Recherches sur la réduction des composés d'insertion du graphite avec les chlorures de fer III et de cobalt II par les métaux alcalins lourds en phase vapeur

Claire Hérold

▶ **To cite this version:**

Claire Hérold. Recherches sur la réduction des composés d'insertion du graphite avec les chlorures de fer III et de cobalt II par les métaux alcalins lourds en phase vapeur. Chimie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1991. Français. NNT : 1991NAN10068 . tel-01748579

HAL Id: tel-01748579
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748579

Submitted on 29 Mar 2018

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

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

AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

91/538

Sc N 91/68 B

Université de Nancy I

U.F.R. S.T.M.P.

UNIVERSITE NANCY BIBLIOTHEQUE-SCIENCES

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

Sciences et Génie des Matériaux

présenté par

CLAIRE HÉROLD

RECHERCHES SUR LA RÉDUCTION DES COMPOSÉS D'INSERTION DU GRAPHITE AVEC LES CHLORURES DE FER III ET DE COBALT II PAR LES MÉTAUX ALCALINS LOURDS EN PHASE VAPEUR.

BIBLIOTHEQUE SCIENCES NANCY 1

D 095 137627 2

UNIVERSITE
NANCY
BIBLIOTHEQUE-SCIENCES

RECHERCHES SUR LA RÉDUCTION DES COMPOSÉS D'INSERTION DU GRAPHITE AVEC LES CHLORURES DE FER III ET DE COBALT II PAR LES MÉTAUX ALCALINS LOURDS EN PHASE VAPEUR.

Doctorat de l'Université de Nancy I (Sciences et Génie des Matériaux)
soutenu publiquement le 21 juin 1991 par Claire Hérold devant la Commission d'Examen:

Monsieur M. GERL, Président

Monsieur G. FURDIN, Directeur de Thèse
Monsieur R. GERARDIN
Monsieur C. GODART
Monsieur P. LAGRANGE, Rapporteur
Madame G. LOUPIAS, Rapporteur
Monsieur A. METROT

A mes parents

A Michel, Béatrice et Clémence

A la mémoire de Pierre

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (CNRS 158), Service de Chimie Minérale Appliquée, sous la responsabilité de monsieur le Professeur Guy Furdin à qui je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son équipe, pour le choix d'un sujet qui m'a vivement intéressée, pour la confiance et la grande liberté qui m'ont été accordées.

Mes remerciements vont ensuite aux membres du jury:

à monsieur le Professeur M. Gerl qui m'a fait l'honneur d'en accepter la présidence

à madame G. Loupias, pour son accueil chaleureux, pour le temps qu'elle m'a consacré, en me faisant découvrir la technique de l'EXAFS, ainsi qu'en acceptant de rapporter sur ce mémoire

à monsieur P. Lagrange, pour ses conseils judicieux et son rôle de rapporteur

à monsieur R. Gérardin, pour son aide précieuse dans le domaine de la spectroscopie Mössbauer et des mesures magnétiques

à monsieur C. Godart, pour la patience et la disponibilité avec lesquelles il nous a initiés au dépouillement des spectres EXAFS

à monsieur A. Métrot qui a accepté d'examiner ce mémoire, portant sur un domaine auquel il a déjà apporté d'intéressantes contributions.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien, dans le temps voulu, sans l'aide désintéressée et particulièrement efficace de Jean-François Marêché. Qu'il en soit très vivement remercié.

Je suis aussi très reconnaissante à monsieur C. Colliex qui nous a aimablement accueillis à Orsay pour l'observation de nos échantillons au STEM.

Les grilles de microscopie électronique ont été préparées selon une technique mise au point par J-C. Vigneron à l'INRS; monsieur J-J. Demai a réalisé une grande partie des clichés de microscopie électronique et de microdiffraction des électrons et m'a initiée au fonctionnement du microscope; monsieur J-C. Gachon et madame F-A. Kuhnast m'ont donné accès à leur équipement de D.S.C. (Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique); monsieur J. Hubsch a réalisé une partie des mesures magnétiques (Service Commun - magnétomètre de Foner); monsieur G. Krill (Laboratoire de Physique du Solide) a fourni de précieux conseils pour le dépouillement des spectres EXAFS; nous avons eu des échanges fructueux concernant les différentes organisations du fer avec madame E. Bauer-Grosse (Ecole des Mines). Je tiens à leur adresser toute ma reconnaissance.

Mes remerciements vont également à J-M. Claude, V. Codazzi, J-P. Emeraux, A. Kohler, D. Petitjean, B. Ponton, J-P. Roux ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidée d'une manière ou d'une autre et dont les noms ne sont pas cités ici.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 1

PREMIÈRE PARTIE - ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION 3

1. RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE 7

2. RÉDUCTION PAR LES MÉTAUX ALCALINS EN PHASE VAPEUR 12

3. RÉDUCTION PAR LES MÉTAUX ALCALINS EN MILIEU SOLVANT 18

4. RÉDUCTION PAR $LiAlH_4$, $NaBH_4$ ET BuLi 28

5. RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE 32

6. RÉDUCTION PAR N_2H_4 ET $Fe(CO)_5$ 36

7. RÉACTION DES HALOGÉNURES MÉTALLIQUES AVEC LES COMPOSÉS KC_n 37

CONCLUSION 42

DEUXIÈME PARTIE - RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

INTRODUCTION 45

CHAPITRE I - LE GRAPHITE MICRONIQUE PLAT ET SES COMPOSÉS D'INTERCALATION AVEC $FECL_3$ ET $COCL_2$.

1. LE GRAPHITE MICRONIQUE PLAT 47
- 1.1. RAPPELS CONCERNANT LE GRAPHITE
- 1.2. UN GRAPHITE À MORPHOLOGIE PARTICULIÈRE: LE GMP

2. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES COMPOSÉS BINAIRES G-$FECL_3$ ET G-$COCL_2$ 52
- 2.1. GÉNÉRALITÉS
- 2.2. MÉTHODE DE PRÉPARATION
- 2.3. CARACTÉRISATION STRUCTURALE
- 2.4. COMPOSITION

CONCLUSION 62

CHAPITRE II - RÉDUCTION DES CHLORURES INSÉRÉS.

1. GÉNÉRALITÉS 64
2. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE 65
3. RÉACTIVITÉ ET CONDITIONNEMENT 69
4. ANALYSES CHIMIQUES 73
- 4.1. ÉCHANTILLONS TRANSFÉRÉS SOUS ARGON
- 4.2. ÉCHANTILLONS TRANSFÉRÉS À L'AIR
- 4.3. ÉCHANTILLONS LAVÉS

CONCLUSION 80

CHAPITRE III - MAGNÉTISME ET SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER.

1. MAGNÉTISME 82
- 1.1. AIMANTATION - CYCLES D'HYSTÉRÈSE
- 1.2. COURBES THERMOMAGNÉTIQUES

1.2.1. Composés G-$FeCl_3$ réduits par le césium
1.2.2. Composés G-$FeCl_3$ réduits par le rubidium
1.2.3. Composés G-$FeCl_3$ réduits par le potassium
2. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER 95
2.1. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE CÉSIUM
2.2. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE RUBIDIUM
2.3. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE POTASSIUM
CONCLUSION 105

CHAPITRE IV - DIFFRACTION ET SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X.

1. DIFFRACTION DES RAYONS X 107
1.1. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE CÉSIUM
1.1.1. Réduction à 100°C
1.1.2. Réduction à 300°C
1.1.3. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 730°C
1.1.4. Réduction à 100°C suivie d'un lavage à l'éthanol
1.2. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE RUBIDIUM
1.3. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE POTASSIUM
CONCLUSION 122
2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X 124
2.1. APPROCHE THÉORIQUE
2.2. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE V - MICROSCOPIES ÉLECTRONIQUES ET MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS.

1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS 134
2. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE 134
3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION 135
3.1. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE CÉSIUM
3.1.1. Réduction à 100°C
3.1.2. Réduction à 300°C
3.1.3. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 730°C
3.2. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE RUBIDIUM

3.2.1. Réduction à 100°C
3.2.2. Réduction à 300°C
3.2.3. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 720°C
3.3. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE POTASSIUM
3.4. DOMAINES EXTÉRIEURS AUX PARTICULES
3.5. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À HAUTE RÉSOLUTION
4. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE EN TRANSMISSION 143
5. MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS 147
5.1. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE CÉSIUM
5.1.1. Réduction à 100°C
5.1.2. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 730°C
5.1.3. Réduction à 100°C suivie d'un lavage par une solution concentrée et chaude d'acide chlorhydrique
5.1.4. Évolution des diagrammes de diffraction en fonction de la température de réduction
5.2. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE RUBIDIUM
5.2.1. Réduction à 100°C
5.2.2. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 720°C
5.2.3. Réduction à 300°C
5.3. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE POTASSIUM
5.3.1. Réduction à 100°C
5.3.2. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 700°C
5.4. DOMAINES EXTÉRIEURS AUX PARTICULES
DISCUSSION ET CONCLUSION 173

CHAPITRE VI - COMPARAISON FER - COBALT.

INTRODUCTION 177
1. DIFFRACTION DES RAYONS X 177
2. MAGNÉTISME 179
3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION 182
4. MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS 183
CONCLUSION 184

CONCLUSION GÉNÉRALE..... 186

ANNEXE I - TRAITEMENT DES SPECTRES EXAFS..... 189

ANNEXE II - INDEXATION DES CLICHÉS DE MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS..... 198

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 217

INTRODUCTION

Ce travail s'inscrit dans une série de recherches qui ont commencé au début des années 60 et visent à introduire des éléments de transition dans une matrice graphitique par réduction de leurs halogénures intercalés. La première partie du mémoire est une analyse des données de la littérature, classées d'après la nature des réducteurs. Des tableaux récapitulatifs donnent une vue d'ensemble pour chaque réactif.

Les recherches expérimentales font l'objet de la deuxième partie du mémoire. Elles ont commencé dans le cadre d'un programme effectué sous contrat avec le Commissariat à l'Energie Atomique. Son objectif était l'introduction de particules de fer aussi petites que possible dans un graphite pulvérulent à grande surface spécifique.

Le choix des réducteurs s'est porté d'abord sur le césium dont la grande volatilité permet de réaliser les réactions à des températures moins élevées qu'avec le potassium - précédemment utilisé au laboratoire - avec l'espoir d'obtenir des particules métalliques de plus petites dimensions.

Les produits de réduction se sont avérés plus complexes qu'il n'était prévu, les métaux réduits se trouvant, au moins en partie, sous des états différents des formes cristallines usuelles.

Le césium n'ayant jamais été utilisé comme réducteur des halogénures insérés, il a semblé logique de comparer l'action de ce métal avec celle des deux autres métaux alcalins lourds, rubidium et potassium. Il est apparu que les structures et les propriétés physiques des produits de la réaction dépendent fortement du réducteur, comme le laissait prévoir l'analyse bibliographique.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION 3

1. RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE 7

2. RÉDUCTION PAR LES MÉTAUX ALCALINS EN PHASE VAPEUR 12

3. RÉDUCTION PAR LES MÉTAUX ALCALINS EN MILIEU SOLVANT 18

4. RÉDUCTION PAR $LiAlH_4$, $NaBH_4$ ET BuLi 28

5. RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE 32

6. RÉDUCTION PAR N_2H_4 ET $Fe(CO)_5$ 36

7. RÉACTION DES HALOGÉNURES MÉTALLIQUES AVEC LES COMPOSÉS KC_n 37

CONCLUSION 42

INTRODUCTION

GÉNÉRALITÉS.

Depuis une trentaine d'années, de nombreux travaux ont été consacrés à l'introduction d'éléments de transition dans divers types de graphite. Ces travaux obéissent à des motivations diverses, qui ne s'excluent pas nécessairement.

- Les études fondamentales visent principalement la synthèse de véritables composés d'intercalation, suivie de leur caractérisation par des méthodes chimiques et radiocristallographiques ainsi que par diverses techniques physiques.

Les éléments ferromagnétiques, et en premier lieu le fer, suscitent un intérêt particulier pour l'étude du magnétisme des couches métalliques minces.

- Les études à orientation plus appliquée concernent le plus souvent la catalyse par des métaux de transition contenus dans une matrice de graphite. Celui-ci constitue en effet un excellent support de catalyseur en raison de sa haute conductibilité thermique et de sa résistance vis à vis de nombreux réactifs chimiques. Les composés d'intercalation, qui contiennent le métal sous une forme peu accessible ne paraissent pas être les matériaux les mieux adaptés à ce type d'applications. Mieux vaut sans doute mettre en oeuvre des produits d'inclusion contenant le métal sous forme de particules tridimensionnelles de faibles dimensions, situées en bordure des cristallites de graphite.

Parmi les objectifs appliqués de l'introduction d'éléments de transition dans une matrice graphitique figure aussi l'adjonction au graphite de propriétés nouvelles telles que l'aptitude à absorber diverses radiations.

Avant d'aborder l'analyse des travaux antérieurs qui forment un ensemble assez touffu, et non dépourvu de contradictions, il nous a paru utile d'introduire quelques considérations générales sur les conditions de l'insertion des métaux de transition et sur le type de matériaux auxquels elle peut, en principe, conduire.

DISCUSSION SUR LES POSSIBILITÉS D'INSERTION DIRECTE DES MÉTAUX DE TRANSITION ET EN PARTICULIER DU FER.

Les métaux qui s'insèrent spontanément à l'état pur dans le graphite sont des éléments électropositifs: alcalins, alcalinoterreux (86), lanthanoïdes proches des alcalino-terreux par leur degré d'oxydation 2 (87). Grâce à leur énergie de première ionisation peu élevée, il y a transfert d'électrons des atomes métalliques vers les feuillets graphitiques avec formation de liaisons électrostatiques entre les premiers et les seconds.

Les énergies de première ionisation bien plus élevées des éléments de transition (7,870 eV pour le fer contre 3,894 eV pour le césium et 6,254 eV pour l'ytterbium) rendent très improbable la formation de ce type de liaison.

Un autre facteur important pour l'intercalation directe d'un élément donné est son énergie réticulaire dont l'enthalpie de vaporisation donne une valeur approchée: en effet, le passage de la structure tridimensionnelle de l'élément libre à la structure bidimensionnelle de l'élément inséré, suppose la rupture de toutes ou d'une partie des liaisons métal-métal. Ici encore, les enthalpies de vaporisation élevées des éléments de transition (3,637 eV pour le fer contre 0,708 eV pour le césium et 1,730 eV pour l'ytterbium) les rendent moins aptes à l'intercalation que les métaux très électropositifs. On conçoit donc qu'ils ne forment pas, comme ces derniers, des composés d'insertion à liaison électrostatique.

Mais les atomes des éléments de transition ne pourraient-ils pas s'intercaler entre les hexagones de carbone de deux plans adjacents de graphène pour former des complexes comparables aux métallocènes? Ici encore, une insertion directe impliquerait que l'énergie des liaisons de coordination métal-graphène soit supérieure à l'énergie de cohésion du réseau métallique initial; or, les métallocènes et en particulier le ferrocène ne sont pas obtenus par réaction directe des molécules cycliques insaturées avec les métaux de transition, mais par des réactions chimiques indirectes. Une insertion directe dans le graphite a donc peu de chances de se produire.

Du point de vue expérimental, l'insertion directe d'un élément de transition n'a jamais été obtenue. En particulier, il est bien connu que le refroidissement d'alliages fer-carbone riches en ce dernier élément peut donner naissance à du graphite: celui-ci se trouve en présence, soit de fer liquide, soit de fer cristallisé au-dessus de la température de Tamman, donc dans des conditions a priori favorables à l'insertion. Or, à notre connaissance, jamais on n'a observé dans ces alliages de composés d'intercalation graphite-fer. On a donc toutes les raisons de penser que l'insertion directe du fer n'est pas possible, les éventuels composés d'intercalation étant métastables par rapport au mélange graphite-métal libre.

L'INSERTION DES MÉTAUX DE TRANSITION PAR VOIE INDIRECTE.

Elle consiste à réduire un composé du métal de transition entre les feuillets de graphène par divers processus, soient:

- (a) en faisant agir un réducteur liquide ou gazeux sur un composé d'insertion contenant une combinaison du métal à intercaler. On utilise le plus souvent les composés des chlorures métalliques, faciles à préparer et à réduire.
- (b) en effectuant la réduction par voie électrochimique.
- (c) en faisant agir sur un composé graphite-métal alcalin une solution contenant une combinaison du métal de transition à insérer.

Le bilan énergétique de l'insertion indirecte est évidemment beaucoup plus favorable que celui d'une insertion directe du métal massif, car elle fait l'économie de l'énergie de rupture des liaisons métal-métal. La réaction chimique ou électrochimique mise en jeu donne en effet naissance à des atomes de métal "libres". Ceux-ci peuvent alors se lier entre eux et avec les feuillets de graphène pour former un composé d'insertion, thermodynamiquement stable par rapport au système graphite-atomes métalliques libres. Mais le composé d'insertion reste métastable par rapport au système graphite-métal massif. Il tend donc à évoluer vers une dispersion de nodules métalliques dans la phase graphitique. A leur tour, les nodules tendront à coalescer pour réduire leur énergie superficielle.

Du point de vue cinétique, le problème essentiel est d'obtenir une réduction entre les feuillets de graphène et non à l'interface entre la phase gazeuse ou liquide et la phase graphitique, qui donnerait naissance, en bordure des cristallites, à des particules tridimensionnelles du métal que l'on désire insérer.

Dans le cas des processus (a) ou (b), cela suppose que le réactif inséré, soumis à la réduction, reste immobile entre les feuillets. Cette condition est relativement aisée à remplir pour les chlorures des métaux de transition, en général peu fusibles et peu volatils.

Dans le cas du processus (c), il conviendrait que le métal intercalé servant de réducteur reste immobile et que le réactif à réduire vienne à sa rencontre entre les feuillets. Il est peu probable qu'il en soit ainsi si le réducteur est un métal alcalin lourd, ce type d'élément présentant une mobilité notable entre les feuillets dès la température ambiante.

La stoechiométrie globale des produits de réduction est imposée par celle du composé d'insertion de départ. Par exemple, si l'on réduit un composé d'insertion

graphite-chlorure ferrique de formule approximative C_6FeCl_3, le rapport fer/carbone dans le produit final ne pourra dépasser 1/6. Si on fait agir une solution de chlorure sur un composé KC_8, le rapport Fe/C ne pourra dépasser $1/(3 \times 8) = 1/24$. D'une manière générale, la surface occupée par les atomes du métal de transition libéré par la réduction est inférieure à celle occupée par le réactif initialement inséré.

Une structure régulière correspondant à un composé d'intercalation graphite-métal de transition ne peut donc se réaliser que par regroupement des atomes libérés par la réduction: certaines zones de la matrice graphitique initiale contiendront le composé d'insertion, les autres tendront à retrouver la structure habituelle du graphite [0] .

A priori, deux types de combinaisons peuvent être envisagées:

- le premier type comporterait des **couches monoatomiques** de métal dans le plan desquelles s'exerceraient des liaisons métal-métal et qui seraient liées par des forces de Van Der Waals aux feuillets de graphène adjacents. Ces couches auraient peu de chances d'avoir une structure entièrement commensurable avec celle des feuillets de graphène. On devrait donc s'attendre à une distance interplanaire voisine de la somme de l'épaisseur du feuillet de graphène (3,35 Å) et du diamètre atomique du métal.

- le deuxième type comporterait des **atomes complexés** entre les hexagones de carbone des deux plans de graphène adjacents, et comme dans les métallocènes la distance interplanaire serait nettement plus faible (2,82 Å dans le ferrocène).

Enfin, des espèces chimiques autres que le métal de transition trouveront place sous forme d'inclusions entre les feuillets: cristaux de KCl si le potassium a servi de réducteur, restes de solvant ayant contenu le réducteur ou l'halogénure à réduire, etc..

C'est dire que les diverses techniques mises en oeuvre dans l'insertion indirecte donnent naissance à des matériaux complexes, qui ne contiendront des composés d'insertion que dans des zones limitées.

Dans ces conditions, il ne faut pas s'étonner des différences que l'on constate entre les résultats des divers auteurs, et parfois entre ceux d'une même équipe à des époques différentes. Leurs travaux sur un sujet important justifient une analyse aussi complète que possible, afin de dégager les points acquis des données incertaines, avec l'espoir de les compléter et d'en préciser quelques aspects essentiels.

---

[0] Un rappel concernant la structure du graphite et de ses composés d'insertion (notion de stade, distance interplanaire,...) figure à la page 47.

1. RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE.

A priori, l'hydrogène pourrait être considéré comme un excellent réducteur, puisqu'il forme avec les halogénures du chlorure d'hydrogène, volatil, et permettrait ainsi l'obtention de produits graphite-métal de transition purs.
Cependant, l'hydrogène ne s'insère pas entre les feuillets graphitiques. Il en résulte que l'essentiel de la réduction ne peut avoir lieu qu'en périphérie des plans de graphène. Cette réaction nécessite donc la migration de l'halogénure et par conséquent, des températures relativement élevées.

Dès 1962, Gross (1) montre que la réduction s'effectue en deux étapes, suivant les degrés d'oxydation du fer: $FeCl_3$ est réduit en $FeCl_2$, puis en fer métal. La réaction débute vers 275°C, mais même après un chauffage progressif jusqu'à 1300°C, elle reste incomplète. La diffraction des rayons X met alors en évidence outre du graphite, du fer et du chlorure ferreux qui ne forment pas de composés d'insertion. Cependant, un produit réduit à une température de 400°C présente les raies de diffraction d'un composé graphite-$FeCl_2$, celui-ci se décomposant en graphite et $FeCl_2$ "massif" par chauffage à une température supérieure à 675°C (température de fusion de $FeCl_2$). Un lavage à l'acide dilué élimine totalement le fer métallique; celui-ci se trouverait par conséquent au bord des feuillets graphitiques. Tandis que l'observation par microscopie électronique à transmission semble confirmer la présence de $FeCl_2$ entre les feuillets.

En 1968, Hooley et al.(34) utilisent ce réducteur à 375°C pour préparer des composés d'insertion graphite-$FeCl_2$ en vue d'une étude par spectroscopie Mössbauer. En 1977 (77) et 1978 (35), ils mettent en évidence du fer α en surface.

Les expériences de Schlögl et Boehm (42), en 1981, confirment en grande partie ces résultats. En effet, des composés de premier stade graphite-$FeCl_3$ chauffés à 400 et 600°C sous courant d'hydrogène conduisent respectivement à un composé graphite-$FeCl_2$ de premier stade, et à un composé G-$FeCl_2$ de troisième stade accompagné de fer α. Tandis qu'à l'issue d'un chauffage à 800°C, il apparaît un graphite désordonné, des carbures (en particulier Fe_3C), et du fer métallique. En 1983 (41), ces auteurs utilisent l'hydrogène pour la préparation de composés d'insertion graphite-$FeCl_2$ de premier et deuxième stades (250°C et 350°C).

Pour des essais ultérieurs de catalyse de la synthèse d'hydrocarbures à partir de CO et H_2, Kikucki et al.(59), en 1979, réduisent des composés graphite-$FeCl_3$ par

l'hydrogène à 400°C. Ils retrouvent les deux étapes de la réduction et obtiennent un mélange de chlorure ferreux et de fer entre les feuillets graphitiques.

En 1974, Rao et al. (58), étudient par spectroscopie Mössbauer des composés $C_{12}FeCl_3$ [1] chauffés sous courant d'hydrogène à 300°C. Ils obtiennent du chlorure ferreux libre, très peu de graphite-$FeCl_2$ et du fer métallique. La contribution de ce dernier augmente notablement lorsque la réduction a lieu à 450°C; puis, à 600°C, le spectre Mössbauer est caractéristique du fer massif.

En 1982, Vaishnava et Montano (25), utilisent également la spectroscopie Mössbauer pour l'étude des composés réduits par l'hydrogène. Le chauffage à 400°C, dans ce gaz, de composés graphite-chlorure ferrique conduit à un mélange de $FeCl_2$ et de fer α. Les spectres Mössbauer mettent en évidence le fer métallique et deux espèces de $FeCl_2$. Le chlorure ferreux est présent à la fois entre les feuillets et à la surface du graphite. D'autre part, pour des échantillons partiellement réduits, une diminution de la valeur du champ hyperfin est observée pour les particules de fer. Ceci serait dû à une interaction entre des monocouches d'atomes de fer et le réseau carboné, et révélerait ainsi la présence d'un composé graphite-fer. Ce composé graphite-fer serait donc un produit intermédiaire de la réduction, précédant la formation de particules de fer α.

Différents travaux de l'équipe Novikov et Vol'pin [2] ont porté sur la réduction de composés graphite-halogénure métallique par l'hydrogène.

