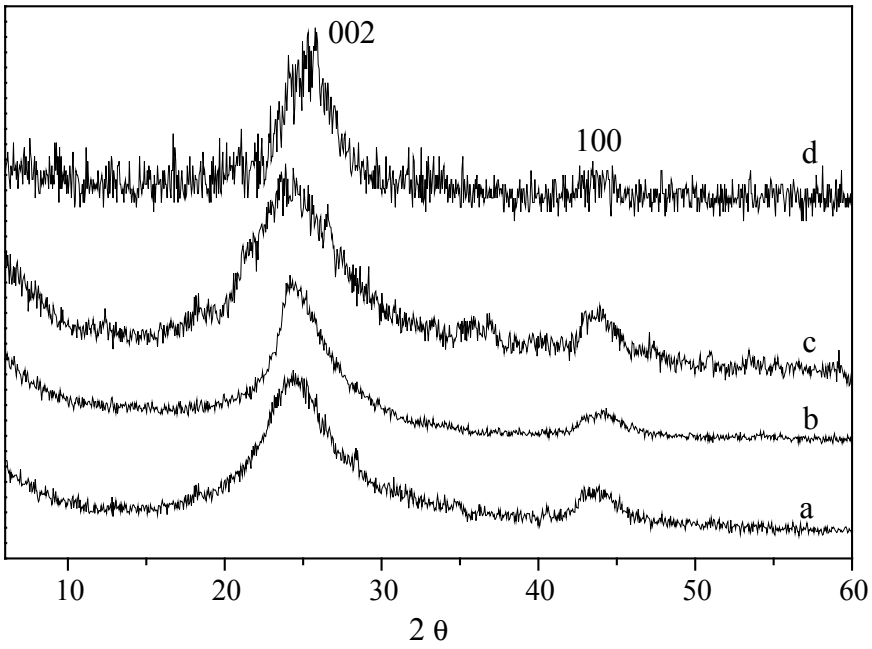


Figure 11: *Diffractogrammes de:*

a) CFBT2-KOH b) CFBT2-600 c) CFBT2T-KOH d) CFBT2T-570.

Le diffractogramme permet également de déterminer la longueur de cohérence, L_c, définissant la taille apparente des grains qui diffractent pour une valeur de θ donnée, calculée par la formule de Scherrer:

$$L_c = \frac{0.9*\lambda}{\Delta 2\theta * \cos\theta}$$

- λ = 0,1542 nm (CuK_α: longueur d'onde du rayonnement X incident)
- $\Delta 2\theta$ (radians) largeur à mi hauteur des pics de diffraction

La longueur de cohérence permet d'évaluer le nombre moyen de feuillets de graphène correspondants, en divisant cette longueur par d_{002}.

Les valeurs des distances interplanaires et la longueur de cohérence le long de l'axe $\vec{c}$ sont recensées dans le tableau 3. Une première catégorie regroupe les matériaux présentant une valeur de d_{002} proche de celle des carbones graphitables (0,344 nm), avec toutefois une longueur de cohérence plus faible. Une seconde regroupe ceux dont la valeur de d_{002} est beaucoup plus grande (environ 0,365 nm) et homogène pour tous les composés.

Tableau 3: *Distance interplanaire, longueur de cohérence et nombre de feuillets.*

Produit	d_{002} (nm)	L_c (nm)	Nombre de feuillets moyen
CFHT-KOH	0,351	2,5	7
CFHT-610	0,345	2,6	8
CFBT1-KOH	0,339	6,1	18
CFBT1-550	0,355	1,5	4
CFBT2 KOH	0,364	1,6	4
CFBT2-600	0,363	2,2	6
CFBT2T-KOH	0,368	1,2	3
CFBT2T-570	0,353	1,4	4

4.3.3 Discussion.

La défluoration par les diverses méthodes employées conduit à l'obtention de réseaux graphitiques désordonnés. En effet, le traitement de réduction consistant à faire sortir le fluor des plans graphitiques peut être apparenté à une exfoliation douce, caractérisée par un écartement des plans d'autant plus important que la quantité de fluor à éliminer est grande. Une graphitation de ces échantillons conduirait à des composés proche du graphite. En effet, en chauffant le composé CFBT2-KOH à seulement 800 °C sous argon, sa valeur de d_{002} passe de 0,363 à 0,337 nm et sa longueur de cohérence de 4,4 à 46,6 nm.

Il n'apparaît cependant pas possible d'établir une corrélation tangible entre les paramètres caractérisant l'état initial des précurseurs fluorés et l'état final des matériaux défluorés.

5. Intercalation par voie électrochimique d'ions lithium dans les carbones désordonnés.

L'étude bibliographique montre que les carbones désordonnés obtenus par traitement mécanique ou chimique du graphite possèdent des propriétés tout à fait remarquables, quant à leur utilisation dans des accumulateurs à ions lithium. Dans ce chapitre, nous allons étudier l'intercalation du lithium dans les matériaux graphitiques désordonnés que nous avons préparés. L'étude est réalisée en milieu électrolyte liquide, par cycles de charges-décharges galvanostatiques.

La cathode est constituée d'un mélange du matériau carboné (83 %), d'un liant PVDF (10 %) et de noir de carbone (7 %). Le composite est utilisé sous la forme d'un dépôt effectué sur un disque (carbone vitreux ou acier). Les tests ont été réalisés à température ambiante et consistent en des cycles de charge-décharge galvanostatiques.

5.1 Carbones issus d'une réduction chimique et thermique.

a) Réduction chimique.

La figure 12 illustre le premier cycle électrochimique enregistré, dans le cas de l'utilisation en qualité de matrice d'accueil des composés CFBT1, CFBT2, CFBT2T et CFHT défluorés par traitement avec de la potasse concentrée.

L'allure des cycles électrochimiques, relatifs aux trois produits issus de la déshalogénation d'un fluorure de graphite préparé à température ambiante, est similaire. Elle est constituée d'un palier centré sur environ 1 V, suivi d'une lente descente du potentiel jusqu'à 0 V. Les capacités en première réduction sont également comparables (environ 1200 mAh/g). Le composé CFHT-KOH ne présente pas de plateau à 1 V et la capacité totale est alors de 850 mAh/g. Le plateau centré sur 1 V est attribué à la formation de la couche de passivation [19-21] par réduction des molécules de solvant à la surface du carbone, comme précédemment détaillé au paragraphe 3.3.1.2. La réduction irréversible de groupes fonctionnels oxygénés (-OH, -COOH, -CO,...), apparaissant en surface ou en bordure lors du traitement réalisé par la potasse, peut également représenter une part plus faible de la capacité irréversible. Seules la partie de la courbe aux plus bas potentiels ainsi que la capacité réversible en réoxydation sont liées à l'incorporation initiale de lithium dans le réseau carboné.

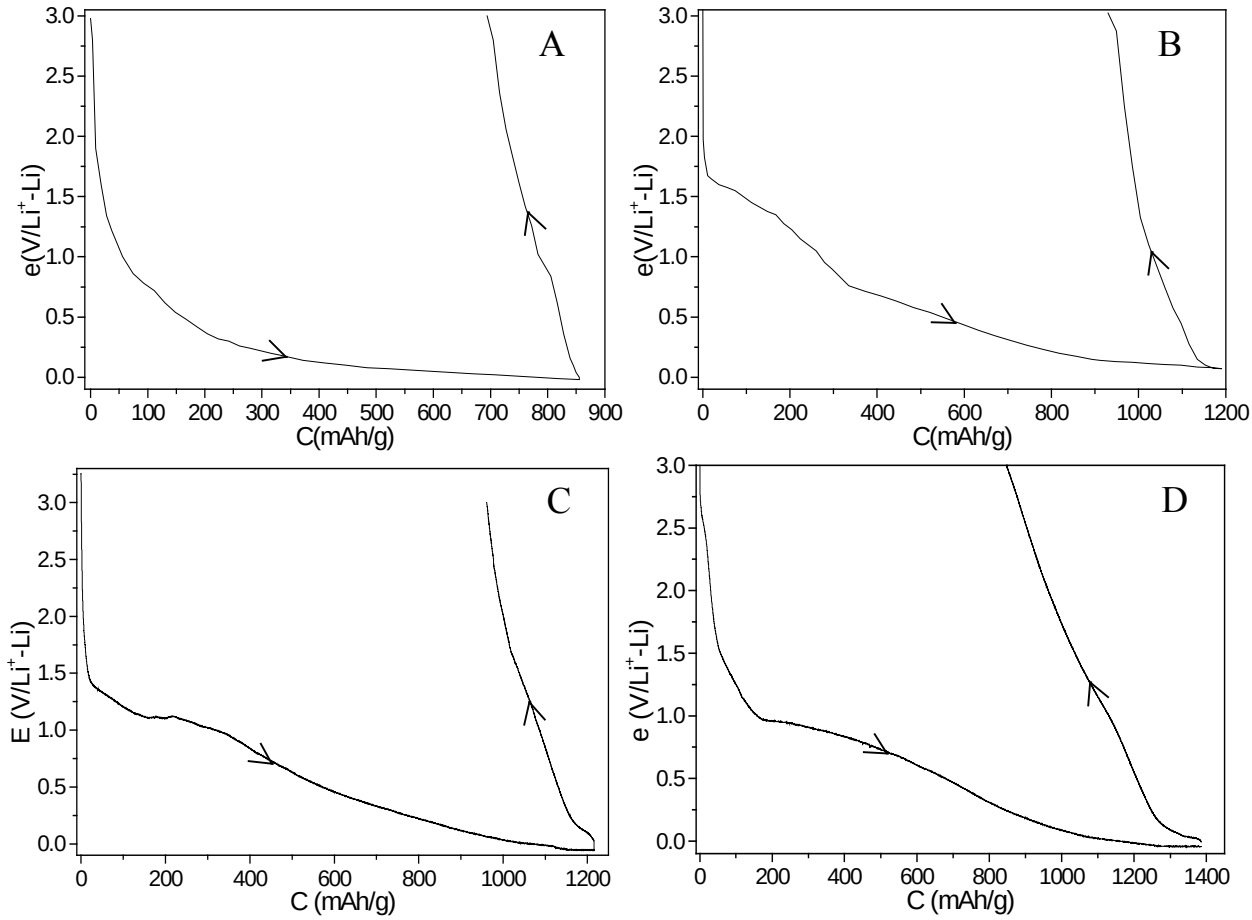


Figure 12*: Courbes galvanostatiques du premier cycle de charge-décharge dans l'électrolyte CE-CP/$LiClO_4$ pour les composés réduits par la potasse. CFHT-KOH (A), CFBT1-KOH (B), CFBT2-KOH (C) et CFBT2T-KOH (D). Densité de courant 10 mA/g.*

La figure suivante représente les courbes du second cycle de charge-décharge des composés fluorés réduits par la potasse. Après le premier cycle, toute capacité irréversible rémanente est attribuable à la fin de la formation de la couche de passivation. On distingue essentiellement, lors de la seconde réduction, un plateau à bas potentiel (< 0,2 V), plus ou moins long suivant les composés et vraisemblablement inhérent, selon les interprétations classiques [28, 30, 47-50], soit à des réactions réversibles d'intercalation dans l'espace interfoliaire des USB, soit à des réactions réversibles d'adsorption du lithium dans la porosité créée par l'opération de défluoration. La réoxydation ne permet pas d'évaluer l'importance respective de chacune de ces deux dernières contributions. En effet, à l'adsorption réversible correspond un phénomène de désorption, se traduisant par une quasi-absence d'hystérèse [47-50], analogue à la très faible polarisation qui caractérise la désintercalation proprement dite et qui s'effectue sur une gamme de potentiels à peine supérieure [28, 48]. Toutefois, adsorption dans des cavités microporeuses et intercalation entre les plans graphitiques ne contribuent pas en totalité à la

capacité réversible totale et conséquemment à l'absence apparente de tels modes d'accommodation du lithium dans le cas du précurseur préparé à haute température (voir courbes), un mécanisme supplémentaire de fixation du lithium doit être envisagé. La surtension marquée qui lui correspond en réoxydation incite à envisager une capacité généralement attribuée à la fixation de lithium en périphérie des plans graphitiques par établissement d'une liaison chimique, éventuellement par l'intermédiaire d'hétéroatomes (hydrogène) saturant les liaisons pendantes en bordure de feuillets [30, 48, 51]. En effet, la dissociation d'une telle liaison Li-X nécessite lors de la réoxydation un apport d'énergie libre supplémentaire qui se traduit sur les courbes électrochimiques par un potentiel de désinsertion supérieur. Le matériau CFBT1-KOH, composé possédant la plus grande longueur de cohérence, semble, lors du second cycle, posséder une allure de type désinsertion par plateaux, caractéristique de composé hautement graphité. Dans le cas présent ces plateaux

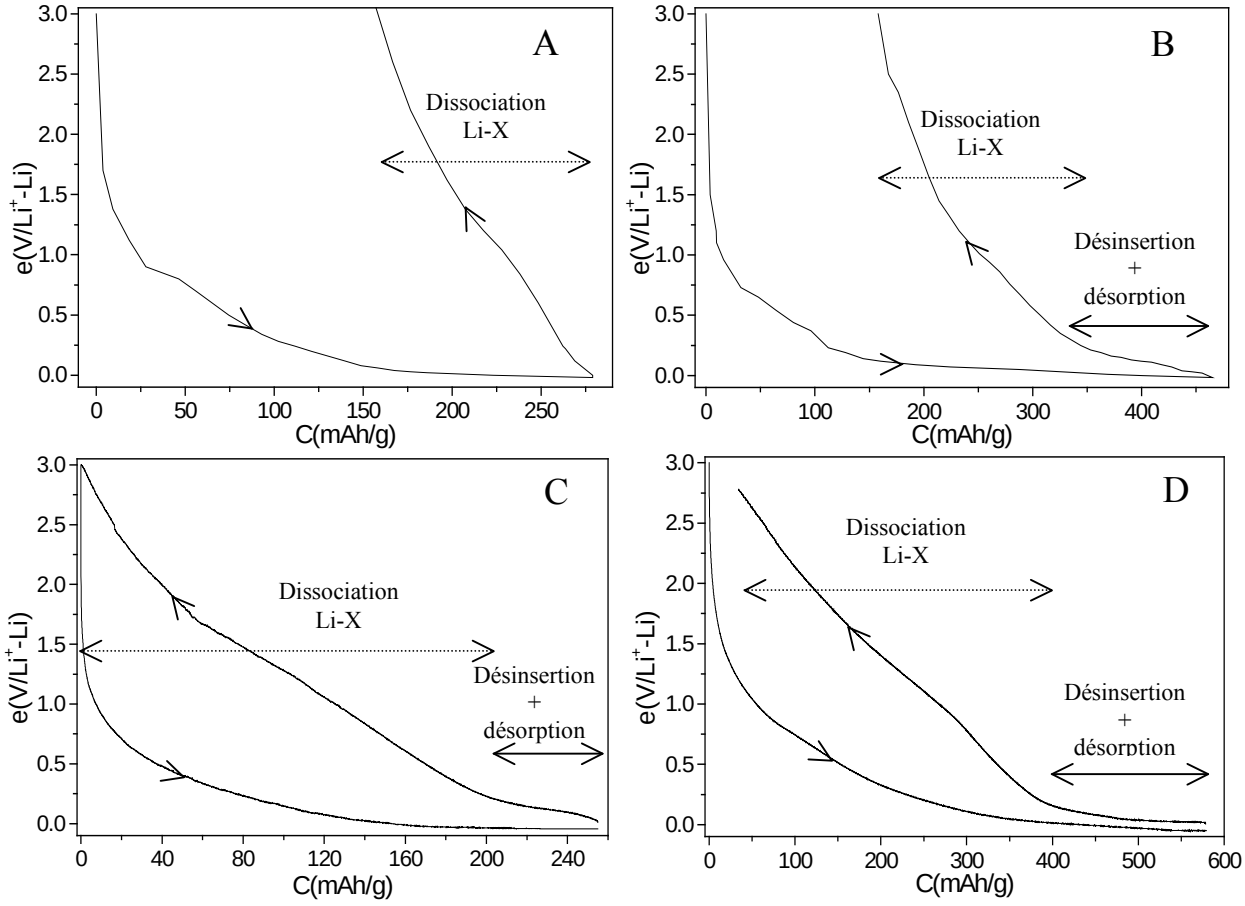


Figure 13: *Courbes galvanostatiques du second cycle de charge-décharge dans l'électrolyte CE-CP/$LiClO_4$ pour les composés réduits par la potasse. CFHT-KOH (A), CFBT1-KOH (B), CFBT2-KOH (C) et CFBT2T-KOH (D). Densité de courant de 10 mA/g.*

existent uniquement sur ce cycle, ce qui semble indiquer que ce phénomène est lié aux erreurs expérimentales dus à l'acquisition des données.

La figure 14 montre l'évolution des capacité irréversible et réversible en fonction du nombre de cycles. L'achèvement de la formation de la couche de passivation nécessite dans tous les cas au moins quatre cycles successifs. Les fluctuations d'amplitude modérée de la capacité réversible sont imputables à des blocages cinétiques lors des processus de "relaxe" du lithium au sein d'un milieu désorganisé.

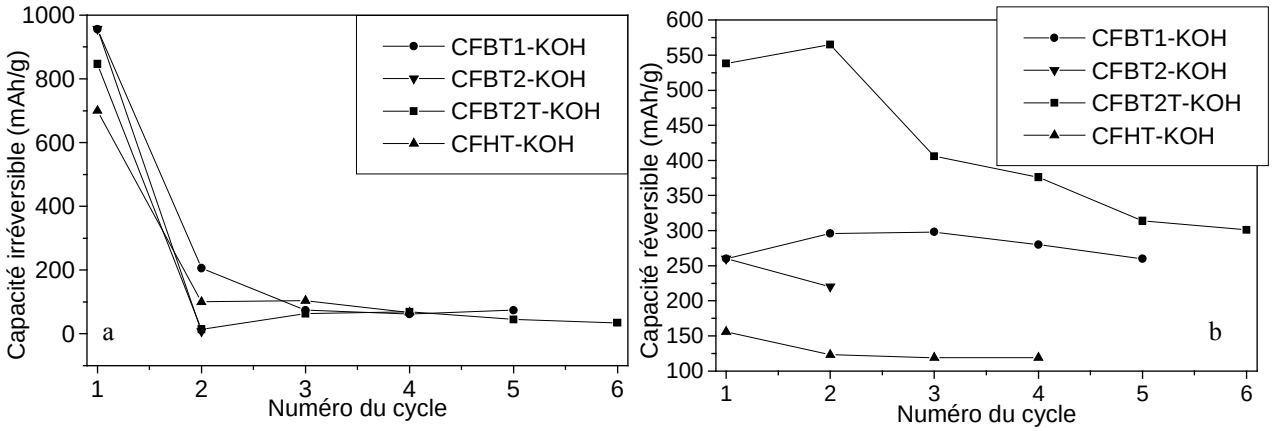


Figure 14: *Evolution des capacités irréversible (a) et réversible (b) en fonction du nombre de cycles pour les composés réduits par la potasse.*

b) Réduction thermique.

La figure 15 illustre le premier cycle électrochimique enregistré, dans le cas de l'utilisation en qualité de matrice d'accueil des composés CFBT1, CFBT2, CFBT2T et CFHT défluorés par pyrolyse sous azote.

Des caractéristiques sensiblement identiques émanent de la première décharge dans chaque cas. La nature des processus électrochimiques successifs, au cours de la décroissance du potentiel, reste inchangée. On note toutefois la formation de la couche de passivation à un potentiel supérieur à celui habituellement rencontré pour les matériaux carbonés [19-21].