L'obtention de composés graphite-$FeCl_2$ par chauffage à une température inférieure à 400°C est confirmée. En effet, l'action d'un courant d'hydrogène entre 375°C et 400°C pendant douze heures sur des composés graphite-$FeCl_3$ contenant respectivement 60% [3] et 46% de $FeCl_3$ conduit à des composés graphite-$FeCl_2$ avec 54% et 40% de $FeCl_2$ (73).

La même année, les auteurs (2) indiquent que le chauffage sous courant d'hydrogène entre 250°C et 600°C de composés d'insertion avec différents métaux de transition entraîne la sortie de l'halogénure métallique et sa réduction en métal pour former une nouvelle phase libre. Ce résultat est confirmé dans le cas d'un chauffage entre 600 et 800°C (3). Il est à noter que la température et la durée de la réaction influencent la composition des produits réduits: un échantillon de graphite-$FeCl_3$ (60% de $FeCl_3$) chauffé à 550°C pendant 20 heures est constitué de 20% de fer zéro et 60% de $FeCl_2$,

---

[1] La formule idéale d'un composé graphite-chlorure ferrique de premier stade est $C_{6,19}FeCl_3$.

[2] Les deux noms seront cités indifféremment.

[3] Un composé graphite-chlorure ferrique de premier stade contient 69% en masse de $FeCl_3$.

tandis que la réduction à 700°C pendant 80 heures d'un échantillon équivalent conduit à un produit contenant 80% de fer zérovalent (72).

Cependant, peu après, des résultats en partie contradictoires sont publiés par les mêmes auteurs (4): l'étude par diffraction des rayons X d'échantillons de composés d'insertion graphite-$FeCl_3$ de premier et deuxième stades réduits sous courant d'hydrogène entre 400°C et 700°C met en évidence la disparition des raies des binaires de départ au profit de celles du graphite, de $FeCl_2$ libre, de traces de fer α, et d'une nouvelle phase. Celle-ci serait caractérisée par une période d'identité de 5,8 Å, valeur proche de la somme de la distance interplanaire du graphite et de l'épaisseur d'une couche monoatomique de fer (3,35 + 2,54 = 5,89 Å). D'après les auteurs, cette distance ne peut pas être obtenue dans le cas d'un complexe π graphite-fer(0); cette phase est alors attribuée à un composé d'insertion graphite-fer. Cependant une interrogation subsiste: pourquoi la période d'identité d'un tel composé serait-elle la même à partir d'un composé graphite-$FeCl_3$ initial de premier ou de deuxième stade? Les auteurs (4) s'attendaient à obtenir une période d'identité correspondant à 5,80 + 3,35 = 9,15 Å dans le cas d'un binaire de départ de deuxième stade.

En 1975 (8), ils reviennent aux observations initiales, c'est-à-dire à la sortie de l'halogénure métallique qui est réduit en métal à l'extérieur des espaces interfeuillets (sauf dans le cas du molybdène pour lequel la diffraction des rayons X met en évidence un composé graphite-molybdène, en plus du molybdène libre et du graphite).

Depuis 1981, Kalucki et Morawski étudient également les composés graphite-$FeCl_3$ réduits par l'hydrogène, notamment dans le but de les utiliser comme catalyseurs après activation par du potassium.

En 1988 (20), ces auteurs présentent le détail expérimental de la réduction: elle consiste en un chauffage très progressif (1 puis 2 degrés par heure) jusqu'à 625°C, sous courant d'hydrogène dilué dans l'azote (dans un rapport 3 pour 1), de composés graphite-$FeCl_3$ contenant un pourcentage de chlorure ferrique variant entre 2,07 et 51,54.

L'analyse par diffraction des rayons X des produits obtenus indique du graphite libre, du fer α, et des raies attribuées à un composé graphite-fer de période d'identité I_c = 5,80 Å. Ce dernier serait présent sous la forme d'un mélange de stades, thermiquement stable jusqu'à 625°C, et résisterait à un lavage par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, tandis que le fer α, supposé en surface, est facilement éliminé. La taille des particules est estimée à 80-200 Å. La réduction est incomplète, mais un composé graphite-$FeCl_2$ ou du chlorure ferreux libre ou en inclusion n'ont pas été détectés. En 1989 (21), une étude par spectroscopie Mössbauer sur des produits issus d'une réaction analogue met en évidence du fer α et deux sortes de fer (+2) à l'exclusion du composé graphite-fer cité précédemment. Ce dernier, mis en évidence par diffraction

des rayons X peut-il vraiment être distingué des autres types de fer par spectroscopie Mössbauer? D'autre part, les différents sites de fer (+2) ne pourraient-ils pas correspondre l'un à un composé d'insertion graphite-$FeCl_2$, l'autre à du chlorure ferreux tridimensionnel en inclusion?

Une seconde publication de 1989 (23), ainsi qu'une de 1990 (24), présentant des diffractogrammes de rayons X confirment à nouveau l'existence d'un composé graphite-fer de période d'identité comprise entre 5,82 Å et 5,89 Å. Pour lever l'ambiguïté, il semblerait nécessaire de faire une étude par spectroscopie Mössbauer des échantillons présentant les raies de diffraction caractéristiques du composé d'insertion graphite-fer.

Le tableau 1 regroupe l'ensemble des résultats obtenus par différentes équipes sur la réduction des composés graphite-chlorure ferrique pour des températures de réaction comprises entre 250°C et 1300°C.

Jusqu'à 400°C, la plupart des équipes mentionnent comme phase majoritaire le composé d'insertion graphite-$FeCl_2$, avec parfois un peu de chlorure ferreux libre ou des particules de fer α. A plus haute température, la réduction est plus complète et le produit majoritaire est du fer α, dans la plupart des cas situé en périphérie des feuillets graphitiques, et facilement éliminé par lavage. Certains auteurs mentionnent l'existence d'un composé graphite-fer: si la vitesse de chauffe est particulièrement lente, l'hydrogène pourrait-il diffuser suffisamment pour réduire in-situ l'halogénure métallique en métal?

Au-delà de sa température de fusion (675°C), le chlorure ferreux a tendance à se regrouper pour former des îlots en inclusion entre les feuillets de graphène.

L'hydrogène ne s'insérant pas, c'est le chlorure ferrique du composé d'insertion graphite-$FeCl_3$ précurseur qui a tendance à migrer vers la périphérie des plans de graphène où il est réduit en fer métallique.

Tableau 1 - Réduction des composés G-$FeCl_3$ par l'hydrogène.

T (°C)	Composé initial	Type de graphite	Composés obtenus					Date	Ref
			$FeCl_2$	G-$FeCl_2$	fer α	G-Fe	carbures		
250	G-$FeCl_3$ 65% $FeCl_3$	G.N.* Bavière Ø=1-10µm Ø=1-2,5mm		s=1				1983	41
300	$C_{12}FeCl_3$		+	ε	ε			1974	58
350	G-$FeCl_3$ 65% $FeCl_3$	G.N.Bavière Ø=1-10µm Ø=1-2,5mm		s=2				1983	41
375	C_7FeCl_3 $C_{12}FeCl_3$			C_7FeCl_2 $C_{12}FeCl_2$				1968	34
	C_8FeCl_3	G.N.Madagascar		+	+			1977 1978	77 35
375-400	G-$FeCl_3$ 60% $FeCl_3$ 46% $FeCl_3$	G.N.Zavalevskii 50-100 µm 250-500 µm G.colloïdal		$FeCl_2$: 54% 40%				1970	73
400	8,7% $FeCl_3$	graphimet $FeCl_3$-15	+		+	+		1982	25
	G-$FeCl_3$ s=1	G.N.Madagascar Ø=3mm		s=1				1981	42
				+	+			1979	59
	G-$FeCl_3$ s=1	G.N.Madagascar G.N.Ceylan G.artificiel		+				1962	1
450	$C_{12}FeCl_3$		+		+			1974	58
150-550	s=1-6	G.N.Ceylan			45%	55%		1986	18
600	G-$FeCl_3$ s=1	G.N.Madagascar Ø=3mm		s=3	+		hexagonal	1981	42
	$C_{12}FeCl_3$				+			1974	58
250-600	56% $FeCl_3$				+			1970	2
150-625	2-60%$FeCl_3$ s=2+1 2-60%$FeCl_3$	G.N.Ceylan e=1-20 µm Ø=30-100 µm			+	+		1988 1989 1990	20 23 24
			Fe^{2+}		+			1989	21
400-700			+		+	+		1971	4
400-800	C_9FeCl_3 $C_{18}FeCl_3$				+			1975	8
600-800					+			1971	3
800	G-$FeCl_3$ s=1	G.N.Madagascar Ø=3mm			+		Fe_3C	1981	42
1300	G-$FeCl_3$ s=1	G.N.Madagascar G.N.Ceylan G.artificiel	+		+			1962	1

* G.N. = Graphite Naturel

2. RÉDUCTION PAR LES MÉTAUX ALCALINS EN PHASE VAPEUR.

Réducteurs plus puissants que l'hydrogène, les métaux alcalins ont l'avantage de s'insérer spontanément dans le graphite. Mais, contrairement à la réduction par l'hydrogène au cours de laquelle le produit secondaire, volatil, s'élimine, il se forme dans le cas de la réduction par ces métaux, l'halogénure alcalin correspondant. Or celui-ci peut parfois être gênant pour la caractérisation du produit réduit. De plus, si le métal alcalin M est en excès, il peut également former des composés d'insertion MC_X. La complexité des produits issus de ce type de réduction est donc accrue.

Le potassium est de loin le métal alcalin le plus utilisé; lithium et sodium apparaissent peu dans le domaine de la réduction des halogénures des métaux de transition. Quant aux alcalins les plus lourds, rubidium et césium, ils n'ont, à notre connaissance, jamais été employés.

En 1962, Gross (1) utilise le potassium pour compléter la réduction par l'hydrogène. Une réduction par ce dernier à 1300°C, suivie de plusieurs traitements par le potassium, avec élimination de ce métal en excès et du chlorure de potassium par lavage à l'eau bouillante et chauffage dans l'azote à 1300°C, permettent de préparer un produit ne contenant que du graphite et du fer, avec moins de 1% de chlore.

Kalucki et Morawski travaillent également avec le potassium comme second réducteur après l'hydrogène, ou comme "dopant", en vue de préparer des catalyseurs.

En 1981 (17), une première étude porte sur un composé graphite-$FeCl_3$ réduit par l'hydrogène à 500°C, puis activé par du potassium et testé comme catalyseur pour la synthèse de l'ammoniac.

Plus récemment (20), un produit issu d'une réduction lente par l'hydrogène entre 150°C et 625°C est traité (après lavage par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique pour éliminer le fer α) par du potassium à 350°C. Une étude par spectroscopie Mössbauer (21) indique une réduction totale des deux types de fer (+2) observés avant réaction avec le potassium, et une transformation du composé graphite-fer en fer α. Tout le fer contenu est sous forme de fer α, localisé probablement entre les feuillets graphitiques car il est devenu très peu sensible à l'acide chlorhydrique.

Une étude par diffraction des rayons X d'un produit préparé de façon analogue par double réduction montre également la disparition de la phase composé d'insertion au profit du fer α. Elle met aussi en évidence la présence de chlorure de potassium ainsi que l'apparition d'une nouvelle phase de période d'identité comprise entre 1200 et 1380 pm (23) ou 1300 et 1490 pm [4] (24) dépendant du taux de potassium. Des sites Fe-C-K

[4] Les unités utilisées par les auteurs ont été respectées.

seraient responsables de l'activité catalytique [5] pour la synthèse de l'ammoniac, activité maximale pour un rapport K/Fe = 5/6. Cette valeur diffère de celles proposées par Novikov et al. en 1976 (9) et en 1981 (13) qui sont comprises entre 5 et 7.

C'est aussi comme éventuels catalyseurs de la synthèse de l'ammoniac que Ichikawa et al. (36) mentionnent les systèmes G-$FeCl_3$-Na, G-$FeCl_3$-Rb et surtout G-$FeCl_3$-K.

Cependant, les métaux alcalins en phase vapeur ont surtout été étudiés comme réducteurs directs des halogénures des métaux de transition insérés dans le graphite.

En 1974, Tricker et al. (38) suivent par spectroscopie Mössbauer la réduction par le potassium à différentes températures. L'obtention d'un spectre ne présentant que les caractéristiques du fer α nécessite un chauffage à 680°C pendant trois heures. Après cinq heures à 300°C, le spectre met en évidence outre du graphite-$FeCl_3$ qui n'a pas réagi, le composé d'insertion graphite-$FeCl_2$, intermédiaire de la réaction.

Entre 1975 et 1984, différents travaux de l'équipe de Novikov portent sur la réduction par le potassium.

En 1975 (7), ils obtiennent à basse température, 100-150°C, à partir de différents précurseurs (G-$FeCl_3$, G-$CoCl_2$, G-$NiCl_2$, G-$PdCl_2$, G-$PtCl_4$, G-$OsCl_3$, G-$MoCl_5$, G-WCl_6, G-$CuCl_2$), les composés d'insertion graphite-métal correspondants. Dans le cas particulier du fer, une étude par spectroscopie Mössbauer révèle que celui-ci est engagé dans un complexe π avec le graphite, du même type que celui obtenu après réduction par le biphényl-lithium (72).

Or, la période d'identité déduite des études par diffraction des rayons X sur des produits issus de réactions avec divers réducteurs vaut I_c = 5,9 à 6,0 Å (8); les interactions devraient être essentiellement de type Van Der Waals, mais la spectroscopie Mössbauer montre que le fer est engagé dans des complexes avec le graphite, ce qui implique un autre type d'interaction. En tenant compte de ces observations, les auteurs proposent une structure nouvelle pour les composés G-$FeCl_3$ + K ou G-Fe + K (figure 1); elle serait également valable pour les systèmes graphite-cobalt et graphite-manganèse (13). Les produits graphite-métal + potassium (G-MCl_x réduits et "dopés" au potassium) sont étudiés essentiellement pour leur propriétés catalytiques (synthèse de l'ammoniac à partir de H_2 et N_2, d'hydrocarbures C_1-C_3 à partir de CO et H_2...).

---

[5] Les composés KC_n de stade supérieur à 1 ayant des propriétés de tamis moléculaire, le rôle du potassium ne serait-il pas de faciliter la pénétration des réactifs dans la masse catalytique?

Une étude par spectroscopie de rayons X (12) sur un composé graphite-$CoCl_2$ réduit par le potassium indique une ressemblance entre le spectre du produit obtenu et celui du cobalt métallique, ce qui indique qu'une quantité importante de cobalt est sous forme de clusters métalliques.

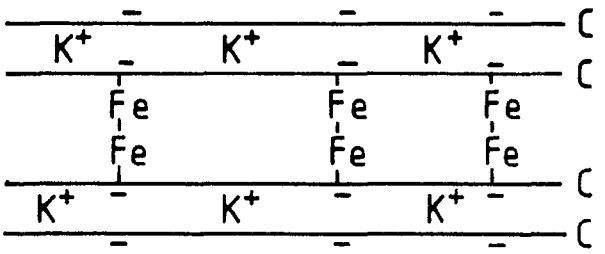


Figure 1 - Structure proposée par Novikov et al. (13) en 1981 pour le système G-Fe-K.

La diversité des résultats est en partie liée à l'influence de la température de réduction. En 1984, Novikov et al. (16) confirment l'existence d'un composé graphite-fer (existence de complexes?) pour une basse température (90°C) tandis qu'à 300°C, celui-ci serait accompagné de fer métallique. Au-delà de 350°C, le fer α libre constitue la phase majoritaire (9).

En 1977, Boehm et al. (40) réduisent un composé $C_{26}FeCl_3$ par le potassium à 250°C. L'examen par diffraction des rayons X du produit issu de la réaction révèle les réflexions caractéristiques du chlorure de potassium et du fer α, tandis qu'apparaît faiblement la raie 002 du graphite.

Les récentes études de Béguin et al. (27, 28, 29, 80) corroborent ce dernier résultat. Des composés graphite-$FeCl_3$, graphite-$CoCl_2$, graphite-$NiCl_2$ réduits à 300°C (ou 400°C dans certains cas pour G-$NiCl_2$) par le potassium en phase vapeur sont étudiés par diffraction des rayons X, X.P.S. (*X-ray Photoelectron Spectrometry*), et microscopie électronique à transmission. La première méthode met en évidence la présence de métal, de chlorure de potassium et des binaires KC_8 et KC_{24} en faible quantité. La microscopie électronique confirme la présence de particules métalliques (d'environ 300 Å) dispersées uniformément entre les feuillets graphitiques. Ces résultats sont également confirmés par spectroscopie Mössbauer et spectroscopie d'absorption des rayons X (29, 30).

Des résultats non encore publiés (66) sur les systèmes graphite-$FeCl_3$, graphite-$CoCl_2$ et graphite-$FeCl_3$-$CoCl_2$ réduits par le potassium à différentes températures précisent les précédents notamment en ce qui concerne la taille des particules métalliques incluses entre les feuillets graphitiques.

Dans le cas du système graphite-$NiCl_2$ (26), lithium, sodium et potassium ont été utilisés respectivement à 250°C, 130°C, 160°C et 400°C. Quelle que soit la température de réduction, l'analyse par X.P.S. montre que le nickel est à l'état métallique. Les études cristallographiques le confirment également et mettent en évidence les chlorures LiCl, NaCl, KCl, et dans le cas du potassium, les phases KC_n en faible quantité.

Le tableau 2 regroupe la plupart des résultats obtenus par différentes équipes sur les composés graphite-$FeCl_3$ réduits par le potassium en phase vapeur entre 90°C et 680°C. La plus grande partie des travaux concordent: ce type de réduction conduit à la formation de fer α sous forme de particules tridimensionnelles en inclusion entre les feuillets graphitiques. Le potassium, pouvant s'insérer, réduit in-situ Fe^{3+} en Fe^{2+} puis en Fe^0 et les atomes de fer coalescent pour former des nodules dont la taille dépend de la température de réduction (dimensions moyennes de quelques centaines d'Angströms). La majorité des particules est difficilement accessible à la fois aux solvants et à l'oxygène de l'air. Ces produits sont donc assez stables dans le temps.

Tricker et al. (38) se distinguent en obtenant un composé d'insertion graphite-$FeCl_2$ pour une température de réduction allant jusqu'à 350°C. Mais il faut préciser le paramètre temps de réaction qui jusque-là n'a pas encore été mentionné. En effet, l'échantillon comportant une grande quantité de $FeCl_2$ a été chauffé 5 heures à 300°C puis 24 heures à 350°C.

La cinétique de la réduction dépend également de la dimension des cristallites de graphite, de la forme et du volume du réacteur, enfin du vide qui y règne.

D'autre part, il semblerait qu'il soit possible d'obtenir à basse température (90°C, 100-150°C) un composé d'insertion graphite-fer (16) dont la période d'identité serait de 5,9-6,0 Å et/ou un complexe graphite-fer zérovalent (7). Le composé graphite-fer serait même observé après une réduction à 300°C, mais accompagné de fer métallique.

Il est également à noter que, dans certaines conditions de réaction, des composés de bi-insertion peuvent être formés. En effet, Hérold et al. (84), par action ménagée de la vapeur d'un métal alcalin M sur des composés d'insertion graphite-$CoCl_2$ et graphite-$CdCl_2$ de deuxième stade, obtiennent des composés de bi-insertion G-$CoCl_2$-M et G-$CdCl_2$-M. La réduction n'est pas totalement évitée; elle est plus marquée dans le cas du sodium en raison de la température élevée nécessaire à la vaporisation du métal.

Quelques études ont porté sur la réduction par les alcalins à l'état liquide. En 1977, Vangélisti et Hérold (32) réduisent le trichlorure d'or inséré dans le graphite par du potassium liquide. Ils obtiennent du chlorure de potassium inclus dans le matériau carboné et la phase métallique or.

En 1978 (31), l'action du potassium liquide à 250°C sur des composés $C_{25}TaCl_5$, suivie d'une distillation du potassium en excès, conduit à une dispersion de tantale métallique dans le graphite. Les dimensions moyennes des particules, partiellement carburées, sont comprises entre 300 et 600 Å.

Tableau 2 - Réduction des composés G-$FeCl_3$ par le potassium en phase vapeur.

T (°C)	Composé initial	Type de graphite	Seconde réduction après	Composés obtenus				Date	Ref
				G-$FeCl_2$	fer α	G-Fe	complexe G-Fe(0)		
90						+		1984	16
100-150							+	1975	7
250	$C_{26}FeCl_3$	G.N.Bavière Ø=50µm			+			1977	40
300					+	+		1984	16
	$C_{6,4}FeCl_{3,14}$	GMP *			+			1990	66
	$C_{10,8}FeCl_{2,5}$ s=2+3 s=2	G.N.Ceylan Ø<2µm 40<Ø<60µm			+			1988 1988 1989 1990	27 28 29 80
	C_7FeCl_3			+				1974	38
350				+	+			1974	38
					+			1976	9
	2-60%$FeCl_3$	G.N.Ceylan e=1-20µm Ø=30-100µm	H_2		+			1989 1989 1990	21 23 24
500	G-$FeCl_3$ s=1	G.N.Madagascar G.N.Ceylan G.artificiel	H_2		+			1962	1
680	C_7FeCl_3				+			1974	38

* GMP = Graphite Micronique Plat.

3. RÉDUCTION PAR LES MÉTAUX ALCALINS EN MILIEU SOLVANT.

Les métaux alcalins liquides sont peu utilisés: leur manipulation est peu aisée et leur réaction avec les halogénures peut être violente. Ainsi, le plus souvent, ils sont employés sous forme complexée dans divers solvants. Les réactions se font parfois à basse température, dans le cas des complexes avec l'ammoniac liquide, ou plus couramment à température ambiante, avec le sodium dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), le diphényl-lithium, le naphtalène-potassium ou le naphtalène-lithium dans le tétrahydrofurane (THF).

Comme précédemment avec les métaux alcalins en phase vapeur, les matériaux issus de la réduction vont contenir des produits "secondaires", le chlorure du métal alcalin et dans la plupart des cas le solvant qui accompagne l'alcalin au cours de l'insertion.

En 1962, Klotz et Schneider (67) ont été les premiers à réduire un composé G-$FeCl_3$ par le sodium dans l'ammoniac liquide.
En travaillant à -70°C, ils obtiennent un matériau contenant 22% de fer. Le chlorure de sodium est en partie éliminé par plusieurs lavages à l'ammoniac liquide. La consommation de sodium correspondrait à la stœchiométrie du composé G-$FeCl_3$ initial. La réduction serait donc complète. Les échantillons présentent cependant une très faible densité, au maximum 0,1 g/cm^3; ils sont donc, au moins partiellement, exfoliés. Le produit obtenu reste ferromagnétique après différents traitements à l'acide chlorhydrique concentré, ce qui indique que le fer est majoritairement situé entre les feuillets, donc peu accessible. Les études magnétiques montrent que, d'une part le point de Curie, d'autre part l'aimantation à saturation ramenée à la quantité de fer incluse, correspondent aux valeurs caractéristiques du fer métallique. Ces résultats suggèrent, bien qu'il n'y ait pas d'étude de diffraction des rayons X, que le fer se trouverait plutôt sous forme de nodules en inclusion que sous forme de monocouches entre les plans graphitiques.

Les travaux de Knappwost et Metz en 1966 (74) puis en 1969 (68, 69) font suite aux précédents. Des composés graphite-$FeCl_3$ de premier stade sont réduits par le sodium dans l'ammoniac liquide. Une étude par diffraction des rayons X met en évidence un composé graphite-fer de premier stade de période d'identité I_c = 5,9 Å. Cette distance correspond d'ailleurs à la somme des distances 2,54 Å (diamètre atomique du fer) + 3,35 Å (distance interplanaire du graphite) = 5,89 Å. D'autres réflexions systématiquement présentes sont prudemment indexées comme des hk d'une couche de fer bidimensionnelle. Les distances correspondantes: 3,59 Å, 2,54 Å, 2,07 Å, 1,80 Å

concorderaient avec le diamètre atomique du fer dans un empilement compact bidimensionnel.

L'existence d'un composé d'insertion graphite-fer est partiellement confirmée par Novikov et al., mais les conclusions de leurs études successives restent parfois contradictoires.

Leurs premiers résultats obtenus avec le sodium dans l'ammoniac liquide, en 1970 (2) et 1971 (3), diffèrent de ceux des auteurs précédents. En effet, ils concluent que l'action de ce réducteur sur des composés graphite-chlorure de métal de transition entraîne la sortie de l'halogénure métallique et sa réduction à l'extérieur du réseau graphitique.

D'après eux, seule l'action de complexes avec des métaux alcalins permettrait une réduction in-situ de l'halogénure: la réduction par le complexe diphényl-lithium dans le THF fait l'objet de plusieurs études.

Leurs premières publications (2, 3) mentionnent que la réduction a lieu entre les feuillets graphitiques, y laissant la majeure partie du métal. Ceci a été mis en évidence pour différents chlorures insérés: $MoCl_5$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_3$. Cependant, bien que l'analyse chimique révèle la présence de 15 à 25% de métal dans ces composés, leur étude par diffraction des rayons X ne permet pas de mettre en évidence du métal cristallisé.

Différents travaux de spectroscopie Mössbauer sont réalisés sur les produits contenant du fer issus d'une réduction par le diphényl-lithium. En 1971 (72), les premiers spectres révèlent la présence d'un doublet (I.S. = 0,6 mm/s [6] ; Q.S. = 0,9 mm/s à 80 K) attribué à un complexe π graphite-fer(0), dont la proportion ne dépasserait pas 45%. Cette phase ne serait pas très stable et aurait tendance à se décomposer en clusters ferromagnétiques ou superparamagnétiques d'atomes de fer. D'autre part, l'existence d'un sextuplet confirme la présence de fer α. Ces résultats sont affinés en 1973 (6): la spectroscopie Mössbauer met en évidence du fer sous trois états différents: des clusters de fer α superparamagnétique, des domaines de complexes graphite-fer(0) et des clusters intermédiaires, superparamagnétiques, dont la structure serait celle de monocouches de fer entre les plans graphitiques (composé d'insertion graphite-fer).

Un traitement à 600°C sous courant d'hydrogène après lavage à l'acide chlorhydrique dilué élimine LiCl et les molécules de THF et fait croître la taille des clusters de fer α.

---

[6] Les valeurs sont données par rapport au nitroprussiate de sodium (pentacyanonitrosoferrate III de sodium dihydraté).

Parallèlement et uniquement dans le cas des systèmes graphite-fer, une étude par diffraction des rayons X (4) conduit aux observations suivantes: pour des échantillons issus de la réduction de composés G-$FeCl_3$ ou G-$FeCl_2$ de deuxième stade, elle met en évidence du graphite, du chlorure de lithium, et une phase de période d'identité I_c = 9,5 Å (raies 001 et 002 faibles et diffuses). Celle-ci correspondrait à l'alternance d'une couche de fer et de deux couches de graphite. Cependant, cette même valeur de I_c est également obtenue pour des échantillons issus de la réduction de binaires de premier stade. Or, la raie qui correspondrait à une réflexion 002 (distance de 4,66 Å) est la plus intense et reste observable même après un traitement sous courant d'hydrogène à 600°C. Elle est de plus comparable au double de la distance entre le fer et les atomes de carbone dans les complexes du fer avec les oléfines et dienes (4,1 Å à 4,4 Å). Cette phase correspondrait donc au complexe π graphite-fer mis en évidence par spectroscopie Mössbauer.

Des études de magnétisme (4) confirment cette hypothèse puisqu'elles montrent que 20 à 70% du fer n'est pas ordonné (complexe zérovalent du fer avec le graphite), tandis que 30 à 80% est ordonné.

En 1975 (8), une nouvelle étude regroupant les résultats obtenus avec divers réducteurs, en particulier le sodium dans l'ammoniac liquide et différents complexes avec les métaux alcalins, apporte les résultats qui vont suivre.

Dans le cas de la réduction par le sodium dans l'ammoniac liquide, les résultats présentés (8) diffèrent notablement des premiers déjà exposés (2, 3). En effet, la réduction in-situ d'un composé G-$FeCl_3$ de premier ou deuxième stade est obtenue et la diffraction des rayons X révèle une phase dont la distance interplanaire serait comprise entre 5,8 et 6,0 Å.

Les mesures de susceptibilité magnétique indiquent que le fer est à l'état paramagnétique, la proportion de phase ferromagnétisme étant insignifiante.

Les spectres Mössbauer sont constitués principalement (90%) d'un doublet (I.S. = 0,6 mm/s; Q.S. = 0,9 mm/s à 80 K) déjà observé dans le cas de la réduction par le diphényl-lithium, attribué à un complexe graphite-fer(0).

La convergence des études magnétiques et de spectroscopie Mössbauer est en faveur de l'existence d'un complexe faible graphite-fer zérovalent.

Dans le cas de la réduction par le diphényl-lithium, la diffraction des rayons X met également en évidence une phase dont la distance interplanaire est comprise entre 5,8 et 6,0 Å. Elle pourrait correspondre à des domaines de composé d'insertion de premier ou deuxième stade.

La spectroscopie Mössbauer confirme la présence simultanée de clusters de fer ferromagnétique et superparamagnétique, ainsi que l'existence de complexes paramagnétiques (20 à 40%). Une étude de susceptibilité magnétique en fonction de la température permet de déterminer le moment magnétique du fer dans ces complexes qui vaudrait 4,8 μB et correspondrait à 4 électrons non appariés. La structure électronique du fer serait $3d^6\ 4s^{0,35}$.

Les matériaux issus d'une telle réduction seraient donc constitués d'un mélange d'au moins trois phases dont la proportion dépendrait du réducteur:

- complexe graphite-fer zérovalent (paramagnétique)
- composé d'insertion graphite-fer
- clusters de fer métallique en inclusion (ferromagnétique ou superparamagnétique)

Cependant une ambiguïté subsiste au sujet des distances interplanaires observées dans les composés réduits. Avant d'aborder le fer, l'exemple significatif du molybdène sera décrit.

Dans le cas du molybdène, d_i vaut entre 3,7 et 4,0 Å, valeur très petite puisque la distance interplanaire du graphite est de 3,35 Å (la distance interplanaire pour un composé G-$MoCl_5$ est de l'ordre de 9,20 à 9,30 Å). Elle ne peut en aucun cas correspondre à la somme de 3,35 Å et du diamètre atomique du molybdène: $3,35 + (2 \times 1,40) = 6,15$ Å, donc à de simples forces de Van Der Waals. Il existe par conséquent des interactions chimiques fortes entre les atomes de molybdène et le réseau graphitique. De plus, la distance de 3,7-4,0 Å est proche de celle observée entre deux plans de benzène dans les complexes du molybdène avec ces molécules insaturées. La structure des composés graphite-molybdène se rapprocherait donc plutôt des complexes π du molybdène, le graphite jouant le rôle de ligand aromatique π.

Le cas du fer est plus ambigu: en effet, la distance interplanaire observée pour les composés réduits vaut entre 5,8 et 6,0 Å et peut s'interpréter de diverses manières:

- elle peut correspondre à la somme de la distance interplanaire du graphite et du diamètre atomique du fer

$$3,35 + (2 \times 1,26) = 5,87 \text{ Å}$$

- mais la présence simultanée de réflexions correspondant à des distances telles que 4,4 Å, proches de valeurs observées dans certains complexes π du fer, le comportement paramagnétique de certaines phases ont conduit Novikov et al. (82) en 1979 à proposer une nouvelle structure (figure 2).

La distance interplanaire observée correspondrait alors à la somme de deux distances fer-ligand aromatique et d'une distance fer-fer.

Cette structure du complexe π G-Fe(0) est proposée à partir de l'étude de la structure électronique de composés de premier stade réduits par le sodium dans l'ammoniac liquide ou le naphtalène-lithium dans le tétrahydrofurane.

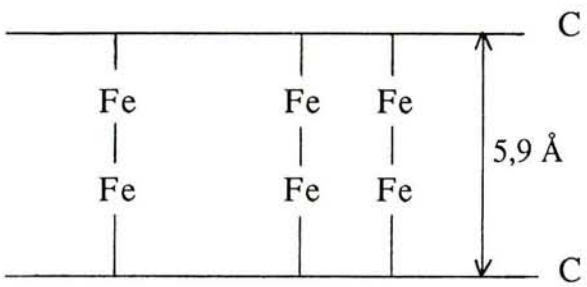


Figure 2 - Structure du complexe graphite-fer proposée par Novikov et al. en 1979 (82).

Des expériences analogues (12) menées sur des composés graphite-$CoCl_2$ réduits par le sodium dans l'ammoniac liquide, le diphényl-lithium ou le naphtalène-lithium dans le THF ont également révélé des complexes graphite-cobalt zérovalent, le graphite jouant le rôle de ligand π.

En 1985, Novikov et al. (83) étudient l'environnement atomique proche du fer par E.X.A.F.S. *(Extended X-ray Absorption Fine Structure)*, au seuil d'absorption K du fer: ils comparent les spectres de composés graphite-$FeCl_3$ de premier et de deuxième stades réduits par le diphényl-lithium dans le THF, aux spectres du fer métallique (fer α) et du ferrocène $Fe(C_5H_5)_2$. L'analyse des transformées de Fourier dans le domaine de distances comprises entre 1 et 5 Å leur permet de confirmer et de préciser la structure du complexe π précédemment proposée.

Les atomes de fer se situeraient de part et d'autre des plans de graphite, au centre des hexagones, à une distance proche de 1,41 Å (la distance cycle pentadiényl - fer dans le ferrocène est de 1,41 Å). La distance entre deux plans de fer, dans l'espace interfeuillet, serait comprise entre 2,8 et 3,1 Å. Si le schéma précédent restait valable, l'empilement des couches graphitiques serait du type A/A/A...

Des distances fer-fer proches de celles présentes dans le fer massif sont également observées et confirment ainsi la présence de clusters métalliques tridimensionnels en inclusion entre les feuillets de graphène.

En 1989 (89), une nouvelle étude par E.X.A.F.S. portant sur des composés G-$FeCl_3$ de premier stade et G-$NiCl_2$ de deuxième stade réduits par le diphényl-lithium complète ces derniers résultats.

Elle confirme que les atomes de fer peuvent former des complexes π dans lesquels le réseau de carbone joue le rôle de ligand aromatique polydentate; parallèlement, et dans des proportions variables, il peut apparaître une phase magnétique constituée de microclusters caractérisés par une large distribution de tailles. Dans cette dernière phase, les valeurs des distances Fe-Fe sont inférieures de 10% à celles du fer α et la coordinence est plus faible. Quant au complexe π, sa structure est représentée figure 3. L'empilement des couches de graphite est du type A/B/A/B...La distance (d_1) des atomes de fer au plus proche plan de graphite est de 1,41 Å; ils sont situés au centre des hexagones, donc à une distance (d_2) de 2,46 Å les uns des autres.

Ces atomes ne sont pas isolés dans l'espace interfeuillet, mais sont associés en groupe de 2 à 4 atomes. Leurs éléments structuraux sont les dimères formés par 2 atomes de fer liés à 2 hexagones de graphite voisins (d_2 = 2,46 Å). La plus petite distance entre deux atomes de fer liés à deux feuillets de graphite différents vaut 2,87 Å (d_3).

Par contre, le cas du nickel est très différent puisque l'interprétation du spectre E.X.A.F.S. du composé G-$NiCl_2$ réduit, par comparaison avec celui du nickel métallique, aboutit à un composé d'insertion graphite-nickel. Celui-ci constituerait des îlots dont l'étendue serait de l'ordre de 100 Å.

La distance interplanaire vaut 5,9 Å; l'espace interfeuillet contient une monocouche métallique; les atomes de nickel sont situés au centre des hexagones de graphite, dans un arrangement hexagonal compact, la distance Ni-Ni valant 2,47 Å.

L'empilement de ce composé d'insertion étant du type A/Ni/B/A/Ni/B/A..., les plans de nickel ne seraient pas au centre de l'espace interfeuillet, mais se placeraient de telle sorte que les distances Ni-C (d) et Ni-C' (d') soient les mêmes et égalent 3,1 Å (figure 4). Cette valeur de 3,1 Å dépasse largement la longueur d'une liaison covalente Ni-C (de l'ordre de 1,9 à 2,0 Å); elle est proche de la somme du rayon covalent du nickel (1,25 Å) et du rayon de Van Der Waals du carbone (1,8 Å). Les interactions entre le nickel et le graphite seraient donc intermédiaires entre la covalence et les forces de Van Der Waals.

L'existence d'un composé graphite-fer(0) est également soupçonnée par Jadhao et al. (58) qui étudient par spectroscopie Mössbauer des échantillons $C_{12}FeCl_3$ réduits par le sodium dans l'ammoniac liquide et le diphényl-lithium dans le THF. Cependant leur réduction ne semble pas totale puisque ces auteurs observent simultanément deux types de fer divalent et parfois de l'amidure de fer.

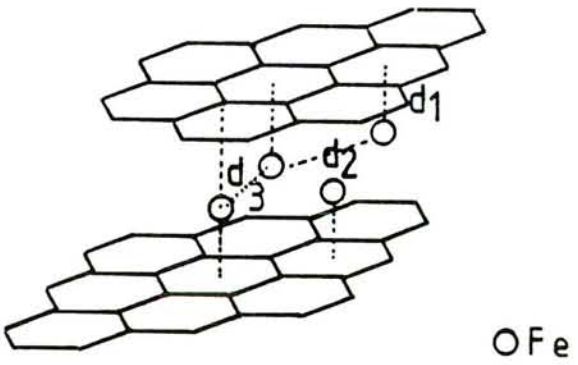


Figure 3 - Modèle du complexe G-Fe proposé par Volpin et al. en 1989 (89).

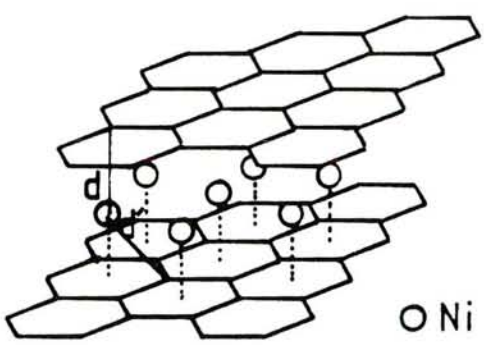


Figure 4 - Modèle du composé d'insertion G-Ni proposé par Volpin et al. en 1989 (89).

De même, en 1981, Schlögl et Boehm (42) n'obtiennent pas la réduction complète du composé initial graphite-$FeCl_3$ de premier stade, mais un mélange de composé graphite-$FeCl_2$ de deuxième stade et de fer métallique. Boehm et al. (40) atteignent une réduction quasi totale avec une solution de sodium dans l'hexaméthylphosphotriamide. La diffraction des rayons X permet de mettre en évidence du fer α, du chlorure de sodium et deux raies non identifiées (6,10 Å et 5,25 Å), peut-être dûes à l'intercalation de HMPT.

Les composés naphtalène-sodium et naphtalène-potassium sont les moins souvent utilisés.

Schlögl et Boehm (42) mentionnent en 1981 l'obtention de fer métallique accompagné d'une faible proportion de G-$FeCl_2$ et d'oxyde de fer dans la réduction d'un composé G-$FeCl_3$ de premier stade par le naphtalène-potassium.

Tandis que Novikov et al. (4) obtiennent des résultats différents par action du naphtalène-sodium dans le THF sur des composés G-$FeCl_3$ de premier et deuxième stades: la diffraction des rayons X révèle un mélange de graphite, de NaCl, très peu de fer α, et un composé d'insertion graphite-fer de période d'identité 6,32 Å et 9,75 Å respectivement pour un premier et un deuxième stade. L'augmentation de I_c de 5,8 Å à 6,32 Å pourrait être dûe, d'après les auteurs, à l'insertion de THF.

Ce type de réducteur peut être utilisé à plus grande échelle, puisque la société *Jonhson Matthey (Produits Alfa)* (85) propose une série de catalyseurs appelés "graphimet". Dans ces composés, la distance entre les atomes métalliques est de l'ordre de 5 Å ; tandis que la distance entre deux plans de graphite supportant un réseau métallique varie entre 6 et 7 Å. Ils sont préparés par réduction de composés G-MCl_x (M = Fe, Co, Ni, Cu, Pt) par le diphényl-lithium, suivie de lavages et d'un séchage sous vide.

Ces "graphimets" sont étudiés en 1981 par Freeman et al. (75) par microscopie électronique à transmission, particulièrement en haute résolution. Ils observent des clusters métalliques dont la taille est comprise entre 10 et 100 Å, situés essentiellement en surface ou sur les bords des feuillets graphitiques. Dans le cas du fer, les distances mesurées en haute résolution et les données fournies par la spectroscopie Mössbauer ainsi que par la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons convergent: le fer est majoritairement sous forme de Fe_3O_4.

Le tableau 3 rassemble l'essentiel des résultats obtenus au sujet de la réduction des composés graphite-chlorure ferrique par les métaux alcalins en milieu solvant.
Ce mode de réduction peut conduire à trois principaux types d'arrangement du fer:

- nodules de fer α le plus souvent en inclusion entre les plans de graphène.

- complexe paramagnétique graphite-fer zérovalent pour lequel Novikov et al. proposent une structure avec double couche de fer, l'organisation dans le plan étant irrégulière.

- composé d'insertion graphite-fer de distance interplanaire 5,8 à 6,0 Å mis en évidence la première fois par Knappwost et Metz. Dans ce cas, l'organisation dans le plan n'est pas aléatoire: ces auteurs proposent également des distances correspondant aux réflexions hk pour la couche de fer bidimensionnelle.

Dans certains cas, ces différentes phases peuvent coexister dans un même échantillon avec des proportions qui dépendent alors du réducteur.

Tableau 3 - Réduction des composés G-$FeCl_3$ par les alcalins en milieu solvant.

Réducteur	Composé initial	Type de graphite	Composés obtenus				Date	Ref.
			Fe (II)	fer α	G-Fe	complexe G-Fe(0)		
Na (NH_3liq.)				?			1962	67
	G-$Fecl_3$ s=1				+		1966 1969	74 68,69
	C_9FeCl_3 $C_{18}FeCl_3$ s=1			+ + ε	ε	90% +	1970 1971 1975 1979	2 3 8 82
	$C_{12}FeCl_3$		2 types			+	1974	58
	G-$FeCl_3$ s=1	G.N.Madagascar Ø = 3 mm	G-$FeCl_2$ s=2	+			1981	42
Na (HMPT)				+			1977	40
diphényl-Li (THF)	C_9FeCl_3 $C_{18}FeCl_3$			+	+	+	1970 1971 1973 1975	2 3,4,72 6 8
	s=1 ou 2			+		+	1985	83
	G-$FeCl_3$ s=1	G. en poudre		+		+	1989	89
	$C_{12}FeCl_3$		2 types			+	1974	58
	G-$FeCl_3$ s=1	G.N.Madagascar		+	+		1978	39
naphtalène-Li (THF)	G-$FeCl_3$ s=1			+	+	+	1971 1979	4 82
naphtalène-Na (THF)				ε	+		1971	4
naphtalène-K (THF)				+	+		1971	4
	G-$FeCl_3$ s=1	G.N.Madagascar Ø = 3 mm	ε	+			1981	42

4. RÉDUCTION PAR $LiAlH_4$, $NaBH_4$ ET BuLi.

Contrairement au cas précédent où les métaux alcalins étaient engagés dans des complexes, ils établissent cette fois des liaisons fortes pour former des hydrures ($LiAlH_4$, $NaBH_4$), ou des organométalliques comme le butyl-lithium (BuLi). Ces molécules solvatées par différents solvants (tétrahydrofurane, alcool méthylique, eau, hexane,...) peuvent réduire les halogénures insérés dans le graphite.

En 1970, Novikov et al. (2) sont les premiers à utiliser $LiAlH_4$ et $NaBH_4$ comme réducteurs de composés d'insertion graphite-halogénure métallique. Un composé graphite-$FeCl_3$ (contenant 56% de chlorure ferrique) après réaction avec $LiAlH_4$ dans le THF (tétrahydrofurane) pendant 6 heures est constitué de 13,5% d'aluminium, 15,5% de fer, 30% de chlore, 38% de carbone et 2% d'hydrogène. La réaction avec $NaBH_4$ dans l'éthanol conduit à un produit contenant 1,7% de bore.

Une étude de 1971 (3) indique que les composés d'insertion avec $MoCl_5$, $MnCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ et $CuCl_2$ ne sont pas réduits par $LiAlH_4$ ou $NaBH_4$ mais ces hydrures seraient capables de s'insérer, au moins partiellement, dans le réseau graphitique.

En 1975, des études plus systématiques conduisent Novikov et al. (8) à des résultats différents. En effet, dans le cas de $LiAlH_4$, ils obtiennent une réduction entre les feuillets sans perte de métal. La diffraction des rayons des X révèle des composés d'insertion graphite-fer de premier et deuxième stades dont la distance interplanaire vaudrait 5,8 à 6,0 Å; tandis que la présence d'un complexe graphite-fer zérovalent est mise en évidence par spectroscopie Mössbauer. Dans le cas d'un produit réduit par $NaBH_4$, la spectroscopie Mössbauer montre également, en plus d'un doublet attribué à du fer divalent, le doublet correspondant à un complexe graphite-fer(0).
Ces réductions seraient donc parfois incomplètes mais conduiraient majoritairement à des complexes π graphite-fer zérovalent.

Un complexe π du même type, graphite-cobalt, est mis en évidence sur des échantillons G-$CoCl_2$ réduits par $NaBH_4$ (12).

En 1981, Schlögl et Boehm (42) obtiennent après réduction d'un composé graphite-chlorure ferrique de premier stade par $LiAlH_4$ dans le THF, un produit renfermant 5,1% de fer, constitué du mélange des phases suivantes:

- composé G-$FeCl_2$ de deuxième stade
- peu de fer métallique
- oxydes de fer.

Tandis que la réduction par $NaBH_4$ les conduit à un composé contenant majoritairement de l'oxyde de fer.

En 1987, Yazami (48) publie les premiers résultats de réductions par le n-butyl lithium (nBuLi = LiC_4H_9) dans l'hexane de composés de premier stade avec $MnCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$ et $NiCl_2$. Les réactions peuvent être décrites schématiquement par ces deux équations:

$$C_nMCl_p + x\ LiC_4H_9 \rightarrow C_n(LiC_4H_9)_x\ MCl_p \qquad (1)$$

$$C_n(LiC_4H_9)_p\ MCl_p = C_nM(LiCl)_p + p/2\ C_8H_{18} \qquad (2)$$

Lavage puis séchage sous argon et sous vide permettent d'éliminer en partie le chlorure de lithium et l'excès de butyl lithium intercalé. La diffraction des rayons X met alors en évidence un mélange de phases:

- composé d'insertion graphite-métal de stades 1, 2, parfois plus.
- LiCl présent probablement entre les feuillets.
- graphite.
- composé nBuLi-métal avec le fer et le manganèse (lorsque x est supérieur à p dans la réaction (1)).
- traces de métal (2%).

A l'issue de ce travail préliminaire, le butyl lithium apparaît comme un réducteur in-situ efficace grâce à sa bonne diffusion entre les feuillets.
Cependant la durée des réactions est relativement longue.

Dans le cas du fer, des études ultérieures par spectroscopie Mössbauer et magnétisme confirment ces résultats.

Dans le produit réduit, le fer (0) diffère du fer α et se présenterait sous forme de couches très minces ou de très petits domaines. Les réflexions 00l issues de la diffraction des rayons X (50), conduisant au calcul d'une période d'identité de 5,5 à 5,6 Å, sont en faveur du caractère bidimensionnel du fer contenu dans le composé réduit. Des études par spectroscopie Mössbauer menées parallèlement aux mesures magnétiques (51) mettent en évidence l'existence de deux types de fer zérovalent: l'un est ordonné à température ambiante, l'autre présente une large distribution de températures d'ordre. Ces résultats sont précisés en 1990 par Yazami et al. (78): la réduction d'un composé $C_{14}FeCl_{3,04}$ (premier stade) par le n-butyl lithium dans l'hexane à 60°C les conduit à un produit $C_{14}FeCl_{3-x}(LiCl)_x$ avec x = 0, 1, 2, 3. La diffraction des rayons X révèle l'existence d'un composé graphite-fer pour lequel une nouvelle structure est proposée: les atomes de fer formeraient un réseau hexagonal de paramètres a = 4,15 Å et c = 10,88 Å ($c = d_i$), non commensurable avec le réseau graphitique. Pour x = 3, 61% du fer est au degré d'oxydation zéro. La spectroscopie Mössbauer permet de distinguer les deux types de fer (0) précédemment cités: 34% du fer formerait des monocouches ordonnées magnétiquement à température ambiante, tandis que 27% serait sous la forme de petites particules superparamagnétiques.