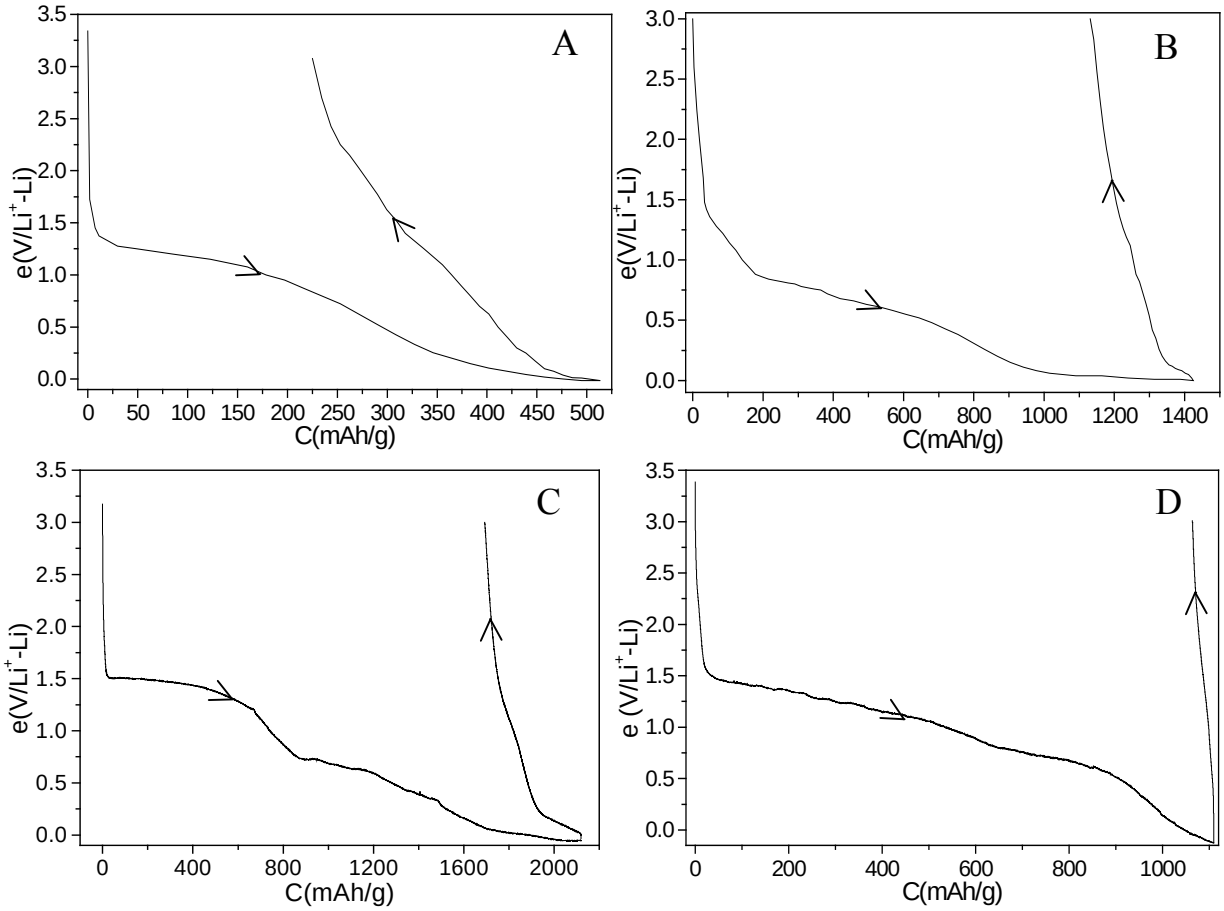


Figure 15: *Courbes galvanostatiques du premier cycle de charge-décharge dans l'électrolyte CE-CP/$LiClO_4$ pour les composés réduits par pyrolyse sous azote. CFHT-610 (A), CFBT1-550 (B), CFBT2-600 (C) et CFBT2T-570 (D). Densité de courant 10 mA/g.*

La figure 16 représente les seconds cycles de charge-décharge relatifs aux composés CF_x pyrolysés. Une analyse semblable à la précédente peut être conduite. Dans le cas présent, le précurseur préparé à basse température et ayant subi un traitement thermique ultérieur ne fait pas apparaître de caractéristiques électrochimiques liées à l'intervention, de la porosité du milieu ou à l'intercalation entre les plans.

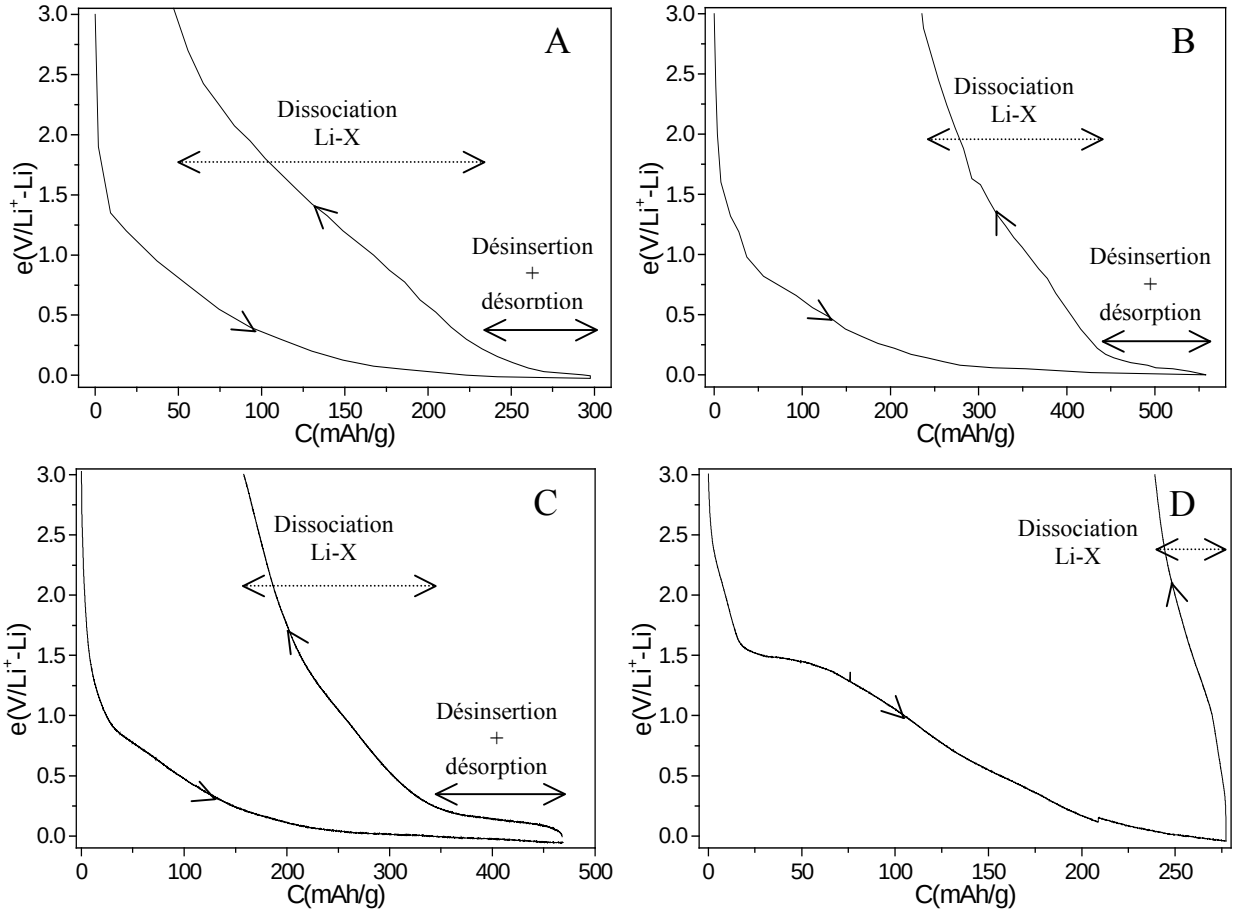


Figure 16: *Courbes galvanostatiques du second cycle de charge-décharge dans l'électrolyte CE-CP/$LiClO_4$ pour les composés réduits par pyrolyse sous azote. CFHT-610 (A), CFBT1-550 (B), CFBT2-600 (C) et CFBT2T-570 (D). Densité de courant 10 mA/g.*

La figure 17 montre l'évolution des capacité irréversible et réversible en fonction du nombre de cycles. Comme précédemment, la formation d'une couche de passivation couvrante n'est effective qu'au bout de plusieurs cycles et des variations temporelles de la capacité d'accommodation du lithium sont constatées.

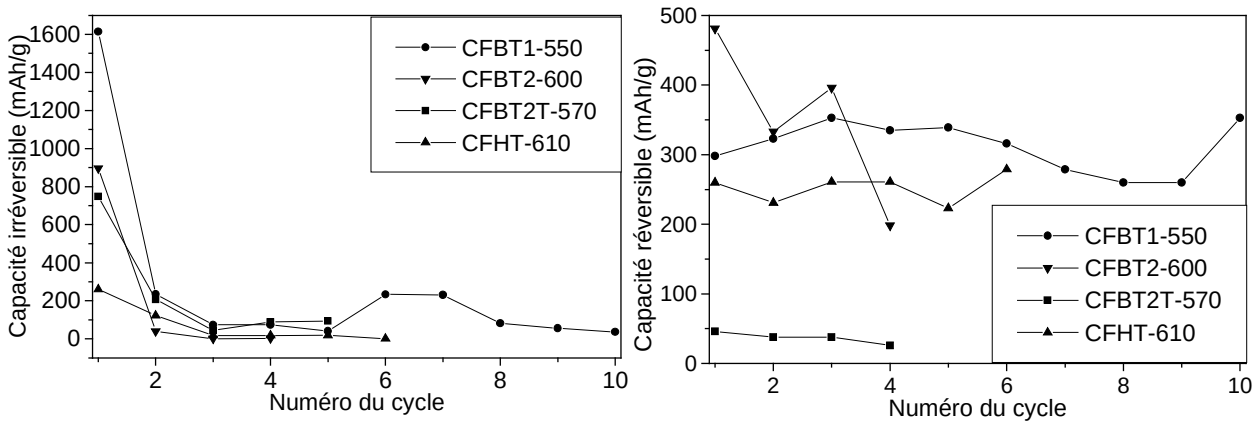


Figure 17: *Evolution des capacités irréversible (a) et réversible (b) en fonction du nombre de cycles pour les composés pyrolysés.*

c) Récapitulatif.

Le tableau 4 regroupe les principaux paramètres relatifs aux huit composés étudiés.

Tableau 4: *Capacité réversible moyenne (totale et à E < 0,5 V) de chaque matériau carboné et hystérèse à bas potentiel.* Capacité non stable.*

Composé	Capacité réversible moyenne (mAh/g)	Fluctuation maximale autour de la moyenne (mAh/g)	Capacité réversible moyenne (mAh/g) à E < 0,5 V	Hystérèse en réoxydation à E < 0,2 V
CFBT1-KOH	280	20	145	non
CFBT1-550	310	50	155	non
CFHT-KOH	130	10	30	oui
CFHT-610	250	30	100	non
CFBT2-KOH	240	20	80	non
CFBT2-600	350	155 *	235	non
CFBT2T-KOH	420	145	145	non
CFBT2T-570	40	15	5	oui

d) Discussion.

L'analyse systématique des résultats recensés dans les tableaux 3 et 4 ne permet pas d'aboutir à une conclusion formelle, quant au rôle joué par une modification de la distance interfoliaire ou par le nombre moyen de feuillets constituant les USB sur les caractéristiques électrochimiques individuelles de chaque matériau.