A titre de comparaison, une étude semblable est menée par Yazami et al. (79) sur un échantillon de H.O.P.G. (G-$FeCl_3$ de premier stade) réduit par le n-butyl lithium dans l'hexane pendant 9 mois. Contrairement aux observations précédentes, seules les réflexions du fer α sont détectées par diffraction des rayons X. La spectroscopie Mössbauer montre que 30% du fer n'est pas réduit (G-$FeCl_3$ initial et Fe^{2+}), tandis que 60% est sous forme de fer α non intercalé, le reste constituant des îlots de fer bidimensionnel. La faible anisotropie magnétique observée confirmerait effectivement la présence de fer zérovalent intercalé. Il est cependant clair que la réduction menée sur des échantillons de H.O.P.G. conduit majoritairement à la formation d'inclusions tridimensionnelles de fer métallique plutôt qu'à celle de couches monoatomiques.

Parallèlement, une étude sur la réduction par le butyl lithium de composés graphite-$CoCl_2$ de premier stade est également menée par Chouteau et Yazami (49). Ces auteurs obtiennent des plans de cobalt intercalé avec une période d'identité de 5,4 à 5,7 Å. Les mesures magnétiques effectuées par Chouteau (52) sont en accord avec une telle structure.

Le tableau 4 rassemble les résultats obtenus pour les composés G-$FeCl_3$ réduits par $LiAlH_4$, $NaBH_4$ et nBuLi. Dans la plupart des cas, les produits obtenus contiennent plusieurs phases; l'une d'elles est généralement du fer α. Quant au composé d'insertion graphite-fer, la distance interplanaire de 5,5 à 6,0 Å déjà plusieurs fois indiquée, semble retrouvée.

Mais une nouvelle structure est proposée par Yazami et al. pour ce type de composé: les atomes de fer s'organiseraient dans un réseau hexagonal de paramètres $a = 4,15$ Å et $c = 10,88$ Å.

Tableau 4 - Réduction des composés G-$FeCl_3$ par $LiAlH_4$, $NaBH_4$ et nBuLi.

Réducteur	Composé initial	Type de graphite	Composés obtenus				Date	Ref.
			Fe (II)	Fe (0)	G-Fe	complexe G-Fe(0)		
$LiAlH_4$	G-$FeCl_3$ 56% $FeCl_3$		pas de réduction				1970 1971	2 3
	C_9FeCl_3 $C_{18}FeCl_3$			ε fer α	+	+	1975	8
	G-$FeCl_3$ s=1	G.N.Madagascar Ø = 3 mm	G-$FeCl_2$ s=2	fer α			1981	42
$NaBH_4$			pas de réduction				1970 1971	2 3
	C_9FeCl_3 $C_{18}FeCl_3$		Fe^{2+}			+	1975	8
	G-$FeCl_3$ s=1	G.N.Madagascar Ø = 3 mm	oxydes de fer				1981	42
nBuLi	$C_{11.7}FeCl_{3,04}$	G.N.Madagascar Ø = 3 µm		ε fer α	+		1987	48
	G-$FeCl_3$ s=1	G.N.Madagascar Ø = 3-5 µm		ε fer α	+		1988	50
	G-$FeCl_3$ s=1	G.N.Madagascar Ø = 3 µm		+	+		1989	51
	$C_{14}FeCl_3$	Ø = 10 µm		+	+		1990	78
	G-$FeCl_3$ s=1	H.O.P.G.	Fe^{2+}	+	<10%		1990	79

5. RÉDUCTION PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE.

Ce mode de réduction est moins courant que les réductions chimiques citées précédemment. Les réactions sont régulières, lentes (elles durent parfois plusieurs mois), mais plus facilement contrôlables. Elles sont réalisées la plupart du temps en milieu électrolyte liquide. Le composé graphite-halogénure métallique constitue la cathode de la chaîne électrochimique, tandis qu'un métal alcalin forme l'anode.

Des composés $C_{25}AuCl_3$, $C_{10}CuCl_2$, $C_{21}TiF_4$, $C_{11}FeCl_3$, $C_{29}CrCl_3$ sont testés comme matériaux d'électrodes par Armand et Touzain (76) en 1977. En 1983, Bonnetain et al. (44) utilisent des composés d'insertion de premier stade avec $FeCl_3$, $CuCl_2$, $MnCl_2$ et $CoCl_2$ comme électrodes positives de générateurs électrochimiques au lithium.

En 1977, Touzain et al. (43) étudient plus spécifiquement la chaîne électrochimique suivante:

(-) lithium / $LiClO_4$-carbonate de propylène / $C_{11}FeCl_3$ (+)

Les réactions proposées sont les suivantes:

- au pôle négatif: $Li \rightarrow Li^+ + e^-$

- au pôle positif: $C_nFeCl_3 + xLi^+ + xe^- \rightarrow \begin{cases} Li_xC_nFeCl_3 & (a) \\ xLiCl + C_nFeCl_{(3-x)} & (b) \end{cases}$

Le composé issu de la réaction (a) est non stœchiométrique tandis que la réaction (b) conduit pour x = 3 à une réduction totale. Les résultats analytiques indiquent qu'environ une molécule de solvant pénètre dans le graphite en accompagnant chacun des ions Li^+. Par diffraction des rayons X, il apparaît le chlorure de lithium, et une nouvelle phase. Une grande partie de LiCl et du solvant peut être éliminée par lavage (par H_2O, ou HCl). Les réflexions de la nouvelle phase sont indexées en une série de raies hk0 d'un réseau carré de paramètre a = 2,82 Å et en une série de raies 00l permettant le calcul de la période d'identité I_c = 5,6 Å (composé de premier stade). D'autres réflexions sont indexées en hkl dans un système tétragonal de paramètres a = 2,82 Å et c = 5,6 Å. La structure est représentée sur la figure 5.

Cette maille tétragonale comporte une couche monoatomique de fer entre chaque plan graphitique. La formule cristallographique serait proche de $FeC_{3,06}$.

Cette proposition de structure, souvent citée, n'a cependant jamais été confirmée. L'indexation est fondée sur un spectre de poudre de Debye et Scherrer qui permet difficilement de trancher avec certitude entre réflexions hk et 00l. On peut d'ailleurs remarquer que la valeur a = 2,82 Å est voisine de c/2; cette ambiguïté est effectivement signalée par les auteurs. Quant à la valeur de 5,6 Å, elle concorde avec celle proposée par plusieurs équipes ayant travaillé avec différents réducteurs, et précédemment citées.

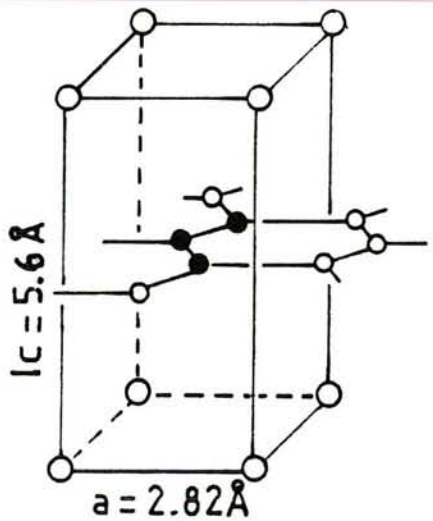


Figure 5 - Maille tétragonale proposée par Touzain et al. (43) en 1977 pour le composé d'insertion G-Fe.

Parallèlement sont menés par Vangélisti et Hérold (32) des essais de réduction électrochimique par le lithium du trichlorure d'or inséré, en milieu $LiClO_4$-carbonate de propylène. Les produits issus de la réduction présentent les réflexions X correspondant au graphite, à l'or métallique et au chlorure de lithium.

La réduction électrochimique du trichlorure de fer inséré dans le graphite est également étudiée par Hérold et al. (33), dans divers milieux, aprotiques ou aqueux. Les expériences sont réalisées dans une solution de perchlorate de lithium dans le carbonate de propylène, H_2SO_4 18M, NaOH ou KOH molaire ou décimolaire, sur des composés G-$FeCl_3$ de premier stade avec des échantillons de pyrographite. La réduction n'atteint pas le cœur des échantillons qui ne sont, par conséquent, pas homogènes. La séparation des réflexions 00l et hk0 qu'autorise l'emploi du graphite pyrolytique et la comparaison des diffractogrammes obtenus après réduction dans divers milieux n'a pas permis l'identification d'un composé graphite-fer. En effet, aucun système de réflexions nouvelles n'apparaît en dehors de ceux du graphite, du fer α et du chlorure alcalin.

En 1985, des études sur la réduction électrochimique du système graphite-$CoCl_2$ sont menées par Yazami et al. (46, 47). La chaîne électrochimique mise en jeu est la suivante:

(-) Li / $LiClO_4$-carbonate de propylène / C_7CoCl_2 (+)

La diffraction des rayons X (Debye et Scherrer) met en évidence un mélange de phases:

- composé d'insertion graphite-cobalt:
  - premier stade: $I_c = 5,3$ Å
  - deuxième stade: $I_c = 8,9$ Å
- cobalt α
- LiCl
- graphite

La formule globale du produit issu de la réduction est $C_{22}CoLiCl$.

Les propriétés magnétiques sont proches de celles du composé C_7CoCl_2, ce qui laisse suggérer que les distances cobalt-cobalt seraient du même ordre de grandeur. La structure cristallographique est bidimensionnelle, mais le comportement bidimensionnel ou tridimensionnel de verre de spin ne peut être tranché.

Plus récemment (52), de nouvelles études magnétiques ont pu montrer le caractère tridimensionnel de l'ordre magnétique.

Parallèlement, N'Guessan et Touzain (54) étudient aussi la réduction électrochimique par le lithium de composés de premier stade graphite-$CuCl_2$ et graphite-$CoCl_2$; l'électrolyte est une solution de $LiClO_4$ molaire dans le dioxolane. Les diffractogrammes X des produits issus de la réduction ne comportent, dans le cas du cobalt, qu'une réflexion compatible avec les résultats de Yazami qui viennent d'être décrits (distance de 5,7 Å attribuée au composé G-Co de premier stade); les autres réflexions correspondent au cobalt métallique. L'observation des échantillons au microscope électronique à transmission et à balayage révèle que les particules métalliques (500 à 2500 Å pour le cuivre et 100 à 1000 Å pour le cobalt) sont en inclusion dans le réseau graphitique et qu'elles constituent l'essentiel des échantillons.

Cependant, de nouvelles études (55, 70), réalisées uniquement sur les composés d'insertion contenant du cobalt donnent des résultats partiellement différents. La chaîne électrochimique utilisée est la suivante:

Li / $LiClO_4$-dioxolane / $C_{5,0}CoCl_{2,10}$

Les produits issus de la réduction sont caractérisés par diffraction des rayons X (Debye et Scherrer), et microdiffraction électronique. L'indexation des réflexions, en tenant compte du calcul des intensités, révèle la présence d'un composé graphite-cobalt de premier stade, dont la distance interplanaire serait $5,6 \pm 0,1$ Å et la formule C_2Co. Les deux réseaux du cobalt et du graphite seraient commensurables et la séquence d'empilement des couches de cobalt serait du type A/B/C avec une période d'identité de $3 \times 5,6 = 16,8$ Å.

En ce qui concerne la réduction électrochimique du composé de premier stade graphite-$CoCl_2$, les résultats récents concordent et sont en faveur d'un composé graphite-cobalt dont la distance interplanaire serait comprise entre 5,3 et 5,6 Å. Sa structure, proposée par N'Guessan et Touzain, demande à être confirmée.

Par contre, les résultats des différentes études sur la réduction électrochimique des composés graphite-$FeCl_3$ divergent et sont partagés entre un composé graphite-fer et du fer α. L'existence d'un composé graphite-fer demande à être confirmée.

6. RÉDUCTION PAR N_2H_4 ET $Fe(CO)_5$.

Parmi les réducteurs des halogénures insérés dans le graphite, certains sont en marge des classifications habituelles; c'est le cas de l'hydrazine (N_2H_4) et du fer pentacarbonyle ($Fe(CO)_5$).

N2H4

Dès 1940, Rüdorff et Schulz (88) tentent la réduction d'un composé d'insertion du graphite avec $FeCl_3$ par l'hydrazine et l'acide sulfureux (H_2SO_3). Dans les deux cas, ils n'obtiennent pas la réduction escomptée.

Quarante et un ans plus tard, Schlögl et Boehm (42) mentionnent la réduction d'un composé graphite-$FeCl_3$ de premier stade par l'hydrazine à 0°C. La réaction conduit majoritairement à un composé graphite-$FeCl_2$ de deuxième stade ainsi qu'à du graphite libre.

Ces résultats ne semblent pas très surprenants car les potentiels thermodynamiques s'opposent à la réduction du fer (III) en fer (0).

Au contraire, par action de l'hydrazine sur un composé graphite-trichlorure d'or, Vangélisti et Hérold (32) obtiennent en quelques jours des produits qui, séchés à l'étuve, ne contiennent que des particules d'or et du graphite.

$Fe(CO)_5$

En 1977, Pritzlaff et Stahl (57) font réagir des échantillons de graphite-$FeCl_3$ de premier stade avec $Fe(CO)_5$ à 150°C sous une pression de CO de 150 atm pendant 20 heures. Ils obtiennent ainsi des composés graphite-$FeCl_2$ dont la distance interplanaire vaut 9,56 Å. Cette réaction s'apparente à une dismutation: Fe (III) contenu dans le composé G-$FeCl_3$ réagirait avec Fe (0) issu du complexe $Fe(CO)_5$ pour donner Fe (II).

Schlögl et Boehm (42) confirment ces résultats puisqu'ils indiquent que la réaction entre $Fe(CO)_5$ dans le THF et un composé G-$FeCl_3$ de premier stade conduit à un composé G-$FeCl_2$ lui aussi de premier stade.

7. RÉACTION DES HALOGÉNURES MÉTALLIQUES AVEC LES COMPOSÉS KC_n.

En 1978, Braga et al. (61) utilisent la réactivité des composés binaires KC_8 vis à vis de solutions d'halogénures de métaux de transition MX_n ($MnCl_2\ 4H_2O$, $FeCl_3\ 6H_2O$, $CuCl_2\ 2H_2O$, $ZnCl_2$ dans le THF) pour obtenir des composés graphite-métal selon la réaction:

$$n\ C_8K + MX_n \rightarrow C_{8n}M + n\ KX.$$

La masse solide issue de la réaction contient une quantité non négligeable de métal: respectivement 12,5% et 12,1% dans le cas du fer et du cobalt. La diffraction des rayons X met en évidence la présence de plusieurs phases, y compris du graphite libre. L'indexation des réflexions 00l révélerait aux auteurs l'existence de composés graphite-métal de stades mélangés (entre 1 et 5). Les distances interplanaires seraient comprises entre 5,5 et 5,8 Å pour les différents métaux. Les réflexions hkl pourraient être indexées dans un système hexagonal de paramètre a = 2,46 Å. Cette distance étant également le paramètre a du graphite, les atomes métalliques seraient distribués au hasard au centre des hexagones du réseau carboné.

Ces résultats sont détaillés par les auteurs dans une publication ultérieure (62). Un calcul de période d'identité inhabituel dans les travaux sur les composés d'insertion du graphite permet de retrouver les distances interplanaires proposées par Novikov et al. (8) pour les composés d'insertion graphite-métal de premier et deuxième stades avec le cobalt, le manganèse, le fer et le cuivre, tandis que des composés G-M de stade 3 ou plus sont mis en évidence pour la première fois.

Ces travaux sont violemment controversés par Schäfer-Stahl (64) en 1981. Dans le cas des produits issus de la réaction de KC_8 avec $FeCl_3$, il indexe toutes les réflexions attribuées par Braga et al. à un composé d'insertion G-M, en γ-FeO(OH), KCl et Fe_3O_4. Oxy-hydroxyde et oxyde se formeraient lorsque le milieu contient de l'eau. Sur des produits issus d'une réaction effectuée en milieu parfaitement anhydre, il n'observe par diffraction des rayons X que les réflexions correspondant au graphite, à KCl et au fer α. La spectroscopie Mössbauer ne met en évidence que du fer α et les oxydes Fe_3O_4 et γ-FeOOH.

Braga et al. (63) répondent en insistant sur l'importance primordiale des conditions de réaction (nature du graphite, degré de dessication du sel et du solvant, température...) sur les produits qui en sont issus.

L'ambiguïté subsiste, et seuls d'autres travaux permettraient de pencher en faveur de l'un ou l'autre des résultats.

La même année, Schlögl et Boehm (42) mentionnent des travaux relatifs à cette méthode de synthèse. La réaction entre des solutions de chlorure ferrique dans le THF et des binaires KC_n ne leur a jamais permis d'observer du fer intercalé. Les produits issus de la réaction ne sont que des oxyhydrates de fer et du chlorure de potassium. Des études par X.P.S., microscopie électronique à transmission et microsonde électronique mettent en évidence exclusivement du fer au degré d'oxydation 3 en dehors de l'espace interfeuillet. Ces résultats seraient donc plutôt en accord avec ceux de Schäfer-Stahl.

Inagaki et al. (65) utilisent la même méthode: la réaction entre KC_8 et $CoCl_2$ en solution dans le THF pendant deux jours, à température ambiante, les conduit à un mélange de phases. En effet, les spectres de diffraction des rayons X révèlent outre du graphite, du KCl et du KC_8, une nouvelle phase interprétée comme un composé ternaire G-Co-THF de premier et deuxième stades. Les périodes d'identité seraient I_c = 8,9 Å pour le premier stade, et I_c = 12,6 Å pour le deuxième stade. Il est à noter que la valeur de 8,9 Å correspond également à la distance interplanaire des composés ternaires G-K-THF. Les molécules de THF seraient-elles seules à influencer l'écartement des feuillets? Les composés G-Co-THF sont identifiés grâce à la diffraction des rayons X sur des échantillons de poudre de graphite de 400 µm et 175 µm, mais pas sur les particules de petites tailles (4 et 49 µm). Cependant tous les échantillons sont fortement attirés par un aimant.

Le même processus expérimental mené avec une solution de chlorure ferrique dans le THF conduit à un composé G-Fe-THF de deuxième stade de période d'identité I_c = 12,6 Å.

Il est à noter que la méthode consistant à faire réagir $CoCl_2$ avec un composé ternaire de deuxième stade $KC_{24}(THF)_p$ ne permet pas la synthèse de phases G-Co-THF. Les produits issus de cette réaction ne sont pas attirés par un aimant.

Par contre, la synthèse de composés ternaires graphite-cobalt-solvant est également obtenue par réaction entre le chlorure de cobalt en solution dans le diméthoxyéthane (DME) et le composé binaire KC_8. La nouvelle phase, caractérisée par une période d'identité I_c = 12,2 Å, identique à celle des composés G-K-DME, est identifiée comme un ternaire G-Co-DME de premier stade.

Plus récemment, Béguin et al. (27, 28, 29, 71) comparent les produits issus d'une réduction d'un composé G-MCl_x par le potassium en phase vapeur, avec ceux

provenant de la réaction entre un chlorure de métal de transition ($FeCl_3$, $CoCl_2$) en solution dans le THF et le binaire KC_8.

Comme il a été vu précédemment, la réduction par le potassium en phase vapeur conduit à des clusters métalliques en inclusion entre les feuillets graphitiques; les produits issus de la seconde méthode sont différents. La diffraction des rayons X met en évidence le graphite, le métal de transition (fer ou cobalt) et le chlorure alcalin KCl. Le lavage par un mélange eau-éthanol élimine totalement le chlorure et une partie du métal. La microscopie électronique à transmission permet l'observation d'agrégats de quelques centaines d'Angströms, situés en bordure des feuillets graphitiques d'une façon aléatoire.

Ces résultats sont également confirmés par les études d'absorption des rayons X (seuils d'absorption et E.X.A.F.S.) menées par Cortès et al. (30). Les spectres des échantillons mis en contact avec l'air pendant 60 minutes révèlent que les métaux (fer ou cobalt) ne sont plus au degré d'oxydation zéro (les seuils d'absorption sont décalés vers les plus grandes énergies). Les fonctions de distribution radiale (obtenues par transformée de Fourier du signal E.X.A.F.S.) font apparaître des voisins oxygène à faible distance du métal.

L'ensemble de ces observations permet de conclure que cette méthode fournit des particules métalliques de petite taille, localisées en bordure des feuillets de graphène et qui sont très sensibles à l'oxydation. Ces résultats sont également en accord avec ceux de Schäfer-Stahl.

Au cours de cette réduction en solution, les ions métalliques (Fe^{3+} ou Co^{2+}) trouvent facilement aux bords des feuillets de graphène les charges négatives nécessaires à leur réduction, tandis que les ions K^+ diffusent vers l'extérieur pour former avec les ions Cl^-, du KCl. Le fer ou le cobalt, à l'état métallique, ainsi que le chlorure de potassium se trouvent alors sous forme d'agrégats, à la périphérie des feuillets graphitiques. Les auteurs (81, 71) présentent un schéma du mécanisme de la réduction d'une solution d'halogénure métallique MX_x par le binaire KC_8 (figure 6).

Très récemment, en vue de supprimer les difficultés liées à la formation d'halogénure d'alcalin au cours de la réaction, Béguin et al. (80) étudient la décomposition de métallocènes ($Fe(C_5H_5)_2$ et $Ni(C_5H_5)_2$ en solution dans le DME) par KC_8. Dans le cas du fer, le mécanisme le plus probable est l'insertion du ferrocène, suivie de sa réaction avec KC_8 entre les feuillets, selon l'équation:

$$2\ KC_8 + Fe(C_5H_5)_2 \rightarrow K_2(C_5H_5)_2C_{16} + Fe^0$$

La période d'identité de 12,3 Å déduite des études par diffraction des rayons X correspond également à un composé ternaire de deuxième stade $K_2(C_5H_5)_2C_{16}$. Quant au fer, il se déposerait à la surface de la matrice graphitique.

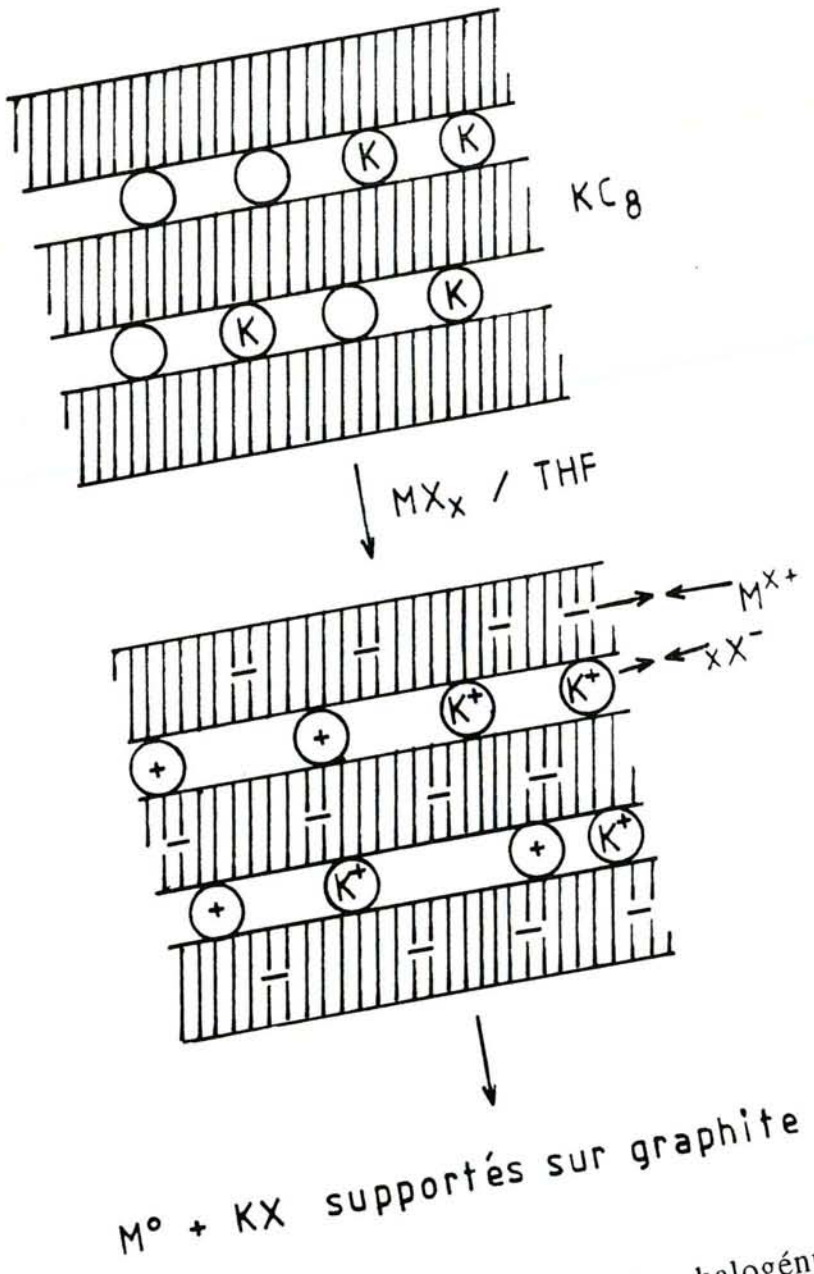


Figure 6 - Mécanisme de la réduction d'un halogénure métallique MX_x en solution par le binaire KC_8, proposé par Béguin (81) et Messaoudi (71) en 1989.

Bien que les premières études sur les réactions entre KC_8 et des solutions d'halogénures de métaux de transition semblent aboutir à des composés d'insertion graphite-métal, ou graphite-métal-solvant, les travaux plus récents montrent que ce type de réaction conduirait plutôt à des agrégats métalliques à la périphérie des feuillets graphitiques. Dans le cas du fer, les particules métalliques, de petite taille, seraient très sensibles à l'oxydation.

CONCLUSION

Les différents travaux menés sur la réduction des halogénures métalliques insérés dans le graphite ne conduisent pas à une conclusion unique et sûre. Comme il avait été envisagé, trois principaux types de produits peuvent être obtenus:

- nodules métalliques tridimensionnels en inclusion dans la matrice graphitique ou situés à la périphérie des plans de graphène.
- composé d'insertion graphite-métal comprenant des couches monoatomiques liées aux feuillets de graphène par des forces de Van Der Waals, et comportant des liaisons métal-métal dans le plan métallique.
- complexe graphite-métal dans lequel le graphite jouerait le rôle de ligand aromatique π.

Ces différents types d'arrangements métalliques pourraient coexister dans un même échantillon, leur proportion dépendant alors du réducteur.

Il semble clair, que les réducteurs capables de s'insérer dans le graphite tendront plus facilement à former des composés d'insertion ou des complexes graphite-métal, sans toutefois éliminer totalement la présence de clusters métalliques tridimensionnels.

Dans le cas des réducteurs qui ne s'insèrent pas, comme l'hydrogène par exemple, le métal se trouvera majoritairement sous forme de nodules à la périphérie des feuillets de graphène.

L'action des solutions d'halogénures métalliques sur des composés d'insertion graphite-métal alcalin conduit également à la formation d'agrégats métalliques en bordure des plans de graphite.

La présence simultanée de plusieurs phases complique l'étude détaillée de chacune d'entre elles.

En ce qui concerne *les nodules métalliques tridimensionnels inclus,* leurs dimensions moyennes sont souvent indiquées, mais sans que soient précisées leur nature, leur forme, ou leurs orientations: les faces cristallines ont-elles des orientations

préférentielles par rapport aux axes du graphite ou aux produits secondaires de la réaction? Les distances métal-métal sont-elles les mêmes que dans les métaux massifs?

Des structures ont été proposées pour des *composés d'insertion* du graphite avec différents métaux de transition, en particulier le fer, le cobalt et le nickel. Dans le cas du fer, plusieurs auteurs s'accordent sur la distance interplanaire du composé d'insertion qui vaudrait 5,6 Å, mais cette valeur ne fait cependant pas l'unanimité.
Par ailleurs, l'organisation bidimensionnelle de la couche métallique n'a été que très peu étudiée.
Dans la plupart des cas, les études cristallographiques ont été menées sur de la poudre de graphite, qui permet difficilement l'indexation sûre des réflexions *00l* et *hk0*.
Dans ces conditions, il est également délicat d'interpréter le magnétisme de ces produits qui résulte d'interactions métal-métal parallèlement aux plans de graphène, et perpendiculairement, d'une couche métallique à une autre.

Des études menées sur des graphites pouvant être orientés semblent nécessaires pour choisir entre les diverses hypothèses proposées.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

INTRODUCTION 45

CHAPITRE I - LE GRAPHITE MICRONIQUE PLAT
ET SES COMPOSÉS D'INTERCALATION AVEC $FeCl_3$ ET $CoCl_2$ 46

CHAPITRE II - RÉDUCTION DES CHLORURES INSÉRÉS 63

CHAPITRE III - MAGNÉTISME ET
SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER 81

CHAPITRE IV - DIFFRACTION ET
SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X 106

CHAPITRE V - MICROSCOPIES ÉLECTRONIQUES ET
MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS 132

CHAPITRE VI - COMPARAISON FER - COBALT 176

INTRODUCTION

L'élaboration d'une nouvelle variété de graphite pulvérulent à morphologie très anisotrope a permis de reprendre l'étude de la réduction des halogénures insérés, antérieurement abordée au Laboratoire sur divers systèmes (1, 31, 32, 33). L'aptitude de cette poudre à être orientée, permettait d'espérer des progrès dans l'étude de certaines propriétés physiques pouvant dépendre de la direction de mesure et surtout dans celle de l'organisation des produits de réduction parallèlement aux feuillets carbonés.

Les recherches de nature chimique (préparation et réduction par les métaux alcalins des composés d'insertion, réactivité des produits de la réduction vis à vis de l'air et de divers solvants, analyses élémentaires), sont naturellement décrites en premier lieu.

Sont exposés ensuite les résultats de diverses techniques physiques, que l'on peut appeler "globales" car elles s'appliquent à des échantillons comportant un grand nombre de particules. Les mesures d'aimantation, la spectroscopie Mössbauer, la spectrométrie d'absorption X ont apporté une contribution importante à la caractérisation des produits de réduction, mais elles ne peuvent être considérées comme des recherches approfondies de physique, qui seraient - au moins pour certaines d'entre elles - difficiles à mener sur des matériaux polyphasés. C'est pourquoi ces méthodes "globales" sont exposées avant les études à l'échelle d'une particule.

Les études de domaines microniques, menées à l'aide des différentes techniques de microscopie électronique sont donc présentées en dernier lieu. Leurs conclusions, qui aboutissent à une vue synthétique de l'organisation des produits de réduction, s'appuient sur les résultats des méthodes globales, qui font l'objet, dans chaque cas, des rappels nécessaires.

CHAPITRE I

LE GRAPHITE MICRONIQUE PLAT ET SES COMPOSÉS D'INTERCALATION AVEC $FECL_3$ ET $COCL_2$.

1. LE GRAPHITE MICRONIQUE PLAT 47

1.1. RAPPELS CONCERNANT LE GRAPHITE
1.2. UN GRAPHITE À MORPHOLOGIE PARTICULIÈRE: LE GMP

2. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES COMPOSÉS BINAIRES G-$FECL_3$ ET G-$COCL_2$..... 52

2.1. GÉNÉRALITÉS
2.2. MÉTHODE DE PRÉPARATION
2.3. CARACTÉRISATION STRUCTURALE
2.4. COMPOSITION

CONCLUSION 62

1. LE GRAPHITE MICRONIQUE PLAT.

1.1. RAPPELS CONCERNANT LE GRAPHITE.

Structure du graphite

Le graphite est formé par un empilement de feuillets plans constitués d'atomes de carbone disposés aux sommets d'hexagones réguliers dont le côté vaut 1,42 Å.
La distance séparant deux feuillets successifs est de 3,35 Å.
La cohésion entre ces plans est principalement assurée par des forces de Van Der Waals.

La séquence d'empilement des plans détermine la structure du graphite, dont deux variétés sont connues:

- graphite hexagonal

  séquence AB AB

  paramètres: $a = b = 2{,}46$ Å, $c = 2 \times 3{,}35 = 6{,}70$ Å.

  $\gamma = 120°$.

- graphite rhomboédrique

  séquence ABC ABC

  paramètres: $a = b = 2{,}46$ Å, $c = 3 \times 3{,}35 = 10{,}05$ Å.

  $\gamma = 120°$.

Chaque couche se déduit de la précédente par une translation des atomes de carbone dans le prolongement d'un côté de l'hexagone, d'une distance C - C. Le vecteur de translation s'écrit:

$$\vec{\tau} = \frac{1}{3}\vec{a} + \frac{2}{3}\vec{b} + n\,\vec{c}$$

Composés d'insertion

Un composé d'insertion est caractérisé par deux données structurales essentielles:
- *le stade (s):* nombre de feuillets de graphène qui séparent deux couches d'intercalat.
- *la distance interplanaire (d_i):* distance entre deux feuillets de graphène qui encadrent une couche d'intercalat.

La période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ (I_c), définie comme la distance entre deux couches d'intercalat, est liée aux grandeurs précédentes par la relation :

$$I_c = d_i + (s - 1) \times 3{,}35 \qquad \text{(en Å)}$$

I_c est donné directement par l'étude des réflexions X *00l*.

Après insertion, la séquence d'empilement des feuillets de graphène est souvent modifiée.

Texture ou morphologie des graphites

Les graphites naturels se rencontrent principalement sous forme de paillettes pouvant atteindre plusieurs millimètres de diamètre, assez souvent monocristallines, ou de morceaux contenant des cristallites de taille variable, dont le diamètre peut descendre au dessous du micron.

Les graphites artificiels ou électrographites, sont préparés industriellement en blocs de forme géométrique par mise en forme à chaud d'un mélange de coke graphitisable (généralement coke de pétrole) avec un liant tel que le brai, puis cuisson vers 1400°C conduisant à des blocs de carbone, enfin chauffage par effet Joule entre 2500°C et 3000°C. Les cristallites élémentaires, souvent de la taille du micron, comportent de nombreux défauts.

Des graphites artificiels bien organisés, monocristaux ou produits polycristallins, peuvent être obtenus en faibles quantités par décomposition à haute température de carbures, ou par dépôt à partir d'une fonte très carburée.

Enfin, *les graphites pyrolytiques ou pyrographites* résultent du craquage d'un hydrocarbure sur un support chauffé. Ils sont formés de cristallites dont les feuillets sont parallèles au plan du support. Par recuit vers 3000°C sous pression, ils donnent des "pyrographites hautement orientés" (Highly Oriented Pyrographite = H.O.P.G.) à très faible mosaïcité.

1.2. UN GRAPHITE À MORPHOLOGIE PARTICULIÈRE: LE GRAPHITE MICRONIQUE PLAT OU GMP.

Le broyage de graphites naturels ou artificiels conduit à des poudres composées de particules dont l'épaisseur est du même ordre de grandeur que le diamètre. Au contraire, les particules de graphite micronique plat sont fortement anisotropes.

Préparation du GMP

Le matériau précurseur du GMP est un graphite de Madagascar en paillettes dont le taux de cendres ne dépasse pas 0,5 %. Le procédé d'élaboration fait l'objet d'une demande de brevet et ne peut donc être décrit ici.

Les particules ayant subi des broyages en milieu solvant organique, la poudre de GMP sera systématiquement dégazée à 850°C sous vide dynamique pendant 48 heures. A l'issue de ce traitement, les analyses chimiques du matériau, fournies par le CNRS, indiquent un hydrogène pour environ trente atomes de carbone.

Morphologie des particules

L'histogramme de répartition granulométrique du GMP, représenté figure 7, déterminé par diffusion LASER dans un granulomètre Malvern, fournit un diamètre moyen des particules de 9,70 µm.

La méthode de préparation des grilles de microscopie électronique (dispersion des particules et filtration sur membrane carbonée, puis redissolution de la membrane), décrite au paragraphe 1 du chapitre V, fournit des grilles sur lesquelles les particules sont déposées à plat, entre deux couches de carbone amorphe. L'observation au microscope électronique à balayage d'une telle préparation permet d'apprécier la forme et la taille des particules, et d'évaluer leur épaisseur. Celles-ci sont transparentes sous l'impact d'un faisceau d'électrons accélérés sous 20 kV, ce qui signifie que leur *épaisseur* n'excède pas 1000 Å. Le cliché photographique 1 représente une particule de GMP.

D'autre part, l'aire spécifique du matériau, déterminée à partir des courbes d'adsorption du krypton à 77K est d'environ 20 m^2/g. En comparant cette surface avec celle calculée à partir de la maille cristalline pour un feuillet isolé, soit 3240 m^2/g, on obtient le nombre moyen de feuillets empilés dans une particule, soit $\frac{3240}{20} = 162$.
L'épaisseur moyenne d'une particule est donc de 162 x 3,35 ≈ 540 Å.

On peut donc affirmer que le rapport $\frac{\text{diamètre}}{\text{épaisseur}}$ est supérieur à 100, et dépasse d'au moins un ordre de grandeur celui des autres graphites pulvérulents.

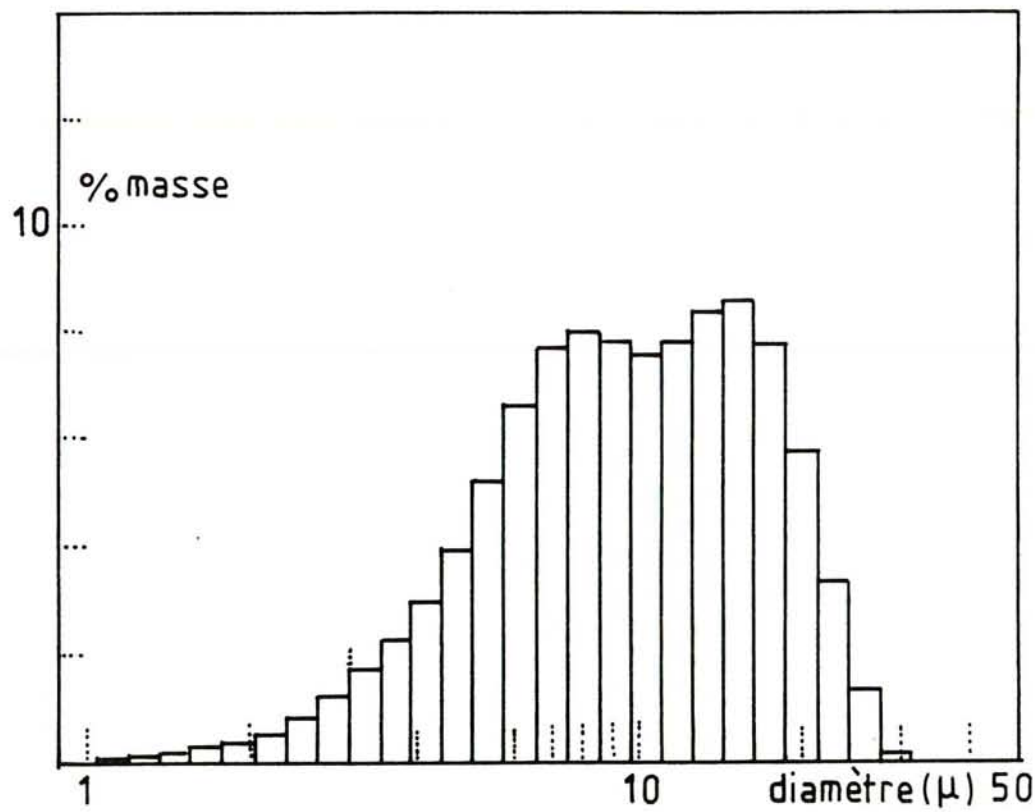
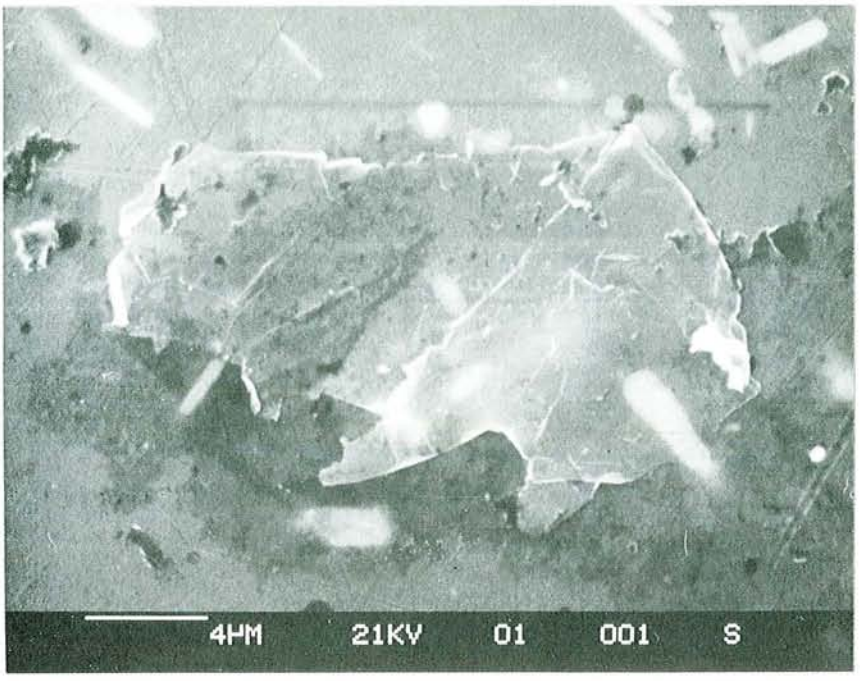
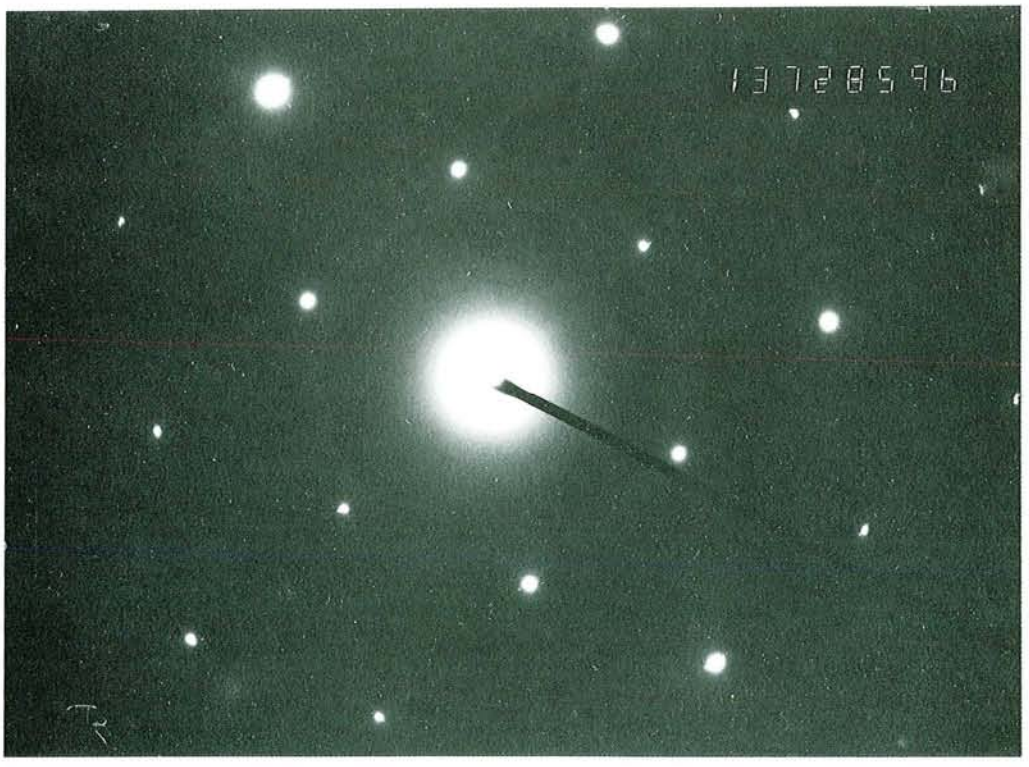


Figure 7 - Histogramme de répartition granulométrique du GMP.



1 : Microscopie électronique à balayage: particule de GMP.



2 : Microdiffraction des électrons sur une particule de GMP.

Structure des particules

La morphologie très anisotrope des particules de GMP est une caractéristique essentielle mise à profit pour les études de microscopie électronique à balayage et par transmission. Comme il a été dit précédemment, les particules se déposent bien à plat sur leur support et leur faible épaisseur permet la traversée du faisceau d'électrons (20 kV en microscopie électronique à balayage, 200 kV en microscopie électronique à transmission).
Le cliché 2 représente le diagramme microdiffraction des électrons d'une particule de GMP. Le système de taches simples à symétrie hexagonale met en évidence le caractère monocristallin de la particule. Les réflexions 100, 110 et 200 apparaissent très nettement. L'exploration d'une grille de microscopie électronique montre que la très grande majorité des particules de GMP sont monocristallines.

L'aptitude à se déposer à plat, couplée au caractère monocristallin des particules, propriétés conservées après insertion et réduction, favoriseront les études de structure et de certaines propriétés physiques.

2. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES COMPOSÉS BINAIRES G-FECL$_3$ ET G-COCL$_2$.

2.1. GÉNÉRALITÉS.

C'est en 1932 que Thiele (92) observe le gonflement, voire l'exfoliation du graphite au cours de sa réaction avec le chlorure ferrique anhydre: il met ainsi en évidence pour la première fois l'insertion de $FeCl_3$ dans le graphite.
En 1940, Rüdorff et Schulz (88) décrivent de façon détaillée la préparation des composés G-$FeCl_3$ de stades 1, 2, 3, leur analyse chimique, et étudient quelques unes de leurs propriétés physiques et chimiques.
Des travaux sur l'insertion des halogénures des métaux de transition sont également publiés par Croft (101) en 1956.

L'insertion du dichlorure de cobalt, mentionnée en 1962 par Hansmann (93) ainsi que par Pitts et Lyon (94) est confirmée par Rüdorff et al. en 1963 (95).

Ces deux halogénures métalliques sont généralement insérés sous atmosphère de chlore, indispensable dans le cas du dichlorure de cobalt. Le trichlorure de fer étant un oxydant suffisamment puissant, l'insertion sans chlore est possible. Dzurus et Hennig (96) ayant montré que les composés du graphite avec $FeCl_3$ étaient de type p, la charge négative de la couche intercalée est alors crée par un défaut d'ions Fe^{3+}, remplacés par des ions Fe^{2+}. Dans le cas des insertions sous pression de chlore, cette charge négative est apportée par un excès d'ions Cl^-.
Les forces des liaisons entre les "macromolécules" intercalées et les feuillets de graphène sont donc de type électrostatique.

Dès 1940, les études structurales de Rüdorff et Schulz (88) sur les composés G-$FeCl_3$ ont montré que l'intercalat se présentait sous la forme d'une tricouche: un plan de fer entre deux plans de chlore. La structure du chlorure ferrique libre est maintenue avec quelques fluctuations des distances fer - chlore. Il en est de même dans le cas des composés avec le dichlorure de cobalt, dans lesquels Roisnel et al. (99) ont confirmé récemment par EXAFS la coordinence 6 du métal mais ont également mis en évidence des distorsions et des modifications des distances cobalt - chlore.
Les travaux de Cowley et Ibers (97) en 1956, puis ceux de Rousseaux et al. (98) ont précisé la structure des composés du graphite avec le trichlorure ferrique.

Hooley et Bartlett (100) se sont intéressés aux isothermes d'absorption et de désorption du chlorure ferrique par du graphite naturel à 300°C et 350°C. A 300°C, un

unique composé de formule C_7FeCl_3 est obtenu. L'influence de la taille des particules de graphite sur l'intercalation du chlorure ferrique et la composition des produits formés a été étudiée par la même équipe entre 1970 et 1972 (102, 103). Plus récemment, Su et Oblas (104) montrent que l'intercalation de $FeCl_3$ dans des particules de quelques microns de diamètre et d'épaisseur inférieure à 0,2 µm, nécessite des conditions très strictes (température, pression de chlore, durée de réaction). Ils obtiennent cependant, principalement des mélanges de stades; l'état des bords de particules jouerait un rôle primordial dans le processus d'intercalation. Nos résultats seront très différents.

2.2. MÉTHODE DE PRÉPARATION.

Parmi les différentes techniques de préparation des composés d'insertion du graphite avec les halogénures métalliques, celle du réacteur bitherme, appelé "tube à deux boules" (90, 91), a été choisie.

La section du réacteur ne doit pas être trop faible pour permettre un bon étalement de la poudre, et par conséquent une diffusion plus rapide du réactif à intercaler. Sa longueur n'excède pas 25 cm.

Le GMP et le chlorure métallique sont introduits dans les deux compartiments d'un tube en verre Pyrex ($FeCl_3$) ou en silice ($CoCl_2$). Préalablement, le graphite est dégazé à 850°C pendant au minimum 48 heures sous vide dynamique. Le chlorure est purifié par distillations successives sous chlore, puis sous vide et transféré dans le réacteur sous atmosphère sèche.

Après un dernier dégazage de l'ensemble des réactifs par chauffage sous vide secondaire, une pression contrôlée de chlore est introduite dans le réacteur par l'intermédiaire du montage de la figure 8. Le réacteur est finalement scellé avant d'être placé dans un four. Les conditions de préparation des composés de premier stade sont indiquées dans le tableau 5.

Tableau 5 - Conditions expérimentales de préparation des composés de premier stade G-$FeCl_3$ et G-$CoCl_2$.