La raison en incombe peut-être à une inhomogénéité trop prononcée de certains échantillons, alors constitués de domaines de caractéristiques très différentes, auquel cas les paramètres structuraux moyens affectés à chaque phase ne sont pas du tout représentatifs. A titre d'exemple, la coalescence sur les diffractogrammes, de deux raies à 2θ = 24 et 25 °, d'une largeur à mi-hauteur de 2 ° chacune, ne saurait correspondre, en terme de longueur de cohérence et d'espacement des plans, à une analyse sous forme d'une raie unique. Certains diffractogrammes des figures 13 et 14 sembleraient effectivement pouvoir être déconvolués en une somme de contributions d'origines polyphasiques.

5.2 Modes de fixation du lithium.

5.2.1 Adsorption.

Il apparaît clairement, à l'examen du tableau 4, que les valeurs les plus importantes de la capacité réversible sont immanquablement associées à l'absence d'hystérèse à bas potentiel, donc à l'existence supposée, au sein du matériau, d'un réseau de pores aptes à l'accommodation du lithium. Une vérification directe de cette hypothèse peut être effectuée par l'intermédiaire d'une caractérisation de la texture microporeuse du matériau présentant l'une des plus importantes capacités réversibles: CFBT2-600.

L'appareil utilisé au laboratoire est un SORPTOMATIC 1900 de FISONS. L'échantillon est dégazé à 80 °C pendant une nuit. Les isothermes d'adsorption-désorption à 77 K utilisant l'azote comme adsorbat sont représentées figure 18. Le type de courbe observé est caractéristique d'une isotherme de type III de la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [52]. La surface spécifique obtenue par la méthode BET est 25 m^2/g (C_{BET} = 85,518, r = 0,9997786). Le composé possède la distribution de taille de pores représentée figure 19. La texture s'avère essentiellement de nature macroporeuse.

Ø Pores < 2 nm (microporosité)	2 %
2 nm < Ø Pores < 50 nm (mésoporosité)	19 %
Ø Pores > 50 nm (macroporosité)	79 %

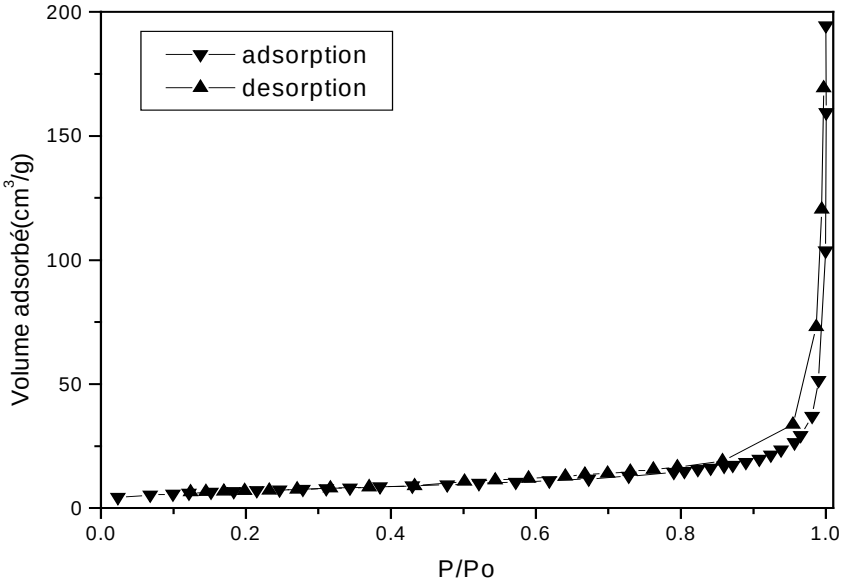


Figure 18: *Isotherme d'adsorption et de désorption de CFBT2-600.*

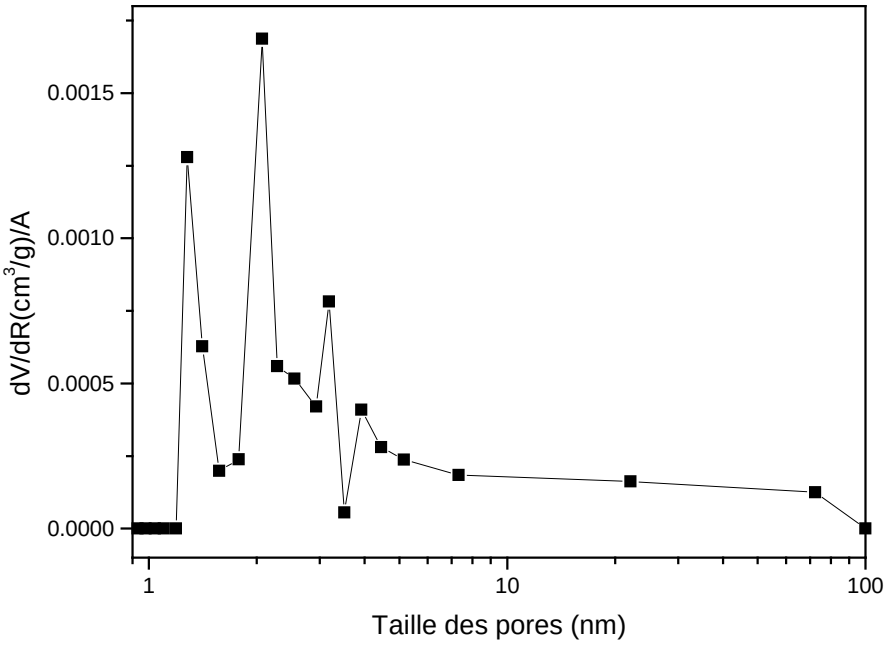


Figure 19: *Distribution de la taille des pores du composé CFBT2-600.*

La présente hypothèse de la création par défluoration, d'un réseau de pores pouvant servir de réservoir au stockage réversible du lithium et accroissant ainsi la capacité réversible s'avère donc plausible, bien qu'une caractérisation systématique de la texture de l'ensemble des échantillons (y compris le graphite de départ) soit impérative pour lever toute ambiguïté. L'accès limité à l'appareillage correspondant ne nous a pas permis jusqu'ici d'effectuer une analyse aussi exhaustive.

Le composé étudié (CFBT2-600) possède une surface spécifique de 25 m^2/g et une capacité irréversible liée à la réduction du solvant à la surface du carbone d'environ 800 mAh/g. Dans le cas d'un graphite dont la surface spécifique est d'environ 15 m^2/g, cette capacité irréversible est seulement d'environ 200 mAh/g. Cette différence peut être attribuée à la réduction irréversible de groupements de surface créés par le processus de réduction.

5.2.2 Intercalation.

Afin de confirmer plus avant la pertinence des schémas d'accommodation proposés sur la base de l'abondante littérature disponible [28, 37, 47-50], une tentative d'observation de l'évolution structurale du matériau CFBT2-600 en cours de réduction a été effectuée. Un échantillon, issu d'un essai stoppé après la fin de la première réduction (0 V), et un second, issu d'un essai stoppé après la fin de la première réoxydation (3 V), ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Le matériau récupéré (sous forme d'un composite) est préalablement lavé dans du carbonate de propylène, séché sous vide, puis placé dans un capillaire autorisant une caractérisation à partir d'une configuration en transmission (Debye-Scherrer). L'ensemble des manipulations est effectué en boite à gants sous atmosphère d'argon.

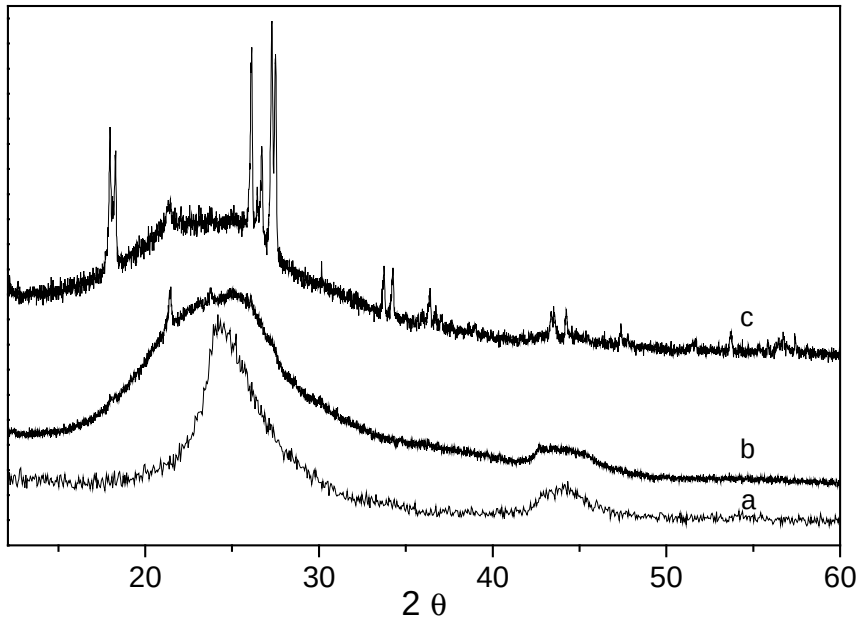


Figure 20: *Diffractogrammes du composé CFBT2-600*

a) Avant réduction électrochimique b) Après la première décharge (0 V)

c) Après la première charge (3 V).

Après la première décharge, la raie 002 est légèrement décalée aux bas angles et subit un élargissement notable. Un tel déplacement témoigne de l'intercalation effective de lithium entre les feuillets des USB, contribuant ainsi à la capacité réversible à bas potentiel. En effet, dans le cas du graphite, le passage au composé LiC_6 se traduit par une expansion non négligeable de la distance interplanaire ($0{,}335 \rightarrow 0{,}370$ nm). Du fait du fort écartement initial des feuillets du matériau hôte (0,363 nm), le même phénomène ne se traduit ici que par une faible augmentation de cette même distance, d'où un décalage moins sensible du pic. L'élargissement conséquent de la raie principale reflète une diminution du nombre de plans de graphène constituant les USB. Cet effet est imputable à la pénétration à l'intérieur du réseau carboné, au cours de la première réduction et avant la formation de la couche de passivation, d'ions lithium solvatés, qui provoque l'exfoliation d'une partie des plans suite à la décomposition électrochimique des molécules de solvant co-insérées (cf 3.3.1.2). Outre les aspects déjà mentionnés plus haut, une partie des pertes faradiques enregistrées en première réduction provient donc également de l'exfoliation partielle des matériaux.

Après un cycle complet de charge-décharge, le diffractogramme conserve une allure similaire à celle observée à l'issue de la première réduction (les raies fines et intenses proviennent de traces de perchlorate de lithium non éliminées lors du lavage). La diffusion du lithium hors du réseau hôte ne semble donc pas induire de désordre supplémentaire.

5.3 Carbones issus d'une réduction électrochimique.

La figure 21 représente le premier cycle galvanostatique réalisé sur les matériaux fluorés non préalablement réduits.