Composés	Température du graphite (°C)	Température de l'halogénure (°C)	Pression de Cl_2 à la temp. de réaction (atm.)	Durée minimale de réaction
G-$FeCl_3$	300	295	2	48 heures
G-$CoCl_2$	585	580	12	2 semaines

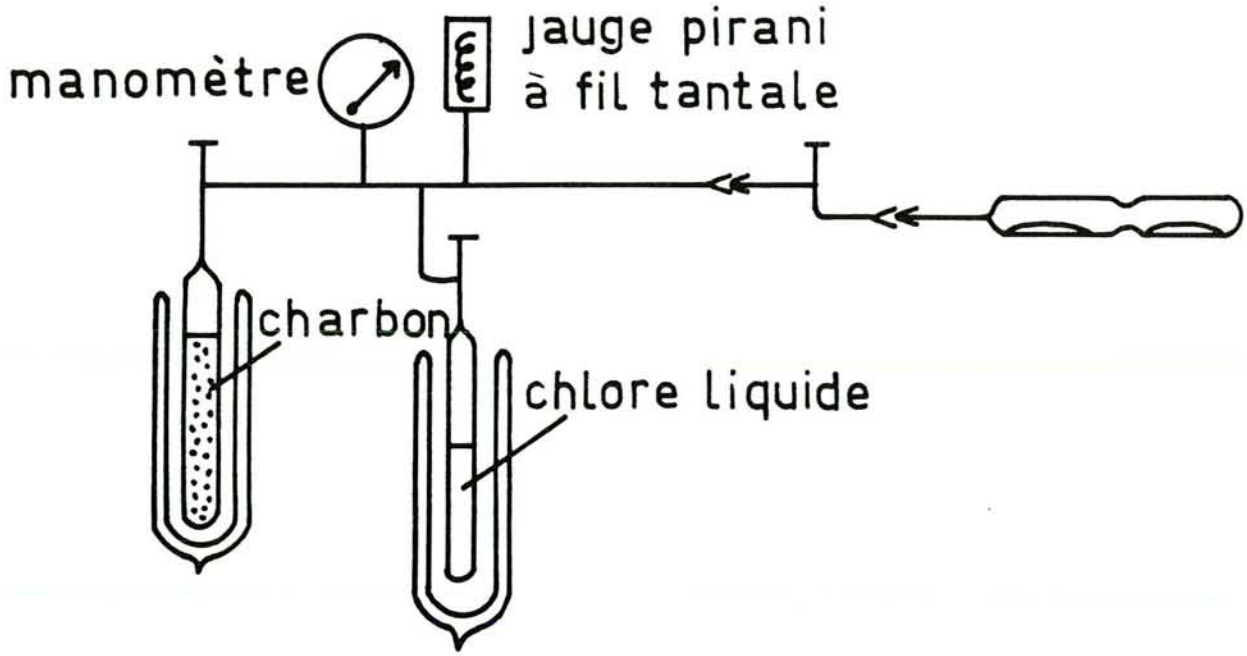


Figure 8 - Dispositif expérimental permettant le transfert d'une quantité contrôlée de chlore.

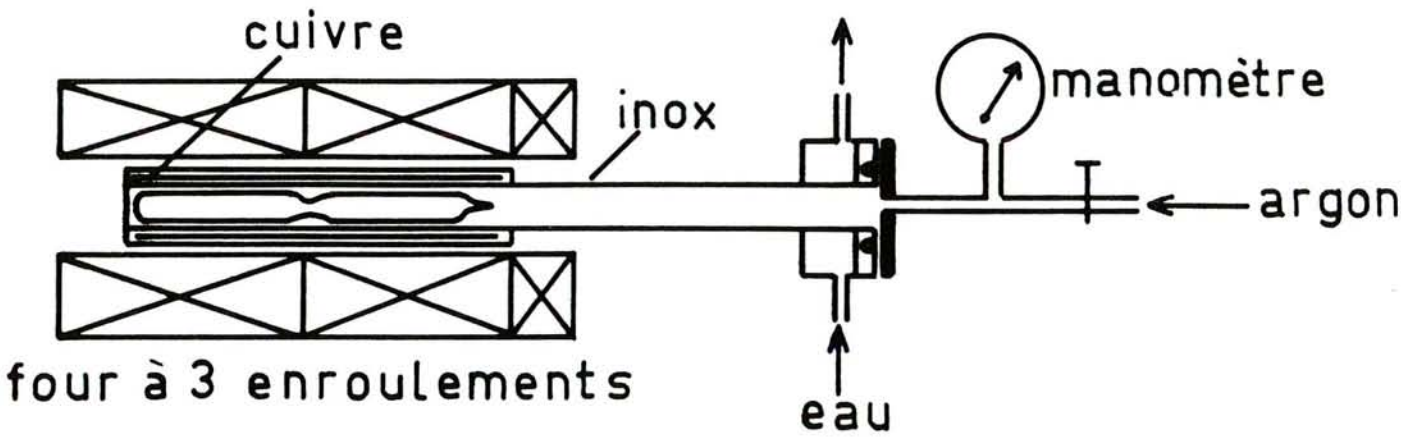


Figure 9 - Réacteur pour la synthèse des composés G-$CoCl_2$.

La pression de chlore requise pour l'obtention d'un premier stade G-$CoCl_2$ nécessite l'utilisation du réacteur représenté figure 9. Une pression d'argon comprise entre 10 et 12 atmosphères compense la pression de chlore du tube réactionnel.

Les quantités de graphite mises en jeu sont relativement faibles puisqu'elles ne dépassent pas 100 mg, l'halogénure métallique étant introduit en léger excès.
La fine granulométrie du GMP présente l'avantage de limiter la durée des réactions.

2.3. CARACTÉRISATION STRUCTURALE.

Son but principal est la vérification du stade du composé d'insertion. La possibilité d'"orienter" les particules de GMP sur un support va permettre la sélection des réflexions 00l et hk0.
Les produits étant hygroscopiques (surtout dans le cas du chlorure ferrique), les tubes réactionnels seront ouverts en atmosphère sèche (boite à gants sèche ou sac à gants sous atmosphère d'argon).
La poudre du composé d'insertion G-$FeCl_3$ ou G-$CoCl_2$ est alors étalée, puis bien aplatie sur une plaque de béryllium placée ensuite sur un support; l'ensemble est encapuchonné dans un cylindre de laiton à fenêtre de Mylar de 6 µm d'épaisseur, absorbant peu les rayons X.

Le porte échantillon est placé au centre de la platine goniométrique d'un diffractomètre à anticathode de molybdène. Les feuillets de graphite étant parallèles à la plaque de béryllium, celle-ci est initialement orientée de telle sorte que, lorsque le compteur est en position zéro, elle soit parallèle à la direction source-compteur.
L'échantillon et le compteur tournent respectivement des angles θ et 2θ autour de l'axe du goniomètre. Lorsque l'angle θ est tel qu'un noeud 00l du réseau réciproque est situé sur la sphère d'Ewald, la famille de plans 00l est en position de réflexion. En balayant l'ensemble des angles θ , on enregistre les diverses réflexions 00l.

Les figures 10 et 11 représentent respectivement les diffractogrammes des composés d'insertion du premier stade avec $FeCl_3$ et $CoCl_2$. Les tableaux 6 et 7 rapportent les positions, les distances réticulaires correspondantes, les indexations et les périodes d'identité pour ces deux composés.

L'orientation imparfaite des particules sur la plaque de béryllium empêche les

calculs de longueur de cohérence à partir de la formule de Laue-Scherrer. En effet cette "mosaïcité", ainsi que les défauts possibles sur les bords des particules entraînent un élargissement des raies. Ils contribuent également au fond continu non négligeable.
De même, les intensités des réflexions ne pourront être exploitées.

Les périodes d'identité sont en accord avec celles de la littérature: Rüdorff et Schulz (88) proposent 9,37 Å, Cowley et Ibers (97) 9,41 Å, tandis que les études les plus récentes de Rousseaux et al. (98) mentionnent 9,385 Å pour les composés de premier stade G-$FeCl_3$.
Rüdorff et al. (95) indiquent une période d'identité de 9,50 Å pour les composés G-$CoCl_2$ de premier stade, tandis que Hachim (105) propose 9,41 Å pour un composé préparé à partir de pyrographite. Les valeurs citées des périodes d'identité des composés G-$CoCl_2$ de premier stade varient généralement entre 9,40 et 9,50 Å.

Les composés d'insertion du GMP avec le chlorure ferrique et le chlorure de cobalt diffèrent peu de ceux obtenus avec d'autres types de graphite (poudre ou H.O.P.G.).

Tableau 6 - Indexation des réflexions 00l d'un composé G-$FeCl_3$ de premier stade.

θ (Mo Kα1)	d (Å)	00l	I_c (Å)
2,16	9,409	001	9,41
4,32	4,708	002	9,42
6,50	3,133	003	9,40
13,10	1,565	006	9,39

Tableau 7 - Indexation des réflexions 00l d'un composé G-$CoCl_2$ de premier stade.

θ (Mo Kα1)	d (Å)	00l	I_c (Å)
2,16	9,409	001	9,41
4,35	4,675	002	9,35
6,49	3,142	003	9,41
13,10	1,565	006	9,39

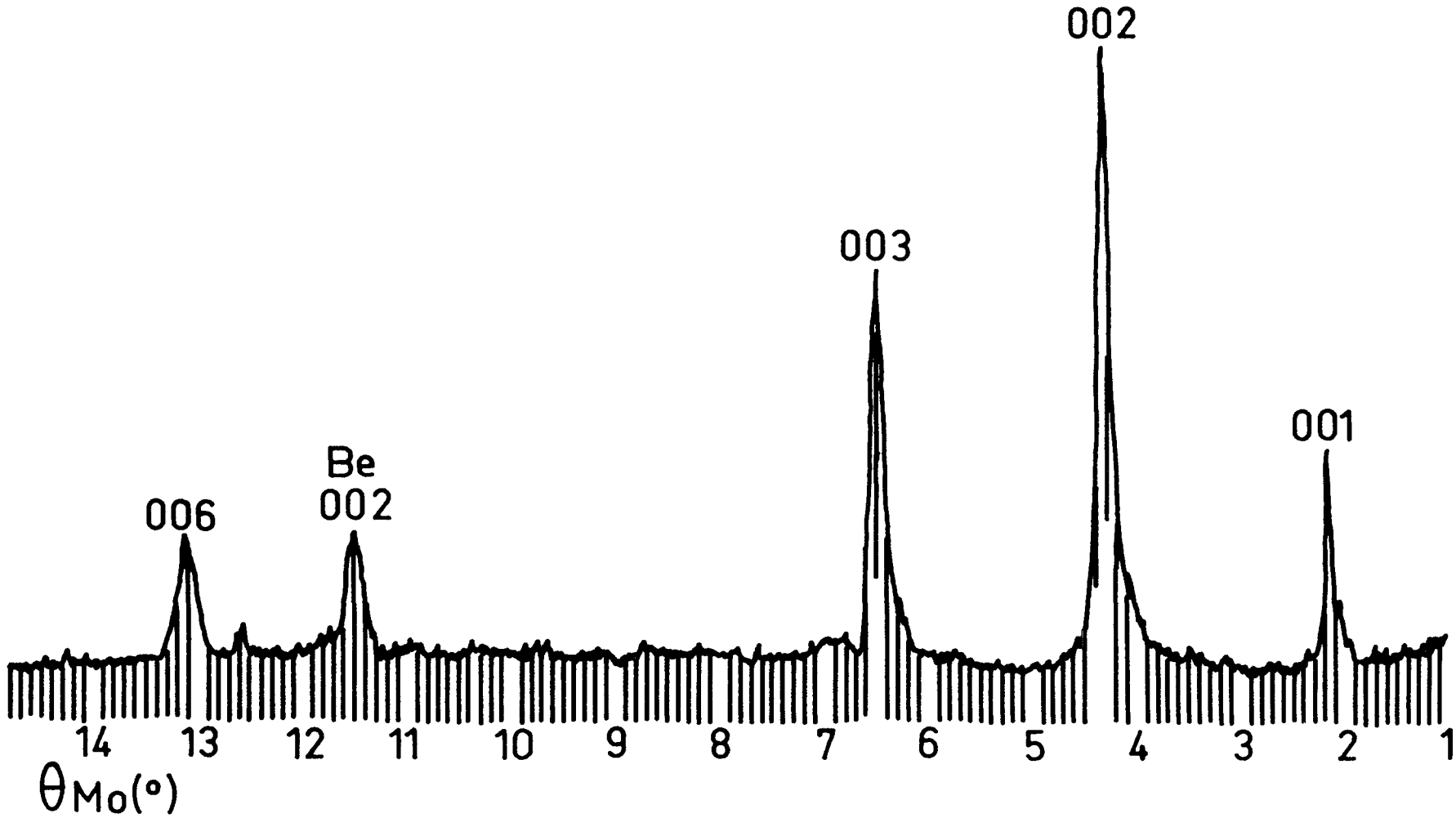


Figure 10 - Réflexions 00l d'un composé G-$FeCl_3$ de premier stade.

Figure 11 - Réflexions 00l d'un composé G-$CoCl_2$ de premier stade.

2.4. COMPOSITION.

Les données cristallographiques présentées dans le tableau 8 permettent d'accéder à la formule théorique des composés d'insertion, qui pourra alors être comparée à celle issue des analyses chimiques.

Tableau 8 - Mailles planes des composés d'insertion G-$FeCl_3$ et G-$CoCl_2$.

Maille plane		a (Å)	Nombre d'atomes par maille
G-$FeCl_3$	graphite	2,46	2
	$FeCl_3$	6,12	2
G-$CoCl_2$	graphite	2,46	2
	$CoCl_2$	3,56	1

Pour les deux types de composés, les valeurs des paramètres a montrent que le réseau de l'intercalat est incommensurable avec celui du graphite. Les formules idéales des composés de premier stade sont déterminées à partir du rapport inverse des surfaces des mailles, en tenant compte du nombre d'atomes par maille.

$$\frac{C}{FeCl_3} = \frac{6,12^2}{2,46^2} = 6,19$$

$$\frac{C}{CoCl_2} = \frac{3,56^2}{2,46^2} \times 2 = 4,19$$

Ces rapports idéaux sont comparés dans le tableau 9 aux formules établies d'après les analyses chimiques du CNRS, sur des composés transférés et prélevés sous atmosphère d'argon.

Tableau 9 - Compositions théorique et expérimentale des composés G-$FeCl_3$ et G-$CoCl_2$.

Composé d'insertion	G-$FeCl_3$	G-$CoCl_2$
Formule chimique expérimentale	$C_{5,6}$ $FeCl_{2,9}$	$C_{5,3}$ $CoCl_{2,2}$
$\frac{C}{MCl_x}$ théorique	6,19	4,19
% massique expérimental de MCl_x	70	68
% massique théorique de MCl_x	68,5	72
Taux d'occupation	110 %	79 %

Hooley et Soniassy (102) ont montré l'influence de la taille des particules de graphite sur la formule chimique des composés d'insertion avec $FeCl_3$: la composition ne varie pas pour des particules dont le diamètre est compris entre 25 et 650 µm et dont l'épaisseur varie entre 1 et 60 µm (formule: C_6FeCl_3). Par contre, la formule obtenue avec des particules de 2 µm de diamètre, et d'épaisseur 0,1 µm est $C_{7,2}FeCl_3$. Cette différence s'expliquerait, au moins partiellement, par la présence de défauts introduits dans le matériau au cours de sa préparation.

Dans le cas des composés G-$FeCl_3$, les analyses chimiques indiquent un excès de chlorure ferrique par rapport à la composition théorique. Ce phénomène peut être dû à la grande surface spécifique des particules de graphite micronique plat sur lesquelles une quantité non négligeable de chlorure ferrique peut s'adsorber. Au contraire, dans le cas des composés G-$CoCl_2$, les espaces interfeuillets ne sont pas complètement remplis.

L'excès de chlore présent dans les composés G-$CoCl_2$ est nécessaire à leur cohésion, puisqu'il apporte à la couche intercalée les charges négatives du composé graphite-*accepteur*. Dans le cas des composés G-$FeCl_3$ qui présentent un défaut de chlore, l'équilibre électrostatique est maintenu par la présence d'ions Fe^{2+}.

Remarque concernant l'accessibilité de l'intercalat :

Le chlorure ferrique, bien plus hygroscopique que le chlorure de cobalt, a été choisi pour les essais.

Des échantillons de composés d'insertion G-$FeCl_3$ de premier stade sont soumis à différents lavages à l'eau ou à l'éthanol pendant plusieurs heures, avec dispersion des particules par sonde à ultra-sons. Après séchage, la poudre est étalée sur une mince

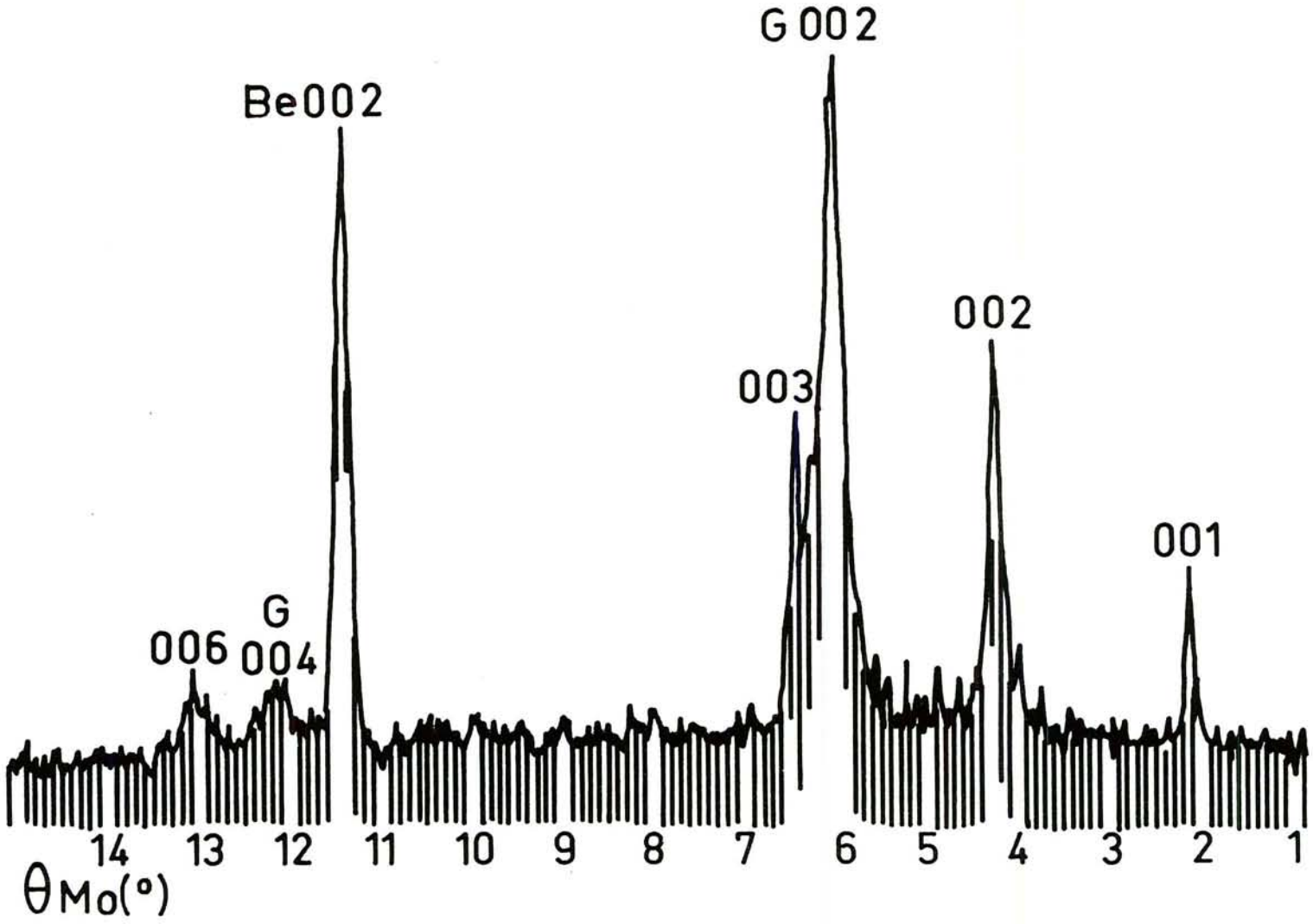


Figure 12 - Réflexions 00l d'un composé G-$FeCl_3$ de premier stade après lavage à l'eau.

plaque de béryllium, et ainsi étudiée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme en position " 00l " d'un échantillon soumis à un lavage à l'eau distillée est représenté figure 12.

Dans tous les cas, les raies 002 et 004 du graphite apparaissent, tandis que les réflexions 00l du composé G-$FeCl_3$ de premier stade, bien qu'atténuées, sont toujours présentes. Par contre, aucune réflexion correspondant à un stade plus pauvre n'a été observée. Ceci indique que l'intercalat n'est pas mobile entre les feuillets à la température ambiante, contrairement à l'exemple des composés graphite - acide nitrique qui se réarrangent complètement dès cette température. Cette différence de comportement est probablement dûe à la structure " macromoléculaire " des feuillets iono-covalents du chlorure ferrique, par opposition au composé " moléculaire " graphite - acide nitrique.
Il est à noter que l'ajout de quelques gouttes de tensioactif au solvant de lavage diminue la quantité de composé graphite-$FeCl_3$ restant.
Il est probable que le réactif intercalé le plus près des bords des particules est facilement accessible, donc rapidement éliminé par lavage. La morphologie très anisotrope du GMP favorise ce phénomène de désorption en bordure des cristallites. Les feuillets de graphène ont alors tendance à se rapprocher ("se refermer"); il peut ainsi se former des "poches" de chlorure ferrique très difficilement accessible.

CONCLUSION

Moyennant leur bonne diffusion entre les particules, le chlorure ferrique et le chlorure de cobalt s'insèrent dans le graphite micronique plat. Les composés d'insertion alors formés sont homogènes et de stades bien définis. La faible taille des particules de graphite limite la durée des réactions (en particulier par rapport aux échantillons de pyrographite).
Les caractéristiques cristallographiques sont en bon accord avec les travaux antérieurs, menés le plus souvent sur des particules de graphite de taille beaucoup plus importante.
Il est à noter dans le cas des composés G-$FeCl_3$, qu'une quantité non négligeable de chlorure ferrique s'adsorbe à la surface des particules de graphite.

CHAPITRE II

RÉDUCTION DES CHLORURES INSÉRÉS

1. GÉNÉRALITÉS 64

2. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE 65

3. RÉACTIVITÉ ET CONDITIONNEMENT 69

4. ANALYSES CHIMIQUES 73

4.1. ÉCHANTILLONS TRANSFÉRÉS SOUS ARGON
4.2. ÉCHANTILLONS TRANSFÉRÉS À L'AIR
4.3. ÉCHANTILLONS LAVÉS

CONCLUSION 80

1. GÉNÉRALITÉS.

Comme il a été vu dans la première partie de cette étude, les halogénures des métaux de transition intercalés dans le graphite peuvent être réduits par divers réactifs. Parmi ceux-ci, les métaux alcalins lourds sont des réducteurs intéressants dans la mesure où ils s'insèrent spontanément dans le graphite, ce qui favorise la réduction entre les feuillets de graphène. D'autre part ce sont des réducteurs puissants permettant une réaction complète avec les halogénures insérés.

Les tensions de vapeur des métaux alcalins lourds (potassium, rubidium et césium) sont importantes, même pour des températures voisines de 100°C. Pour une température déterminée, elles croissent du potassium au césium.
Les équations de Makansi et al. (106) fournissent les pressions de vapeur saturante (en mm de mercure) des trois métaux alcalins lourds en fonction de la température:

K : $\log P = 6{,}97618 - 4205{,}78 / T$
Rb: $\log P = 6{,}92707 - 3880{,}02 / T$
Cs: $\log P = 6{,}82231 - 3702{,}81 / T$.

Le tableau 10 donne les valeurs numériques calculées à partir de ces équations pour des températures comprises entre 50 et 300°C.

Tableau 10 - Pressions de vapeur des métaux alcalins.