La capacité de première décharge des composés bruts découle de trois étapes successives:

- la réduction électrochimique du fluorure de graphite selon $CF_x + x\ Li \rightarrow C + x\ LiF$, qui engendre une capacité d'environ 600 mAh/g, à un potentiel de décharge voisin de 3 V pour les CF_x préparés à basse température et 2,4 V pour le CF_x préparé à haute température. Cette capacité importante, associée à une puissance élevée, en fait de très bons matériaux d'électrode positive [53-56]. La réduction de faibles quantités de fluorure d'iode peut également intervenir au cours de cette première étape.

- la formation d'une couche de passivation à la surface des grains de carbone, caractérisée par un palier à 1 V et une capacité irréversible associée très importante.

- enfin à bas potentiel, l'insertion réversible du lithium dans le carbone.

Il convient de noter que la formation de la couche de passivation engendre ici la consommation d'une quantité de lithium très nettement supérieure à celle occasionnée par la

formation de cette même couche dans le cas des carbones issus d'une réduction chimique ou thermique. Un tel phénomène révèle en conséquence l'existence d'une grande surface spécifique. Cette dernière résulte de l'intercalation au cours du premier plateau en réduction entre 2,4 et 3 V d'ions lithium solvatés, qui est thermodynamiquement favorable. La décroissance ultérieure du potentiel provoque la décomposition des molécules de solvant et l'exfoliation du matériau carboné. La défluoration électrochimique s'apparente donc à un procédé de réduction relativement brutal, duquel émerge un milieu fortement désorganisé.

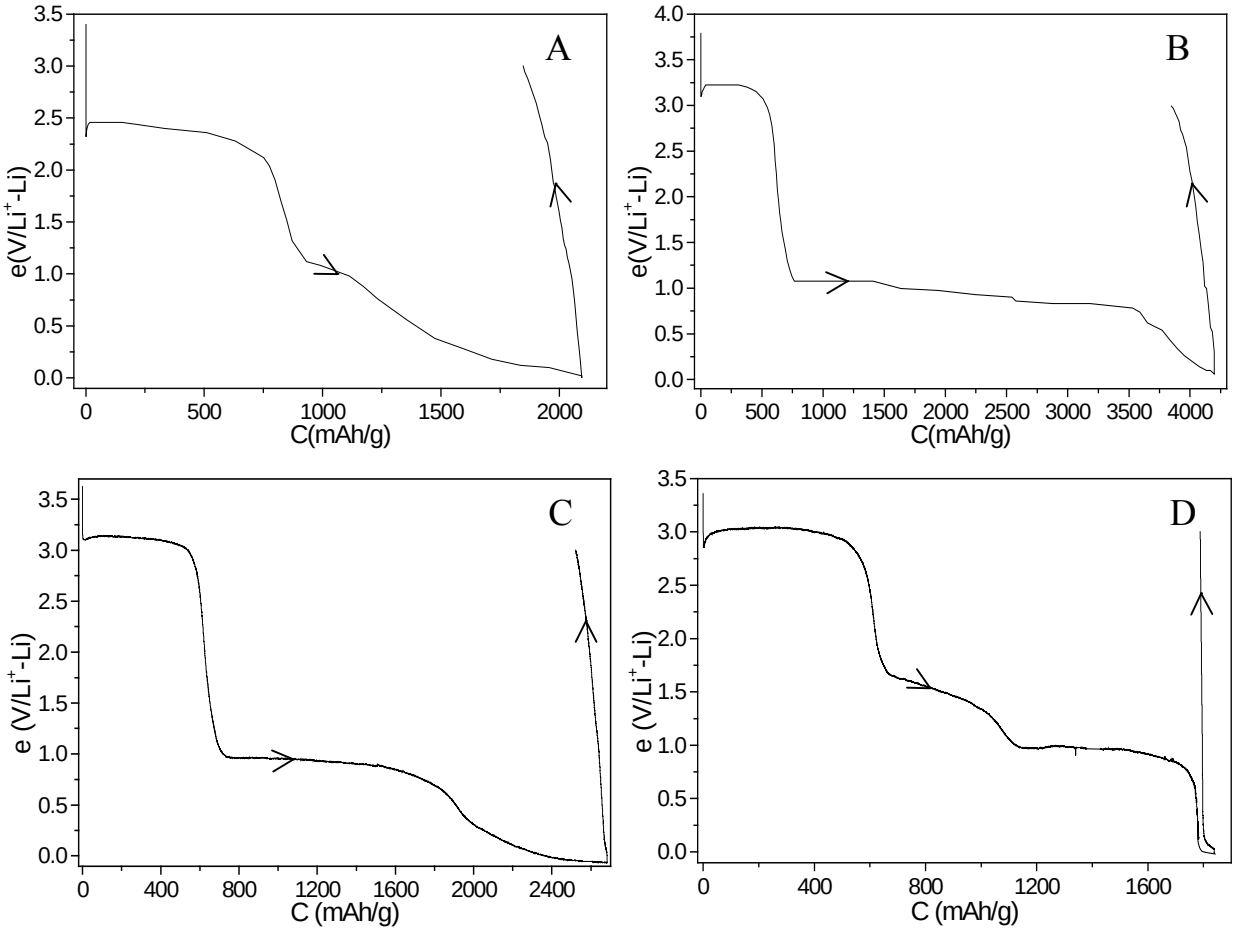


Figure 21: *Courbes galvanostatiques du premier cycle de charge-décharge, dans l'électrolyte CE-CP/$LiClO_4$, pour les composés fluorés initiaux, CFHT (A), CFBT1 (B), CFBT2(C), CFBT2T (D). Densité de courant de 10 mA/g.*

La figure 22 représente les seconds cycles de charge-décharge relatifs aux matériaux carbonés issus d'une réduction électrochimique des fluorures de graphite. La réduction du fluorure de graphite préparé à basse température et ayant subi un retraitement thermique sous fluor annihile toute opportunité de cyclage ultérieur dans ce cas. Pour ce type de composés, le

recouvrement de la capacité réversible ne s'effectue qu'à potentiel élevé. Outre les hypothèses classiques [30, 47-50], l'apparition d'une surtension dans ce cas de figure peut également s'avérer liée à des raisons cinétiques, impliquant une diffusion du lithium rendue difficile par la formation de LiF dispersé dans la matrice carbonée, lors de la première réduction.

La figure 23 regroupe les résultats, en termes de capacités, des cyclages successifs pour les différents composés réduits électrochimiquement.

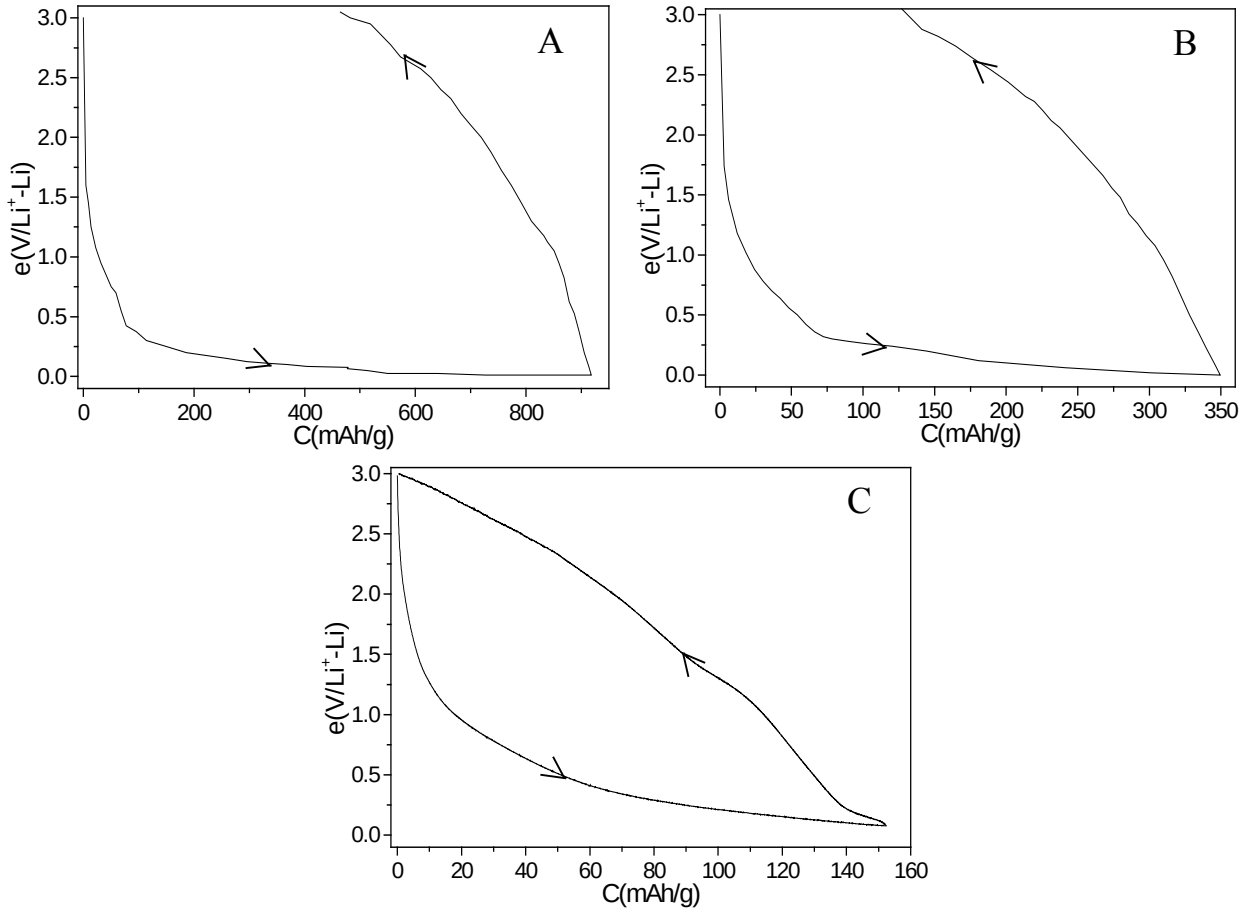


Figure 22: *Courbes galvanostatiques de second cycle de charge-décharge dans l'électrolyte CE-CP/$LiClO_4$ pour les composés fluorés initiaux, CFBT1 (A),CFHT (B) et CFBT2 (C). Densité de courant 10 mA/g.*