Température (°C)	Pression (mm Hg)		
	Potassium	Rubidium	Césium
50	$9{,}02 \cdot 10^{-7}$	$8{,}21 \cdot 10^{-6}$	$2{,}28 \cdot 10^{-5}$
100	$5{,}01 \cdot 10^{-5}$	$3{,}35 \cdot 10^{-4}$	$7{,}86 \cdot 10^{-4}$
150	$1{,}079 \cdot 10^{-3}$	$5{,}68 \cdot 10^{-3}$	$1{,}17 \cdot 10^{-2}$
200	$1{,}21 \cdot 10^{-2}$	$5{,}30 \cdot 10^{-2}$	$9{,}86 \cdot 10^{-2}$
250	$8{,}59 \cdot 10^{-2}$	$3{,}224 \cdot 10^{-1}$	$5{,}526 \cdot 10^{-1}$
300	$4{,}32 \cdot 10^{-1}$	1,432	2,292

2. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

Pour l'ensemble des réductions, le principe classique du tube à deux boules (90, 91) a été choisi. Cependant, un grand nombre de précautions sont nécessaires à l'obtention de produits totalement réduits, homogènes et non oxydés.

Les composés binaires G-$FeCl_3$ et G-$CoCl_2$ initiaux doivent impérativement être transférés à l'abri de l'humidité.

Les métaux alcalins nécessitent une distillation sous vide secondaire.

Les fines particules de graphite intercalé doivent être empêchées de se rassembler et de se tasser.

Pour répondre à ces conditions, le dispositif expérimental représenté figure 13 a été mis au point . Les étapes de la préparation d'un réacteur de réduction sont schématisées figure 14.

Les composés d'insertion G-$FeCl_3$ et G-$CoCl_2$ sont préalablement conditionnés en tubes scellés, sous atmosphère d'argon pour éviter le tassement de la poudre lors de leur ouverture.

- 1 et 2:

Le tube contenant le composé d'insertion graphite-halogénure métallique est ouvert sous atmosphère d'argon dans un gant relié à l'ensemble du réacteur.

- 3:

Après scellement en A, l'ampoule de métal alcalin est ouverte et introduite par l'intermédiaire du tube souple sous courant d'argon.

- 4:

Après scellement en B, l'arrivée d'argon est interrompue et un vide secondaire est établi. Le métal alcalin est alors distillé dans son compartiment définitif.

- 5:

Après scellement en C, de légers chocs sur le réacteur permettent à la poudre de composé d'insertion de gagner sa position.

- 6 et 7:

Après scellement en D et obtention d'un bon vide secondaire (10^{-5}mm Hg), le scellement en E sépare le réacteur du groupe de pompage.

Le "tube à deux boules" ainsi préparé est placé dans un four à faible gradient de température (5°C).

La poudre est bien étalée dans son compartiment de sorte qu'une grande surface soit directement au contact de la vapeur du métal alcalin. Cette surface est régulièrement renouvelée par rotation du réacteur.

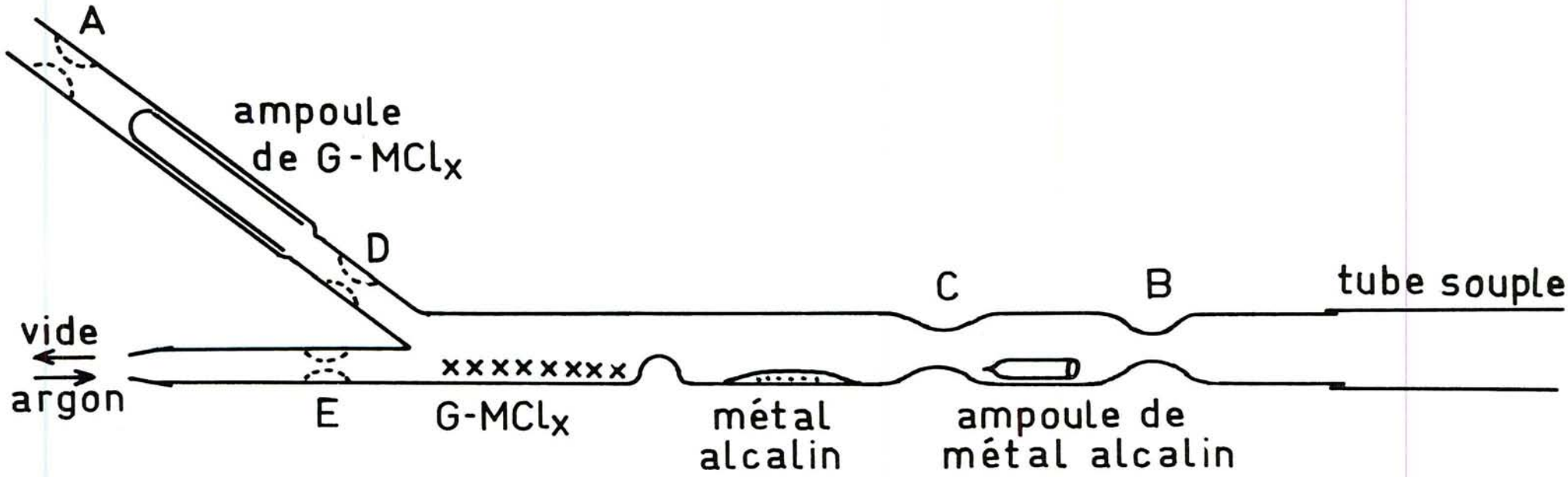


Figure 13 - Dispositif expérimental pour la préparation des réacteurs de réduction.

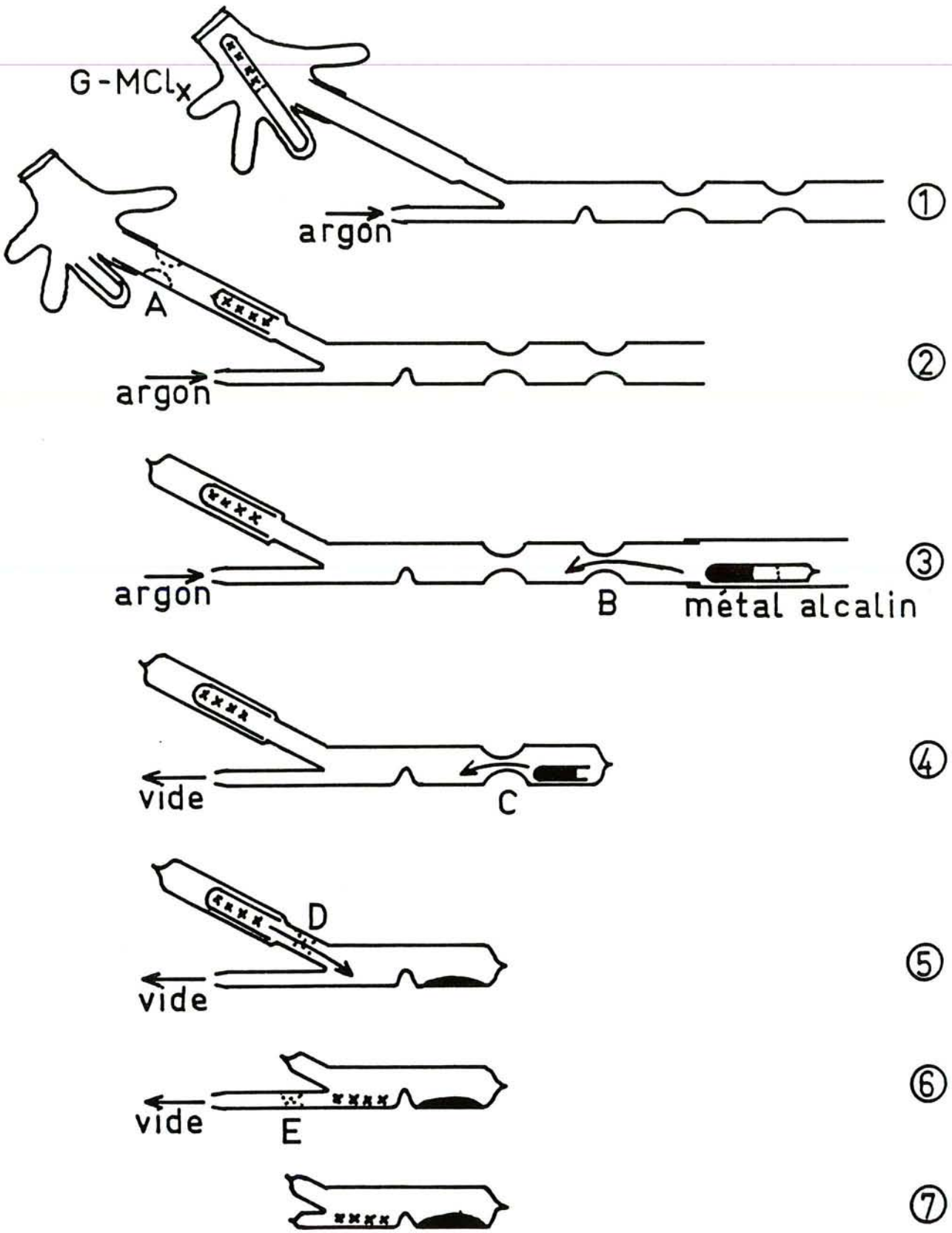


Figure 14 - Etapes de préparation d'un réacteur de réduction.

La cinétique de la réaction dépend en premier lieu de la tension de vapeur du métal alcalin, donc de la température, puis de la mobilité de la vapeur d'alcalin donc du vide régnant dans le réacteur. Ce dernier n'étant pas sous vide dynamique, le deuxième paramètre est plus difficilement reproductible.
D'autre part, les problèmes d'homogénéisation du degré de réduction (les particules en surface seront réduites plus rapidement que les autres) rendent incertaines les études cinétiques.

La fin de la réaction est déterminée principalement par la couleur de la poudre et ses propriétés magnétiques. En effet, les composés d'insertion G-$FeCl_3$ et G-$CoCl_2$ initialement de couleur gris-bleuté, deviennent noirs au contact de la vapeur du métal alcalin, signe d'une réduction complète, puis dorés en présence d'un excès de métal alcalin. D'autre part, la poudre d'un composé réduit est fortement attirée par un aimant.

Le tableau 11 indique la durée moyenne des réactions de réduction en fonction de la nature du métal alcalin et de la température de réduction.

Tableau 11 - Durée moyenne des réactions de réduction des composés G-$FeCl_3$ et G-$CoCl_2$ en fonction du métal alcalin et de la température.

	G-$FeCl_3$			G-$CoCl_2$
T (°C)	Potassium	Rubidium	Césium	Césium
50	-	-	10 semaines	-
75	-	-	6 semaines	-
100	3 semaines	2 semaines	2 semaines	1 semaine
200	-	1 semaine	1 semaine	24 heures
300	-	72 heures	48 heures	-

Les composés G-$CoCl_2$ sont réduits plus rapidement que les composés G-$FeCl_3$: le taux d'occupation des intervalles entre feuillets n'étant que de l'ordre de 80%, la vapeur du métal alcalin peut s'insérer aisément. Par contre, les analyses chimiques du chapitre précédent (paragraphe 2.4) montraient qu'une quantité non négligeable de chlorure ferrique se trouvait adsorbée à la surface et sur les bords des particules de graphite. Cet excès d'halogénure métallique doit être préalablement réduit et le chlorure alcalin formé, notamment à la périphérie des feuillets, gêne probablement l'insertion.

La tension de vapeur des métaux alcalins augmentant avec la température, son élévation augmente donc les vitesses de réduction.
D'autre part, à une température donnée, les tensions de vapeur croissent du potassium au césium. Les réductions par le potassium sont les plus longues. Peu de différences ont été observées entre le rubidium et le césium.

3. RÉACTIVITÉ ET CONDITIONNEMENT.

Comme il a été signalé précédemment, les composés G-$FeCl_3$ et G-$CoCl_2$ réduits par les vapeurs des métaux alcalins (K, Rb, Cs), après une teinte intermédiaire noire, prennent généralement une belle couleur mordorée. Cette apparence est l'indice de la présence de composés d'insertion du graphite de premier stade avec les métaux alcalins, confirmée par les analyses chimiques.
D'autre part, le gradient de température des fours de réduction est de l'ordre de 5°, de sorte qu'une certaine quantité de métal alcalin s'insère dans le produit réduit mais s'adsorbe également sur les surfaces importantes présentées par le GMP.

La grande sensibilité des métaux alcalins à l'oxygène et à l'humidité, la faible dimension des particules de GMP rendent non négligeable la réactivité à l'air de ces échantillons. Par conséquent, leur conditionnement nécessite quelques précautions.

Si un réacteur de réduction contenant un produit mordoré est ouvert sans précautions, la poudre s'enflamme aussitôt au contact de l'air. Cette réaction est dûe au métal alcalin présent à la surface et sur les bords des particules de graphite. L'échauffement des produits provoqué par cette combustion devant être évité, deux méthodes de conditionnement sont utilisées:

- le réacteur de réduction est ouvert en boite à gants ou en sac à gants sous atmosphère d'argon. La poudre peut alors être transférée soit dans un tube de verre Pyrex, scellé par la suite sous vide ou sous argon, soit dans tout autre porte échantillon étanche.

- si le produit doit être transféré à l'air, le réacteur de réduction est ouvert dans un sac à gants sous atmosphère d'argon. La poudre, bien étalée, y est laissée jusqu'à ce que la couleur mordorée ait disparu. L'excès de métal alcalin est très lentement oxydé par l'oxygène qui diffuse progressivement au travers des parois de polyéthylène du sac.

Pour éviter des répétitions, l'action des réactifs liquides (éthanol et solution concentrée d'acide chlorhydrique) sera étudiée dans le paragraphe 4.3. qui concerne les analyses chimiques des produits lavés.

L'analyse calorimétrique différentielle à flux de chaleur (ou D.S.C., *Differential Scanning Calorimetry*) a pu mettre en évidence la différence de comportement lors du chauffage de produits transférés à l'air et de produits transférés sous argon.
Les mesures ont été réalisées avec un calorimètre Mettler DSC 30 couplé à un processeur Mettler TC 10. Une ligne de base enregistrée pour deux creusets vides est soustraite des courbes ultérieures.

Les creusets d'aluminium sont remplis puis sertis à l'air ou en sac à gants sous atmosphère d'argon. Ils sont ensuite placés dans la cellule de mesure du calorimètre, balayée par un courant d'argon, et chauffés jusqu'à 600°C à raison de 10 degrés par minute.

La figure 15 illustre la différence de comportement entre deux fractions d'un même échantillon (G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C) conditionnées différemment: un creuset est préparé à l'air (a), l'autre sous argon (b).
L'enregistrement 15 (a) présente un pic principal endothermique aux environs de 195°C tandis que l'enregistrement 15 (b) est quasiment plat.

La figure 16 représente le comportement d'un échantillon de G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C transféré à l'air, lors d'un premier chauffage (a), puis d'un second (b). Le pic endothermique situé autour de 185°C sur l'enregistrement (a) a totalement disparu sur l'enregistrement (b).

- Lorsque les échantillons sont transférés sous argon, quelque soit le réducteur, aucune réaction entraînant un flux de chaleur n'est perçue par le calorimètre.

- Lorsque les échantillons sont transférés à l'air, un ou plusieurs pics endothermiques apparaissent très nettement à des températures comprises entre 150 et 250°C. Ces pics ne sont plus observés lors d'un second chauffage, dans des conditions identiques, du même creuset. Ils correspondent par conséquent à des réactions endothermiques irréversibles, liées au transfert à l'air des échantillons.

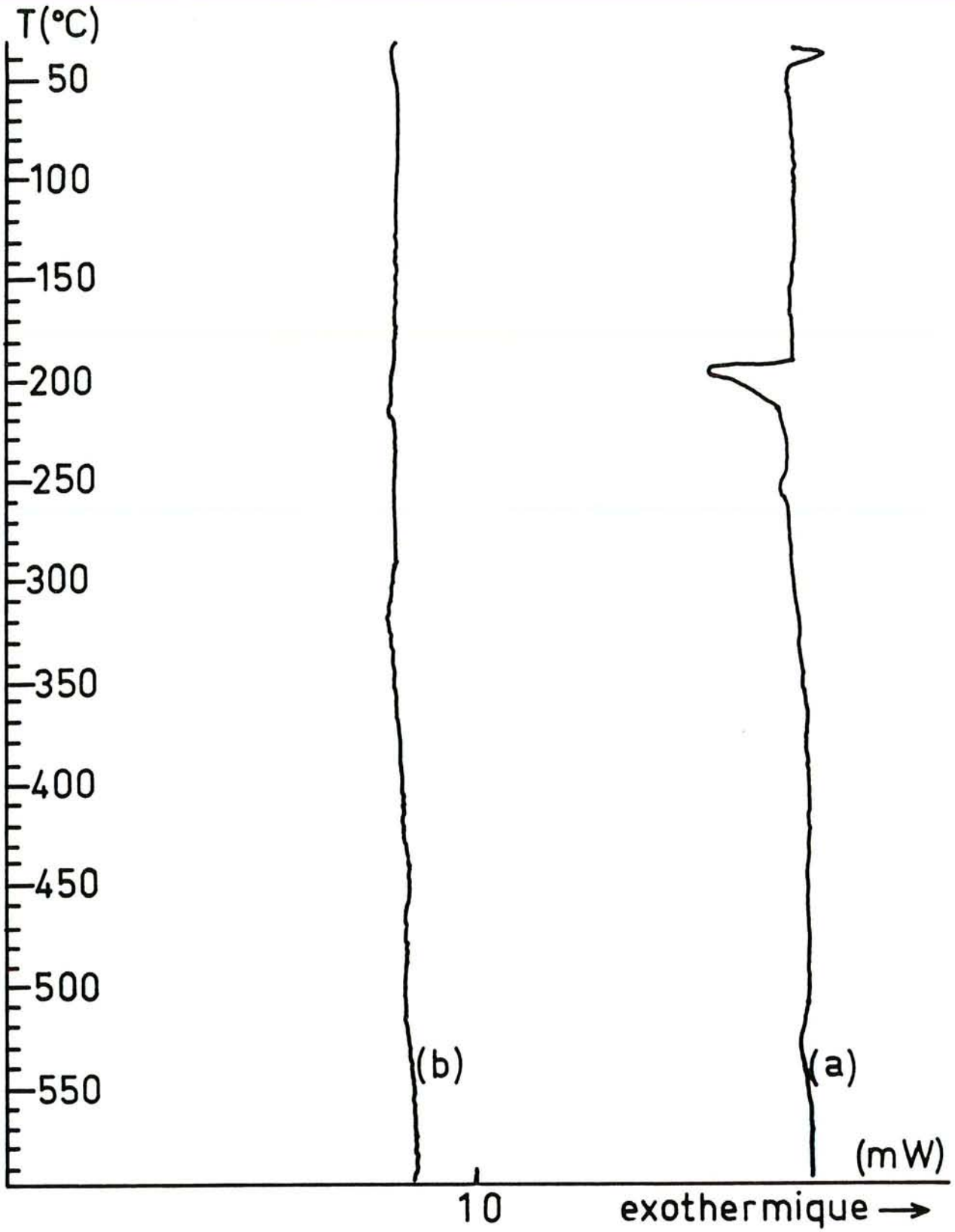


Figure 15 - D.S.C. sur composé G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C
(a) transféré à l'air (b) transféré sous argon.

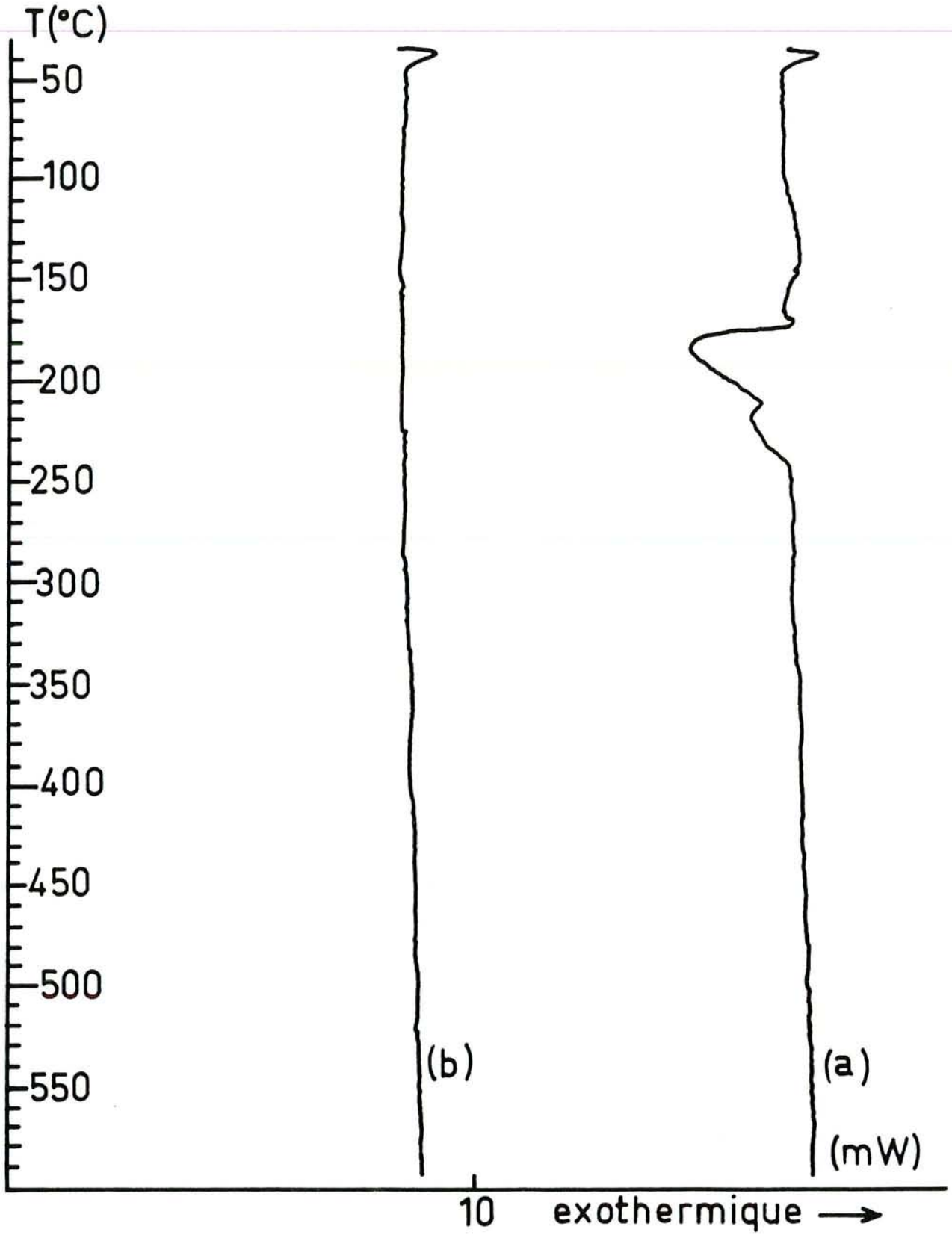


Figure 16 - D.S.C. sur G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C, transféré à l'air
(a) premier chauffage (b) second chauffage

Il est probable que l'excès de métal alcalin présent à la surface et sur les bords des particules de graphite s'oxyde au contact de l'oxygène de l'air. Les oxydes ainsi formés ont tendance à s'hydrolyser lentement en présence d'humidité.

$$\begin{cases} Cs \\ Rb \\ K \end{cases} \xrightarrow{O_2} \begin{cases} CsO_2 \\ RbO_2 \\ KO_2 \end{cases} \xrightarrow{H_2O} \begin{cases} CsOH \\ RbOH \\ KOH \end{cases} \xrightarrow{H_2O} \begin{cases} CsOH, xH_2O \\ RbOH, xH_2O \\ KOH, xH_2O \end{cases}$$

Les hydroxydes alcalins sont très hygroscopiques et deviennent rapidement deliquescents à l'air. Le temps d'exposition à l'atmosphère et son degré hygrométrique influencent le nombre de molécules d'eau fixées.

Les réactions endothermiques mises en évidence par D.S.C. correspondent probablement à la libération de ces molécules d'eau. Les forces de rétention de ces molécules, dépendantes du métal alcalin, déterminent les températures de réaction.

Ces observations, bien qu'uniquement qualitatives, confirment l'importance du conditionnement des échantillons.
D'autre part, elles ne montrent pas de transformation des produits réduits dans le domaine de température exploré.

4. ANALYSES CHIMIQUES.

Ces analyses, qui ne concernent que les produits réduits contenant du fer, ont été confiées au centre d'analyses du C.N.R.S. à Vernaison.
Les dosages du carbone, du fer, du métal alcalin, du chlore et de l'hydrogène ont été demandés.
Pour chaque élément, deux valeurs de pourcentage massique, correspondant à deux dosages différents, sont fournies par le C.N.R.S.
Pour les dosages du carbone, du fer, du métal alcalin et du chlore, ces deux valeurs diffèrent au maximum de quelques pour-cent. Par contre dans le cas de l'hydrogène, les variations atteignent parfois 50%.

Par ailleurs, la somme des pourcentages massiques des différents éléments est souvent inférieure à 100. Elle n'atteint dans certains cas que 90%.