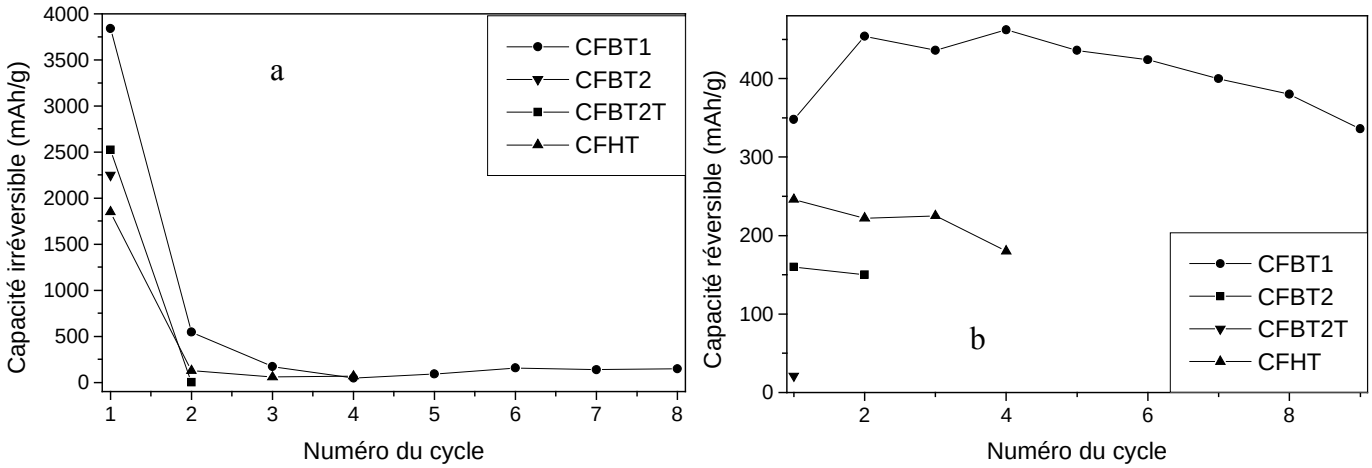


Figure 23: *Evolution des capacités réversible (a) et irréversible (b) en fonction du nombre de cycles pour les composés réduits électrochimiquement.*

6. Conclusion de l'étude.

L'étude bibliographique ayant montré que des traitements d'oxydation ménagée ou de fluoration légère du graphite permettent de créer des sites additionnels (pores, défauts de surface, ...) autorisant une accommodation réversible du lithium, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de matériaux carbonés désordonnés par déshalogénation de fluorures de graphite de type covalent ou semi-ionique.

Une telle opération de réduction par voie chimique, thermique et électrochimique s'est avérée conduire avec succès à l'obtention de matrices carbonées, dont la structure s'apparente à celle des carbones tendres et au sein desquelles le fluor à disparu.

Trois modes réversibles habituels d'accommodation du lithium dans ces phases carbonées ont été retenus: intercalation au niveau des microdomaines cristallins, adsorption dans la porosité créée par les traitements de défluoration et effets de bord. La diversité des modes de stockage rencontrés engendre la plupart du temps une capacité réversible parfois sensiblement accrue, bien que souvent instable, par rapport à l'utilisation dans les mêmes conditions du graphite cristallin.

Cet avantage reste malheureusement compensé par une consommation excessive de lithium lors de la formation, au cours des premières réductions, d'une couche de passivation en surface de ces matériaux, ainsi que par la présence d'une forte hystérèse en réoxydation, qui limitent actuellement l'intérêt pratique de ces matériaux en matière d'utilisation dans une batterie au lithium.

Du point de vue de la caractérisation physico-chimique, aucune corrélation notable entre les échantillons ne permet d'expliquer les variations de comportement électrochimique lors de l'insertion-désinsertion des ions lithium. Une caractérisation plus poussée serait nécessaire afin d'améliorer la compréhension des divers mécanismes mis en jeu. Des mesures de porosité ouverte, par la méthode BET, et fermée, par la méthode de diffusion des rayons X aux petits angles, pourraient s'avérer profitables.

Cette étude, avant tout prospective, nous a permis de définir le mode de réduction et le précurseur le plus à même d'optimiser les performances électrochimiques.

Bibliographie.

1 Bernal J.D, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A106** 749 (1924)

2 Lipson H, Stokes A.R, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A227** 330 (1942)

3 Gasparoux H, *Carbon* **5** 441 (1967)

4 Flandrois S, Fevrier-Bouvier A, Biensan P, Simon B, French Patent 94-08291

5 Warren B.E*, J.Phys. Chem.* **2** 551 (1934)

6 Monthioux M, dans *'Le carbone dans tous ses états',* Ed. by Bernier P et Lefrant S, Gordon et Breach Science Publisher, Amsterdam (1997)

7 Delhaès P et Carmona F, dans *'Chemistry and Physics of Carbon'*, Vol. 17, Ed. by Walker P.L. et Thrower P.A, Marcel Dekker, N. Y., 1981, p. 89

8 Brodie B.C, *Philos. Trans. Ray. Soc. London* **149** 249 (1859)

9 Mermoux M, Chabre Y, Rousseau A, *Carbon* **29** 469 (1991)

10 Kita Y, Watanabe N, Fujii, *J. Am. Chem. Soc*. **101 (14)** 3832 (1979)

11 Rüdorff W, Brodersen K, *Z. Naturforsch* **126** 595 (1957)

12 Hamwi A, Daoud M, Cousseins J.C, *Synth. Metals* **26** 89 (1988)

13 Hérold A, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 999 (1955)

14 Fisher J.E, dans *'Chemical Physics of Intercalation'*, Ed. by Legrand A.P. et Flandrois S., Plenum Press, N.Y., 1987, p. 59

15 Mordkovich V.Z, *Synth. Metals* **3** 243 (1996)

16 Wilkinson D.P, Dahn J.R, von Sacken U, Fouchard D.T, dans *'The Electrochemical Society Extended Abstracts'*, volume 90 p85 Seattle WA 14-19 Octobre 1990

17 Armand M, Thèse Université Grenoble 1978

18 Aurbach D, Ein-Eli Y, Markovsky B, Caemeti Y, Yamin H, Luski S, *Electrochem. Acta* **39** 2559 (1994)

19 Fong R, Von Sacken U, Dahn J.R, *J. Electrochem. Soc.* **137** 2009 (1990)

20 Takei K, Kumai K, Kobayashi Y, Miyashiro H, Iwakori T, Uwai T, Ue H, *J. Power Sources* **54**, 171 (1995)

21 Naji A, Ghanbaka J, Willmann P, Billaud D, *Carbon* **35** 845 (1997)

22 Yazami R dans *'Lithium batteries, new materials developpements and perspectives'* Amsterdam:Ed Pistoia G, Elsevier 1993 p 49

23 Aurbach D, Ein-Eli Y, Chusid O, Babai M, Carmeti Y, Yamin H, *J. Electrochem. Soc* **141** 603 (1994)

24 Aurbach D, Ein-Eli Y, Markovski B, Zabon A, Luski S, Carmeli Y, Yamine H, *J. Electrochem. Soc.* **142** 2882 (1995)

25 Iijima T, Suzuki K, Matauda Y, *Synthetic Metals* **73** 9 (1995)

26 Ohta A, Koshina H, Okuma H, Murai H, *J. Power Sources* **54** 6 (1995)

27 Dahn J.R, Sleigh A.K, Shi H, Reimers J.N, Zhang Q, Way B.M, *Electrochem. Acta* **38** 1179 (1993)

28 Aurbach D, Levi M.D, *J. Phys. Chem. B* **101** 4630 (1997)

29 Sato K, Noguchi M, Demachi A, Oki N, Endo M, *Science* **264**, 556 (1994)

30 Dahn J.R, Zheng T, Liu Y, Xue J.S, *Science* **270** 590 (1995)

31 Simon B, Flandrois S, Février-Bouvier A, Biensan P, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **310**, 333 (1998)

32 Dahn J.R, Sleigh A.K, Shi H, Way B.M, Weycanz W.J, Reimers J.N, Zhong Q, von Sacken U dans *'Lithium batteries, new materials developpements and perspectives'* Amsterdam:Ed Pistoia G, Elsevier 1993 p 1

33 Nishimura Y, Yakahashi T, Tamaki T, Endo M, Dresselhaus M.S, *Tanso* **172** 89 (1996)

34 Peled E, Menachem C, Bar-Tow D, Melman A, *J. Electrochem. Soc*. **143**, 4 (1996)

35 Ein-Eli Y, Koch V.R*, J. Electrochem. Soc.* **144** 2968 (1997)

36 Takamura T, Kikuchi M, *Battery Technol*. **7** 29 (1995)

37 Liu Z, Yu A, Lee J.Y, *J. Power Sources* **81-82** 187 (1999)

38 Yoon S, Kim H, Oh S.M, *J. Power Sources* **94** 68 (2001)

39 Nakajima T, Koh M, Singh R.N, Shimada M, *Electrochem. Acta* **44** 2879 (1999)

40 Nakajima T, *J. Fluorine Chem.* **105** 229 (2000)

41 Matsuo Y, Sugie Y, *Electrochem. Solid State Lett.* **1** 204 (1998)

42 Sato Y, Hagiwara R, Ito Y, *Carbon* **39** 951 2001

43 Rüdorff W, Rüdorff G, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **253** 281 (1947)

44 Fujimoto H*, Carbon* **35 (8)** 1061 (1997) et références citées

45 Mallouk T, Bartlett N, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. 103 (1983)

46 Hamwi A, *J. Phys. Chem. Solids **57*** 677 (1996) et référence citées

47 Ishikawa M, Sonobe N, Chuman H, Iwasaki T, *Extended Abstract of 35th Battery Symposium in Japan Nagoya* 49 (1994)

48 Flandrois S, Simon B, *Carbon* **37** 165 (1999) et références citées

49 Endo M, Kim S, Nishimura K, Fujino T, Miyashita K, *Carbon* **38** 183 (2000) et références citées

50 Tokumitsu K, Mabuchi A, Fujimoto H, Kasuh T, *J. Electrochem. Soc.* **143** 2235 (1996)

51 Gautier S, Leroux F, Frackowiak E, Faugère A.M, Rouzaud J.N, Beguin F, *J. Phys. Chem. A* **105** 5794 (2001)

52 Sing K.S.W, Everett D.H, Haul R.A.W, Moscou L, Pierotti R.A, Rouquérol J, Siemieniewska T, *Pure & Appl. Chem.* **57** 603 (1985)

53 Watanabe N, Fukuda M, U.S Patent 3,536,532 (1970)

54 Watanabe N, Fukuda M, U.S Patent 3,700,502 (1972)

55 Hany P, Yazami R, Hamwi A, *Brevet français n° 96.05311* (1996)

56 Yazami R, Hany P, Hamwi A*, Brevet international PCT N° PCT/FR97/00710* (1997)

Conclusion générale - Perspectives.

Au cours de ce travail, nous avons étudié la réactivité de diverses variétés allotropiques du carbone vis à vis du fluor ou de molécules fluorées oxydantes. Nous avons réalisé l'insertion dans le graphite d'oxyfluorures de métaux de transition et utilisé des carbones fluorés en vue de l'obtention de matériaux poreux. L'objectif initial visait une utilisation des matériaux ainsi élaborés, dans des batteries au lithium. La fluoration du fullerène C_{70} et la synthèse de composés d'intercalation fluorés des nanotubes de carbone ont également fait l'objet d'un développement.

Bien que beaucoup de points épineux restent en suspend, ce travail offre une vue sur les perspectives qui peuvent apparaître dans le contexte abordé.

Le développement, de plus en plus important, des systèmes électriques portables nécessite l'utilisation de batteries de plus en plus performantes. Les systèmes lithium-ions semblent constituer l'une des meilleures réponses à ce problème. La préparation de nouvelles phases carbonées, accommodant une quantité importante de lithium, par un processus impliquant une fluoration préalable de l'échantillon, pourrait constituer un axe à explorer.

En utilisant comme précurseurs des C.I.G-fluorures, nous avons mis au point une méthode de synthèse permettant d'aboutir à l'insertion d'espèces parfois hautement oxygénées dans l'espace interfoliaire du graphite. L'extension, par l'intermédiaire de nouvelles réactions interplanaires d'échange, de la classe de matériaux développée ici, pourrait à plus long terme déboucher sur l'avènement de nouveaux nanocomposites lamellaires.

Bien que les propriétés des fullerènes fluorés, n'aient généré jusqu'ici guère d'espoir, en terme d'application aux matériaux d'électrodes, en raison de performances électrochimiques par trop modestes, l'utilisation de fullerènes plus lourds peut encore susciter quelques espoirs, dans la mesure où la nature de la liaison C-F, tout comme la structure des réseaux hôtes, est susceptible d'évoluer avec la taille du cluster carboné.

Si l'explosion des travaux sur les nanotubes de carbone suscite un engouement réel en matière de nanotechnologie, la chimie de ces entités tubulaires reste presque entièrement à découvrir. Les nombreux problèmes encore non résolus à l'heure actuelle laissent à penser que leur modification par voie chimique, en vue du contrôle de leurs propriétés, trouvera un grand rôle à jouer dans les années à venir. Une densité électronique régulière au niveau des parois passe par l'obtention, quelque peu illusoire, d'un motif périodique de groupes fonctionnels à leur surface. L'intercalation, beaucoup plus simple à mettre en œuvre, devrait dans ce sens apparaître comme une voie d'avenir.

Annexes

ANNEXE 1: METHODES DE CARACTERISATION 203

ANNEXE 2: PRINCIPE DE L'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE..... 211

1. Diffraction des rayons X.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées, pour la majorité des échantillons, sur un diffractomètre de poudres SIEMENS D501 équipé d'un tube anticathode de cuivre et d'un monochromateur arrière à lame de graphite. Ce monochromateur isole le doublet $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ ($\lambda_{K\alpha}$ = 0,15418 nm). L'échantillon est étalé sur une lame de verre dépolie, de façon à limiter les phénomènes d'orientations préférentielles des cristallites.

Les échantillons issus de nanotubes (MWNT-MF_n) ont été conditionnés en tube de Lindemann. L'enregistrement du diffractogramme est alors réalisé en transmission sur un diffractométre Philipps XPert Pro, utilisant une configuration optique associant un miroir parabolique à un détecteur linéaire, de façon à améliorer significativement le rapport signal sur bruit.

2. Infra-Rouge.

Les mesures Infra-Rouge ont été réalisées sur un spectrométre à transformée de Fourrier Perkin-Elmer 16 PC dans la gamme des nombres d'onde 4000-400 cm^{-1}. Un à deux milligrammes de produit sont mélangés à 200 mg de KBr déshydraté sous atmosphère inerte. Après homogénéisation, le mélange est pressé pour obtenir une pastille. Celle-ci est conservée à l'abri de l'air jusqu'à son passage dans l'appareil, afin d'éviter toute décomposition avec l'humidité de l'air.

3. Analyse thermogravimétrique.

Les thermogrammes ont été obtenus à l'aide d'un appareil TGA-50 SHIMADZU piloté par ordinateur, permettant d'opérer sous atmosphère d'air ou d'argon. Les essais ont été effectués avec une masse de 2 à 20 mg, pour une vitesse de chauffage de 2 à 4 °C/min. Les échantillons, instables à l'air, sont introduits en boite à gants dans un creuset en or dont l'extrémité est ensuite pincée. L'échantillon est alors rapidement placé dans la nacelle de la thermobalance sous courant d'argon.

4. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS).

Les analyses XPS ont été réalisé par R. Benoit au Centre de la Recherche sur la Matière Divisée à Orléans.

4.1 Principe.

L'analyse XPS est une technique d'analyse basée sur le principe de l'émission photoélectronique. Si on expose un solide à un rayonnement électromagnétique, on peut, si l'énergie du rayonnement est assez importante, émettre des électrons dont on peut mesurer les énergies cinétiques.

Si la fréquence du rayonnement utilisé est ν, on peut schématiser le processus par l'équation: $M + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$. Le bilan énergétique du processus s'écrit alors:

$h\nu = E_l + E_c$, où E_l est l'énergie de liaison de l'électron d'un atome de la cible et E_c l'énergie cinétique de l'électron photo émis.

Ainsi en mesurant l'énergie cinétique de l'électron, on accède à son énergie de liaison. Le photon X peut arracher différents électrons qui seront émis avec des vitesses différentes, d'où une émission résultante polyénergétique. Notamment, les électrons provenant d'éléments et d'orbitales différents n'ont pas la même énergie de liaison. On peut donc, par le spectre photoélectronique, déterminer la nature des éléments constitutifs du matériau.

4.2 Influence de la structure et de l'environnement chimique.

L'énergie de liaison d'un électron ne dépend pas seulement du numéro atomique et de l'orbitale impliquée, mais aussi de la structure électronique et de l'environnement de l'atome étudié. On désigne cet effet par le terme "déplacement chimique", il s'agit d'un déplacement énergétique par rapport à la valeur dans l'élément pur. Ainsi l'analyse du spectre photoélectronique permet d'accéder à des informations structurales sur le matériau.

4.3 Analyse chimique

L'analyse XPS permet non seulement de déterminer la nature chimique des éléments constitutifs du matériau, mais aussi les concentrations relatives de ces différents éléments.

Dans le cas de composés fluorocarbonés solides, le rapport des surfaces des pics du carbone et du fluor permet d'obtenir la composition chimique du composé.

5. Microscopie électronique par transmission.

La microscopie électronique par transmission (MET) constitue, par les différents modes d'observation qu'elle propose (champ clair, champ noir, haute résolution), une technique particulièrement adaptée à la caractérisation des dépôts filamentaires.

5.1 Principe.

Les différents phénomènes intervenant lors de la formation de l'image sont résumés sur la figure 1.

Le faisceau électronique est diffracté au niveau de l'objet par les plans cristallins en position de Bragg. Il correspond à chaque direction de diffraction une tâche dans le plan focal image. L'image proprement dite se forme, quant à elle, dans le plan image.

D'un point de vue mathématique, on passe de l'objet au diagramme de diffraction par une transformée de Fourier. L'image étant, elle même, obtenue à partir du diagramme de diffraction par un cheminement identique, deux transformées de Fourier successives sont donc nécessaires pour passer de l'objet à l'image.

Il est possible d'augmenter le contraste de l'image en plaçant un diaphragme au niveau du plan focal image de manière à masquer les faisceaux diffractés (figure 1.b). L'objet observé apparaissant en sombre sur un fond clair, on désigne cette technique sous le nom de champ clair. Dans le cas des nanotubes de carbone, elle nous offre une vue en coupe de leur structure.

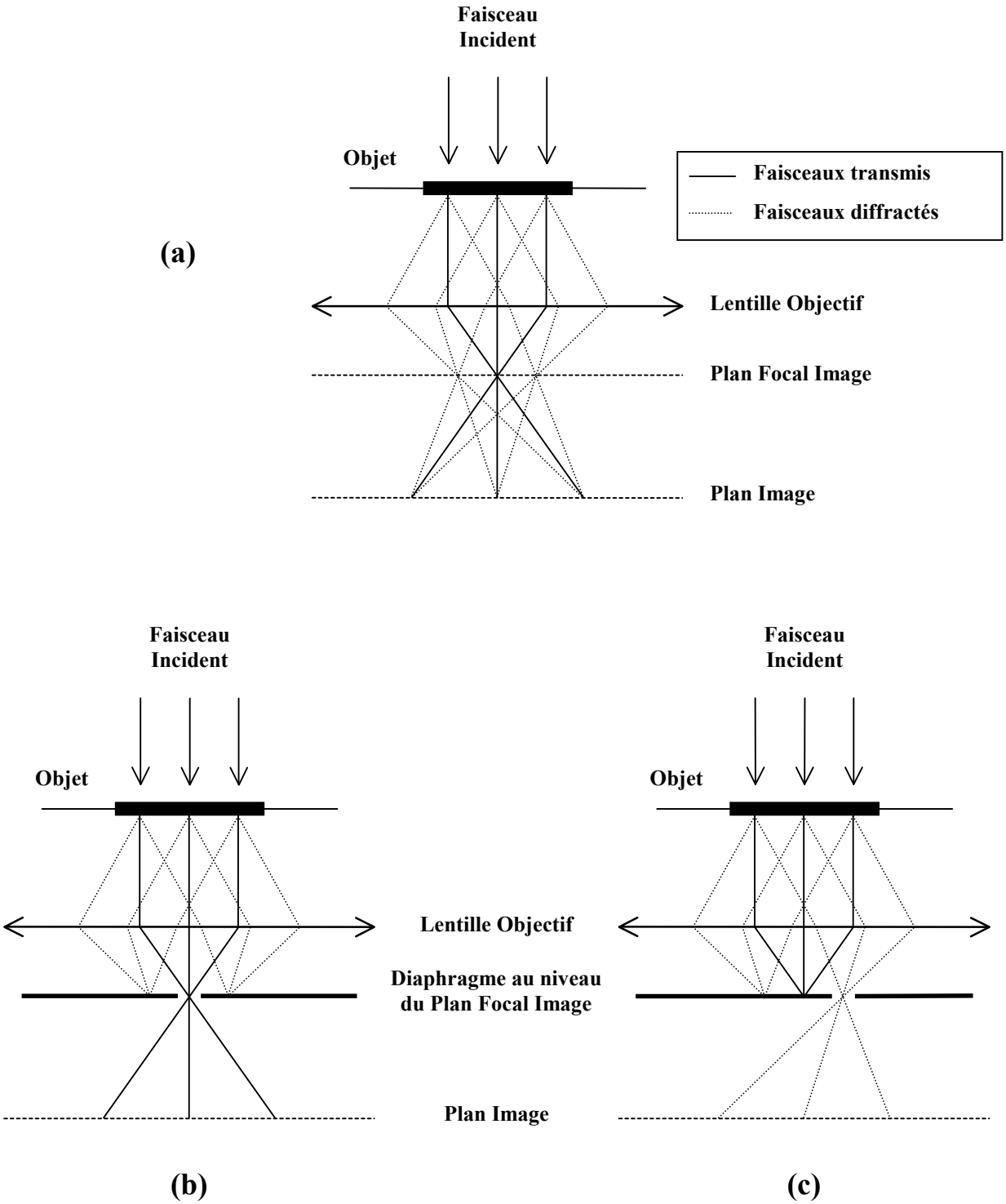


Figure 1: *(a) Principe de formation de l'image en Microscopie Electronique à Transmission, (b) Champ clair, (c) Champ noir.*

Au lieu du faisceau incident, il est également possible de sélectionner avec le diaphragme une tache de diffraction (figure 1.c). La zone responsable de la diffraction apparaît alors en clair sur fond sombre. Cette technique, dite de champ noir, permet essentiellement de localiser les zones présentant des orientations cristallines différentes.

Dans le cas des observations en haute résolution, le faisceau direct est combiné à un ou plusieurs faisceaux diffractés. Ceci donne lieu à des interférences dont la nature varie suivant le nombre de faisceaux sélectionnés. Dans le cas le plus simple où un seul faisceau diffracté est sélectionné, les franges d'interférences coïncident avec l'image des plans cristallins en position de Bragg. Cette technique s'avère particulièrement précieuse dans notre cas puisqu'elle nous permet d'observer l'organisation des couches de graphène au sein des filaments. Dans ce cas précis, on fait interférer le faisceau incident avec les faisceaux diffractés par les plans (002).

6. Résonance paramagnétique électronique.

Les espèces paramagnétiques possédant par définition un ou plusieurs électrons célibataires peuvent être étudiées par RPE. L'avantage de la RPE est sa grande sensibilité qui en fait une technique de choix pour l'étude de faibles concentrations en entités paramagnétiques.

6.1 Principe.

Si une substance paramagnétique (renfermant des moments de spin $\vec{S}$ permanents non compensés mutuellement) est placée dans un champ magnétique continu $\vec{H}_0$, le moment magnétique $\vec{\mu}_S$ de l'électron se trouve dans un état énergétique caractérisé par son énergie

$E = -\vec{\mu}_S.\vec{H}_0 = g.\mu_B.\vec{S}.\vec{H}_0$, avec $\mu_B = \frac{e\bar{h}}{2m.c}$, où g est le facteur de Landé, μ_B est le magnéton de Bohr, e, m sont respectivement la charge et la masse de l'électron.

Comme le spin de l'électron ne peut prendre que les valeurs 1/2 ou –1/2, le niveau d'énergie électronique se décompose en deux sous-niveaux énergétiques (effet Zeeman).

$$E' = -\frac{1}{2}g.\mu_B.H_0 \quad \text{et} \quad E'' = \frac{1}{2}g.\mu_B.H_0$$

Pour l'apparition du phénomène de résonance d'un échantillon, celui-ci doit être placé dans une cavité résonante, de manière à ce qu'un champ hyperfréquence $\vec{H}_1$ de fréquence υ soit perpendiculaire au champ magnétique appliqué, qui est à l'origine de la levée de dégénérescence. On constate une modification des propriétés de résonance, lorsque le champ continu et la fréquence ν sont liés par la relation :

$$\frac{H_0}{\nu} = \frac{h}{g.\mu_B}$$

Nous précisons que la substance considérée doit posséder un moment magnétique résultant, c'est-à-dire doit être paramagnétique, ou avoir un ou plusieurs électrons "célibataires" dont les moments angulaires ne sont pas saturés. D'autres corps peuvent présenter le même phénomène du fait de leur structure moléculaire: ce sont les radicaux libres de la chimie organique. Le plus classique, car le plus étudié, est le diphénylpicrylhydrazyl (DPPH). Son spectre RPE, réalisé sur la poudre, indique une valeur du facteur de Landé g de 2,0036 +/- 0,0002 et nous a permis d'étalonner en fréquence nos spectres RPE. Dans ce composé, qui peut servir d'échantillon standard pour la détermination quantitative de la densité de spins N_S d'un matériau, la concentration de radicaux libres est 10^{17} centres paramagnétiques par milligrammes.

6.2 Analyse du signal RPE

- le facteur de Landé g, ou facteur de décomposition spectroscopique, permet d'apprécier le degrés de localisation des centres paramagnétiques (g est voisin de 2 dans le cas de radicaux libres et vaut 2,0023 pour l'électron libre)

- la largeur du spectre RPE (nommée ΔH_{pp}) donne des indications sur les interactions des porteurs de spin avec leur environnement, et donc leur localisation. Les principaux facteurs qui influencent cette largeur de raie sont:

i) la largeur naturelle de raie sur laquelle on ne peut agir

ii) les interactions spin-réseau

ii) les interactions spin-spin: le mécanisme le plus important d'élargissement du signal de résonance; les spins voisins créent des champs magnétiques locaux qui s'ajoutent aux champs extérieur.

iiii) les interactions d'échange quand la concentration de spins est grande, ceux-ci sont alors proches les uns des autres et leurs orbitales atomiques se recouvrent.

- la symétrie du signal (rapport A/B, A et B étant l'intensité du signal de part et d'autre de la ligne de base) peut être reliée à la conductivité de l'échantillon

- enfin la surface des spectres est directement liée au nombre de spins présents dans l'échantillon. La détermination de la densité de spins se fait à partir des courbes d'absorption (intégrale du signal) par la mesure de l'aire sous la courbe.

7. Résonance Magnétique Nucléaire.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une spectroscopie moléculaire qui met à profit l'existence d'interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins.

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champs magnétique statique, chacun des noyaux de nombre de spin non nul est soumis à une interaction dite "interaction Zeeman". Elle résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champs externe B_0, qui provoque un éclatement des niveaux d'énergie de spin nucléaire. C'est entre ces niveaux que l'on induit des transitions à une fréquence donnée par la relation de Larmor:

$$\nu_0 = \gamma B_0/2\pi$$

γ est le rapport gyromagnétique du noyaux observé.

L'interaction Zeeman ne dépend que du champs externe et de du rapport gyromagnétique γ qui est une grandeur intrinsèque du noyau considéré: elle ne donne pas accès à une information moléculaire. Par contre, l'influence du milieu environnant (au niveau de la molécule) sur le noyau observé crée des champs locaux (par opposition au champs statique B_0 qui est externe) qui viennent apporter une contribution au champs magnétique effectivement vu par le noyau. Ceci se traduit par des déplacements en fréquence (déplacements chimiques) et des éclatement de raies.

1. Le système d'analyse des gaz.

La composition du mélange gazeux est déterminée par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.). L'ensemble d'analyse associe un catharomètre GOW-MAC d'INTERSMAT à un intégrateur HEWLETT-PACKARD 3396.

1.1 Principe de l'analyse chromatographique.

Entraînés par un gaz vecteur dans une colonne remplie d'une phase solide adsorbante, les différents constituants d'un mélange gazeux vont être inégalement retenus [1]. Chaque composé traversant la colonne à une vitesse qui lui est propre sera, de ce fait, caractérisé par son temps de sortie (ou temps de rétention). La détection des différents constituants est, dans notre cas, assurée par un détecteur catharomètre mesurant en continu la thermoconductivité des gaz en sortie de colonne: une mesure différentielle est réalisée entre la colonne où s'effectue la séparation chromatographique proprement dit et une seconde colonne constamment balayée par le gaz vecteur pur.

Un calculateur HP 3396 relié au dispositif précédemment décrit permet d'effectuer l'intégration des pics chromatographiques. Les fractions molaires des différents constituants du mélange sont calculées à partir des surfaces des pics:

$$X_i = \frac{K_i . S_i}{\sum_i K_i . S_i}$$

avec

: X_i : fraction molaire du constituant i

S_i : surface du pic du constituant i

K_i : coefficient de correction spécifique du constituant i

Les valeurs des coefficients de correction sont déterminées par étalonnage à partir de mélanges de composition connue.

1.2 Caractéristiques du système d'analyse.

L'hélium est utilisé comme gaz porteur. Les colonnes, garnies de silicagel (100 à 200 mesh), sont maintenues à une température constante de 100 °C. Le filament du catharomètre est parcouru par un courant de 150 mA.

L'analyse chromatographique dure environ 315 secondes. Le volume de la boucle d'échantillonnage est de 0.3 ml.

Le système d'injection est totalement automatisé. Un micro ordinateur permet de commander simultanément l'ouverture des vannes et le démarrage de l'analyse. Les prélèvements gazeux sont réalisés, à intervalles de temps réguliers, en amont et en aval du réacteur.

1.3 Calcul des vitesses de réaction.

Dans le cas des réactions catalytiques, la vitesse de réaction est généralement rapportée à la masse de catalyseur. Nous considérerons la vitesse de dépôt de carbone. Sa valeur est calculée expérimentalement à partir de la relation suivante.

$$V(g_C.g_{cata}^{-1}.h^{-1}) = Q \times \frac{1}{m} \times \frac{12.0}{22.4} \times \frac{(X_{CO\,E} - X_{CO\,S})}{2 - X_{CO\,S}}$$

avec : Q: débit total à l'entrée du réacteur référé aux conditions TPN ($l.h^{-1}$)

m: masse du catalyseur (g)

12,0 : masse molaire du carbone ($g.mol^{-1}$)

22,4 : volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions TPN ($l.mol^{-1}$)

$X_{CO\,E}$: fraction molaire de CO à l'entrée du réacteur

$X_{CO\,S}$: fraction molaire de CO en sortie de réacteur

La vitesse de réaction permet de remonter à la masse de carbone déposé. Cette masse est à comparer à celle obtenue par pesé après réaction. Cependant la masse obtenue par prise de masse ne peut servir qu'a titre indicatif, en effet après réduction par l'hydrogène la composition exacte du catalyseur n'est pas connue.

[1] Tranchant J, *Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse* Masson (1982)