- Des pertes de matière peuvent intervenir au cours des dosages.
- D'autre part, l'oxygène en présence de fer n'est pas dosé par le service de microanalyse du C.N.R.S. Or, comme le suggère la D.S.C., les produits transférés à l'air pourraient fixer de l'oxygène. Celui-ci pourrait, dans ce cas, combler au moins partiellement le déficit de matière.

La présence d'hydrogène dans les produits réduits proviendrait principalement de deux origines:

- les analyses chimiques mentionnées au chapitre I (paragraphe 1.2.) indiquent que le graphite précurseur contient de l'hydrogène. Cette valeur n'excède cependant pas un atome d'hydrogène pour trente atomes de carbone.
- d'autre part, lorsque les échantillons sont transférés à l'air, les oxydes et hydroxydes alcalins éventuellement formés auraient tendance à s'hydrater au contact de l'humidité de l'air ambiant. Ce phénomène contribuerait à augmenter la teneur en hydrogène des produits transférés à l'air.

La reproductibilité des résultats n'étant pas toujours parfaite, les formules chimiques indiquées correspondent à des moyennes sur plusieurs échantillons. Les compositions des différents types d'échantillons sont rassemblées dans le tableau 12.

4.1. ÉCHANTILLONS TRANSFÉRÉS SOUS ARGON.

les analyses chimiques des composés d'insertion G-$FeCl_3$ réduits à 100°C conduisent pour les trois métaux alcalins lourds à des formules très proches:

$C_{5,8}$ Fe $(CsCl)_3$ $Cs_{0,9}$
$C_{5,9}$ Fe $(RbCl)_{2,9}$ $Rb_{0,8}$
$C_{5,8}$ Fe $(KCl)_{2,9}$ $K_{0,8}$

La formule expérimentale des composés G-$FeCl_3$ précurseurs est $C_{5,6}$ $FeCl_{2,9}$ (le rapport théorique C / Fe vaut 6,19).

Après réduction, la quantité de fer est toujours supérieure à la valeur correspondant à la "formule cristallographique" du composé d'insertion. Dans le cas des réductions à 100°C, la perte en chlorure ferrique est peu importante, ce qui indique une faible mobilité de l'halogénure métallique à cette température.

La majeure partie du chlorure ferrique adsorbé à la surface et sur les bords des particules de graphite est réduit sur place et le fer alors formé s'y maintient. N'étant pas protégé par la matrice graphitique, il pourrait être sensible à l'oxydation.
Le rapport chlore / fer dans les produits réduits reste inchangé par rapport aux précurseurs.

Quel que soit le réducteur, l'analyse met en évidence un très net excès de métal alcalin par rapport au chlore.
La formule $C_{5,8}$ $M_{0,8}$, équivalente de $C_{7,25}$ M, doit être comparée à celle d'un composé graphite-métal alcalin de premier stade: C_8 M. Outre la présence d'un tel composé, une quantité non négligeable de métal alcalin doit également se trouver adsorbée sur la surface des particules. Cet excès de métal alcalin explique la couleur mordorée des échantillons. Il cohabite donc en surface et en inclusion avec les produits de la réduction.

La composition chimique des produits réduits à 300°C est légèrement différente selon le métal alcalin (rubidium ou césium). Dans les deux cas, l'élévation de la température de réduction, augmentant la mobilité du chlorure ferrique, entraîne une perte non négligeable en halogénure. Celle-ci est plus importante dans le cas d'une réduction par le rubidium dont la tension de vapeur, plus faible que celle du césium, entraîne un temps de réaction plus long.
Le rapport chlore / fer a légèrement diminué.

Pour l'ensemble de ces échantillons, la teneur en hydrogène calculée à partir de la moyenne des valeurs fournies par le C.N.R.S. compléterait les formules comme suit:

$$C_{5,8}\ Fe\ (MCl)_{2,9}\ M_{0,8}\ H_{1\text{-}2}.$$

Une augmentation aussi importante de la teneur en hydrogène s'explique difficilement pour des échantillons exclusivement transférés sous argon.

4.2. ÉCHANTILLONS TRANSFÉRÉS À L'AIR.

Les formules chimiques sont très peu modifiées par rapport à celles des échantillons transférés sous argon. Seule la teneur en hydrogène a augmenté. Si le complément à 100 des pourcentages indiqués par le C.N.R.S. correspondait

intégralement à de l'oxygène, compte tenu de l'imprécision des dosages de l'hydrogène, la formule approximative deviendrait:

$$C_{5,8}\ Fe\ (MCl)_{2,9}\ M_{0,8}\ H_{3-4}\ O_{2-3}.$$

Comme le total des pourcentages ne se rapproche pas non plus de 100% dans le cas des échantillons transférés sous argon, cette hypothèse ne semble pas vérifiée.

Il est cependant probable, comme il a été indiqué dans le paragraphe précédent (3), que l'excès de métal alcalin présent à la surface et sur les bords des particules de graphite s'oxyde au contact de l'oxygène de l'air. Les oxydes s'hydratent pour former des hydroxydes qui à leur tour fixent des molécules d'eau.

4.3. ÉCHANTILLONS LAVÉS.

Deux solvants ont été retenus pour le lavage des composés graphite-chlorure ferrique après réduction:

- l'éthanol, qui ne réagit pas avec le fer
- une solution d'acide chlorhydrique, concentrée et chaude, qui est un réactif d'attaque du fer très efficace.

Les lavages à l'éthanol sont réalisés sur 150 mg de produit environ, dans un volume minimal de solvant de 50 cm^3, pendant plusieurs heures. La poudre est dispersée par sonde à ultra-sons.

Pour les lavages à l'acide chlorhydrique, 300 mg de produit dans 50 cm^3 de solution d'acide sont portés à ébullition pendant une heure.

Dans les deux cas, la poudre est alors filtrée, rincée par du solvant frais, puis séchée à l'étuve (environ 80°C).
La poudre est pesée avant et après lavage, ce qui permet de calculer le pourcentage de perte de poids.

Éthanol

Les formules chimiques moyennes calculées à partir des analyses du C.N.R.S. sont les suivantes:

C_6 Fe $(CsCl)_{0,8}$ $Cs_{0,1}$

$C_{5,9}$ Fe $(RbCl)_{1,5}$ $Rb_{0,4}$

Le lavage n'entraîne qu'une très faible diminution de la teneur en fer, qui reste légèrement excédentaire par rapport à la formule théorique issue de la cristallographie. Deux hypothèses se présentent:

- soit les forces qui lient le fer non inséré (ou non inclus) à la surface des particules de graphite (par adsorption) sont suffisantes pour que les liaisons ne soient pas rompues.
- soit les liaisons sont rompues, les agrégats alors formés n'étant pas solubles dans l'éthanol, restent avec le solide lors de la filtration et sont pris en compte lors du dosage.

Un léger excès de métal alcalin, probablement situé au coeur des particules, est conservé.

Le lavage à l'éthanol doit éliminer de façon quasi complète les hydroxydes alcalins, très solubles (donc la plus grande partie de l'oxygène et une fraction importante de l'hydrogène) ainsi qu'une proportion notable du chlorure.
En accord avec les pesées des échantillons avant et après lavages, les dosages indiquent une perte en chlorure de césium d'environ 70 % contre 50 % pour le chlorure de rubidium.
Les différences observées entre le chlorure de césium et de rubidium s'expliquent par les solubilités décroissantes de ces chlorures dans l'éthanol: CsCl est très soluble tandis que la solubilité de RbCl n'est que de 0,08 g / 100 cm^3 d'éthanol à température ambiante.
Finalement, en tenant compte de la valeur moyenne en hydrogène donnée par les analyses, les formules deviennent:

C_6 Fe $(CsCl)_{0,8}$ $Cs_{0,1}$ $H_{1,2}$

$C_{5,9}$ Fe $(RbCl)_{1,5}$ $Rb_{0,4}$ H_1

L'hydrogène - qui provient vraisemblablement de la réaction de l'éthanol avec le métal alcalin libre - pourrait être fixé sur les atomes de carbone situés en bordure des feuillets de graphène qui présentent des liaisons non saturées, ou adsorbé par le fer divisé produit par la réduction.

Acide chlorhydrique

Les solutions d'acide chlorhydrique concentrées et chaudes, susceptibles d'attaquer vigoureusement le fer, sont utilisées pour connaître approximativement la quantité de fer accessible.

Lorsque les réducteurs ne s'insèrent pas dans le graphite, les réactions se produisent en bordure des feuillets graphitiques: les lavages éliminent alors presque totalement le métal de transition.

L'analyse d'un composé G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C et lavé dans les conditions indiquées précédemment conduit à la formule chimique suivante:

$$C_{8,3}\ Fe\ (CsCl)_{1,5}$$

Les lavages à l'acide chlorhydrique éliminent environ 65 % du chlorure alcalin et entre 25 et 30 % du fer.

Par conséquent, plus de 70 % du métal de transition reste protégé par la matrice graphitique, en particulier vis à vis de l'oxydation.

Dans le cas d'un réactif gazeux, par exemple le chlore, Mabchour (66) a montré que la fraction de métal de transition accessible est du même ordre de grandeur.

Tableau 12 - Composition chimique des produits réduits.

Traitement	Echantillon transféré		Formule chimique *
	à l'air	sous argon	
G-$FeCl_3$ précurseur		x	$C_{5,6}$ Fe $Cl_{2,9}$
Cs - 100°C	x		$C_{5,8}$ Fe $(CsCl)_{2,9}$ $Cs_{0,8}$
Cs - 100°C		x	$C_{5,8}$ Fe $(CsCl)_3$ $Cs_{0,9}$
Rb - 100°C	x		$C_{5,8}$ Fe $(RbCl)_{2,9}$ $Rb_{0,8}$
Rb - 100°C		x	$C_{5,9}$ Fe $(RbCl)_{2,9}$ $Rb_{0,8}$
K - 100°C		x	$C_{5,8}$ Fe $(KCl)_{2,9}$ $K_{0,8}$
Cs - 300°C		x	$C_{7,7}$ Fe $(CsCl)_{2,75}$ $Cs_{1,1}$
Rb - 300°C		x	$C_{8,8}$ Fe $(RbCl)_{2,8}$ $Rb_{1,2}$
Cs - 100°C Lavage éthanol	x		$C_{6,0}$ Fe $(CsCl)_{0,8}$ $Cs_{0,1}$
Rb - 100°C Lavage éthanol	x		$C_{5,9}$ Fe $(RbCl)_{1,5}$ $Rb_{0,4}$
Cs - 100°C Lavage HCl	x		$C_{8,3}$ Fe $(CsCl)_{1,5}$

* sans l'hydrogène

CONCLUSION

Moyennant un dispositif expérimental approprié, les composés d'insertion du graphite micronique plat avec le chlorure ferrique et le dichlorure de cobalt sont réduits par les trois métaux alcalins lourds: potassium, rubidium et césium. Grâce à leur bonne diffusion entre les feuillets de graphène, ainsi qu'à la faible taille des particules de graphite, les réactions complètes sont menées à terme en un temps relativement bref.

Les analyses chimiques confirment la présence de composé graphite-métal alcalin de premier stade que laissait présager la couleur mordorée des échantillons.

Les lavages à l'éthanol éliminent une quantité non négligeable de chlorure alcalin (qui dépend de sa solubilité) en épargnant le métal de transition.

70 à 80 % du fer résiste au lavage par une solution d'acide chlorhydrique concentrée et chaude, ce qui confirme sa présence en insertion ou en inclusion dans la matrice graphitique, et par conséquent son inaccessibilité aux agents oxydants et complexants.

Par contre, l'excès de métal alcalin présent à la surface et en périphérie des particules de graphite réagit au contact de l'air ambiant pour former des oxydes puis des hydroxydes qui fixent à leur tour des molécules d'eau.

L'analyse calorimétrique différentielle à flux de chaleur met en évidence ces conséquences du transfert à l'air des échantillons.

Dans la suite de cette étude, le conditionnement des échantillons sera systématiquement précisé.

CHAPITRE III

MAGNÉTISME ET SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

1. MAGNÉTISME 82

1.1. AIMANTATION - CYCLES D'HYSTÉRÈSE
1.2. COURBES THERMOMAGNÉTIQUES
1.2.1. Composés G-$FeCl_3$ réduits par le césium
1.2.2. Composés G-$FeCl_3$ réduits par le rubidium
1.2.3. Composés G-$FeCl_3$ réduits par le potassium

2. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER 95

2.1. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE CÉSIUM
2.2. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE RUBIDIUM
2.3. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE POTASSIUM

CONCLUSION 105

1. MAGNÉTISME.

Cette étude a porté principalement sur deux points:

- le comportement magnétique des produits en fonction du champ appliqué, à température ambiante et à 4,2 K (cycles d'hystérèse).

L'orientation des particules est mise à profit pour déterminer une éventuelle anisotropie magnétique des échantillons.

- l'évolution de l'aimantation en fonction de la température (entre l'ambiante et 750°C), à champ constant, pour les composés G-$FeCl_3$ réduits à 100°C par chacun des trois métaux alcalins lourds.

Dans les deux cas, le conditionnement des échantillons sera précisé.

Les mesures ont été réalisées sur trois appareils différents:

- une balance de Faraday dont le porte-échantillon peut être orienté par rapport au champ magnétique

- une balance de Faraday qui ne permet pas d'orienter l'échantillon, mais est équipée d'un four pouvant atteindre une température maximale de 750°C

- un magnétomètre de FONER (Service Commun de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy I). Les mesures peuvent être effectuées entre 4,2 K et 800°C; entre la température ambiante et 4,2 K, l'échantillon peut être orienté par rapport au champ magnétique appliqué; celui-ci ne dépasse pas 20 000 Oe.

Les valeurs d'aimantation ont toutes été normalisées sur celles fournies par le magnétomètre de FONER. Elles demeurent relatives. Elles sont données en unités électromagnétiques du système C.G.S par gramme de fer (uem/g Fe). Elles intègrent également les imprécisions dues aux formules chimiques moyennes calculées à partir des analyses du C.N.R.S.

1.1. AIMANTATION - CYCLES D'HYSTÉRÈSE.

Les échantillons, transférés à l'air, sont préparés en orientant les particules sur une feuille de mylar recouverte ensuite d'un ruban de scotch. Les masses sont déterminées à la microbalance.

L'échantillon est placé à l'extrémité d'une canne rigide. Son orientation permet d'obtenir les cycles d'hystérèse avec un champ magnétique parallèle ou perpendiculaire aux feuillets de graphène. Les cycles d'hystérèse enregistrés dans ces deux positions ne présentent aucune différence notable (même allure, champs coercitifs identiques). On en

conclut, ou bien que l'orientation des particules de graphite par rapport à leur support est moins bonne lorsque les produits sont réduits, ou bien que les échantillons ne présentent aucune anisotropie magnétique. Les études ultérieures montreront que les particules peuvent être encore bien orientées même après réduction, par conséquent la seconde hypothèse semble la plus probable.

La figure 17 présente les cycles d'hystérèse d'un composé graphite-chlorure ferrique réduit par le césium à 100°C, enregistrés à 300 K (a) et à la température de l'hélium liquide (b).
Dans les deux cas, la saturation n'est pas tout à fait atteinte pour un champ de 20 000 Oe.
A 300 K, la courbe de première aimantation se superpose au cycle d'hystérèse, très étroit. Le champ coercitif est de l'ordre de 100 Oe. Les valeurs de l'aimantation "à saturation" et du champ coercitif sont plus élevées à 4,2 K: pour un champ de 20 000 Oe, l'aimantation passe de 73 à 115 uem/g Fe et le champ coercitif atteint 700 Oe.

L'allure des cycles ne dépend pas de la nature du métal alcalin. Le *champ coercitif* est compris entre 100 et 200 Oe à 300 K. Dans tous les échantillons, la saturation est difficile à atteindre.
Les valeurs d'*aimantation "à saturation"* déterminées pour un champ magnétique de 15 000 Oe à température ambiante sont étroitement liées à la nature du réducteur. Elles sont notées dans le tableau 13.

Tableau 13 - Aimantation des composés G-$FeCl_3$ réduits à 100°C en fonction de la nature du réducteur (H = 15 000 Oe).

Réducteur	Potassium	Rubidium	Césium
σ (uem/g Fe)	145	110	80

Rappelons que l'aimantation à saturation du fer à 20°C vaut 218 uem/g Fe.
Malgré l'incertitude qui pèse sur leurs valeurs absolues, les données du tableau indiquent qu'une fraction notable du fer ne se trouve pas sous la forme de fer α. La proportion de cette phase croît nettement du césium au potassium.

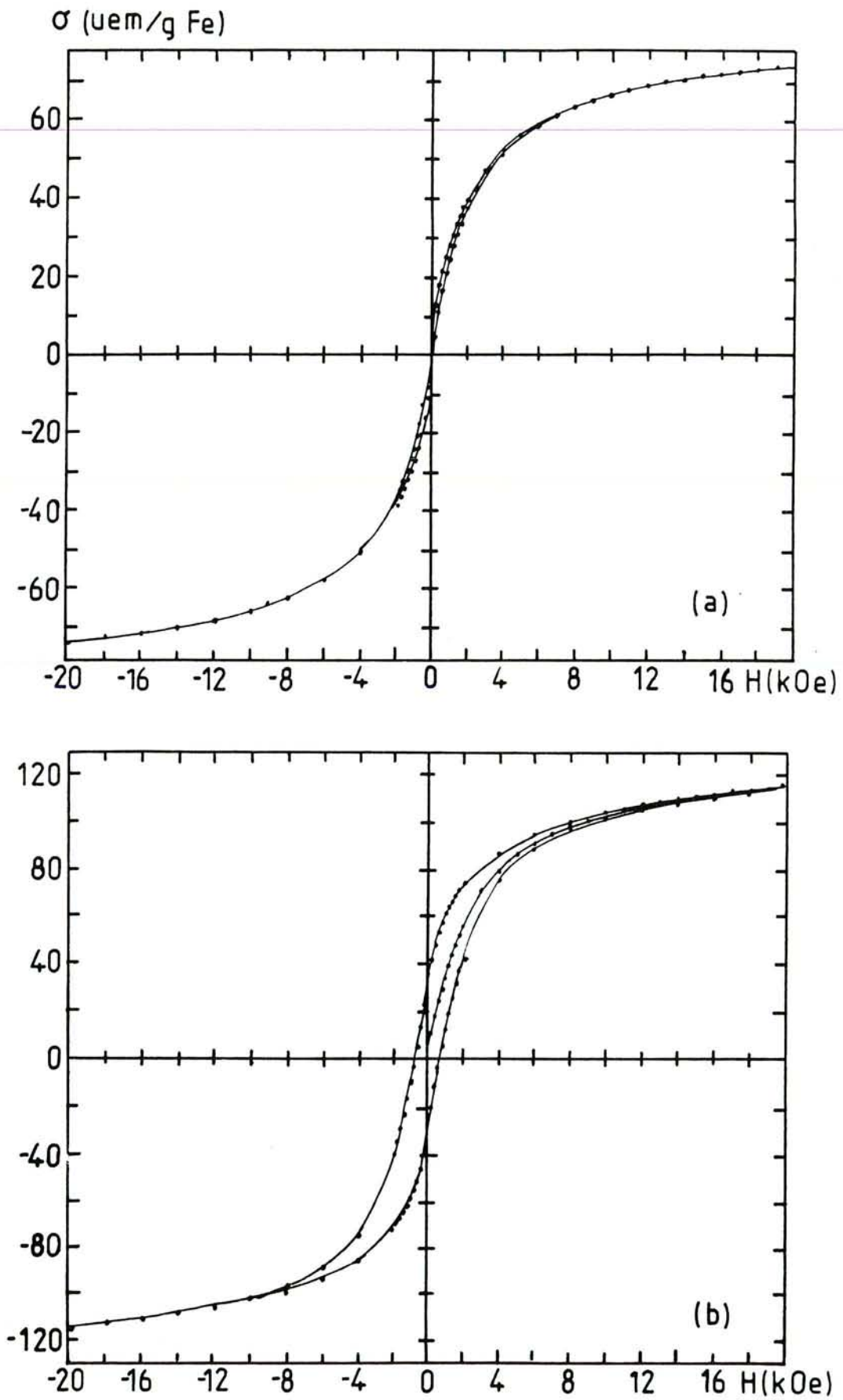


Figure 17 - Composé G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C.
Cycles d'hystérèse: (a) 300 K; (b) 4,2 K.

L'élévation de la température de réduction entraîne un léger accroissement de l'aimantation, donc probablement de la proportion de fer α contenu dans les échantillons.

D'autre part, le conditionnement des échantillons peut influencer notablement la valeur de l'aimantation à saturation. Ainsi, pour un composé G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C, la perte d'aimantation peut atteindre 30 % après transfert à l'air. Elle correspond certainement à l'oxydation des clusters de fer présents à la surface et à la périphérie des particules de GMP. Des analyses par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (chapitre V, paragraphe 4) ont confirmé cette hypothèse: les clusters qui ne sont pas protégés par la matrice graphitique sont oxydés.
On peut rapprocher de cette observation celle concernant l'effet d'un lavage par une solution concentrée et chaude d'acide chlorhydrique sur les composés graphite-chlorure ferrique réduits à 100°C par le césium, qui entraîne également une perte en fer d'environ 30 % (paragraphe 4.3. du chapitre II).

1.2. COURBES THERMOMAGNÉTIQUES.

L'orientation des particules par rapport au champ magnétique n'ayant pas permis de déceler une anisotropie magnétique, les mesures suivantes seront effectuées sur une poudre désorientée.

Les expériences de D.S.C. présentées dans le chapitre précédent (chapitre II, paragraphe 3) ont mis en évidence des différences de comportement entre échantillons transférés à l'air (formation d'hydroxydes alcalins hygroscopiques) ou sous argon (pas d'altération). Le conditionnement des échantillons affectera également le comportement magnétique du fer.

Pour les mesures effectuées à l'abri de l'air, la poudre est transférée sous argon dans un tube de faible section en silice qui est scellé sous vide. Celui-ci est alors centré dans le four de la balance de Faraday.
La poudre transférée à l'air est introduite dans un porte échantillon en nitrure de bore. Les expériences sont menées au magnétomètre de FONER.
La température n'excède pas 750°C dans le premier cas, et 800°C dans le second. Ces températures sont atteintes en deux heures environ.

Les mesures sont effectuées sur des composés G-$FeCl_3$ réduits par le césium, le rubidium et le potassium à 100°C.

1.2.1. Composés G-$FeCl_3$ réduit par le césium.

Dans le cas d'un *échantillon transféré à l'air,* l'évolution des cycles d'hystérèse en fonction de la température est représentée figure 18. Les cycles ont été enregistrés à 25°C, 490°C, 600°C et 750°C. Leur allure se modifie d'une température à l'autre: à 490°C, la saturation est atteinte plus rapidement qu'à l'ambiante et le champ coercitif est plus faible. Cette évolution est moins marquée entre 490°C et 750°C.

La courbe d'aimantation en fonction de la température, à champ constant (H = 100 Oe), est représentée figure 19. Il y a réversibilité complète entre l'évolution au chauffage et au refroidissement. D'autre part, un second cycle se superpose parfaitement au premier. Ce comportement témoigne d'une très grande stabilité thermique des échantillons. La courbe fait apparaître une transition à 570°C. L'échantillon ayant été transféré à l'air, une partie du fer pourrait être oxydé. Cette transition pourrait alors correspondre à la transition ferri-para de la magnétite.

Le point de Curie de l'échantillon apparaît à 760°C, valeur très proche de celle du fer α (768°C).

Au-delà de 760°C, l'évolution de l'aimantation est linéaire en fonction du champ appliqué.

Le comportement d'un produit préparé dans les mêmes conditions, mais *transféré à l'abri de l'air* est très différent. La courbe thermomagnétique d'un tel échantillon est représentée figure 20.

La transition à 570°C, précédemment observée, n'apparaît plus, ce qui confirmerait son attribution au point de Curie d'un oxyde. Le point de Curie de l'échantillon est conservé aux environs de 755-760°C.

La courbe témoigne de transformations irréversibles au premier chauffage. Par la suite, les courbes relatives à des chauffages successifs suivent rigoureusement la courbe de refroidissement du premier cycle. Seul le premier chauffage conduit à un gain d'aimantation. Celui-ci est mis en évidence sur la figure 21 qui représente les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué à température ambiante avant et après chauffage à 750°C.

L'allure des courbes est la même, ce qui indique qu'il n'y a pas de réarrangement massif de l'échantillon. Le gain d'aimantation, de l'ordre de 20 %, est probablement dû à la transformation d'une partie du fer qui ne se trouve pas sous forme de fer α, vers ce

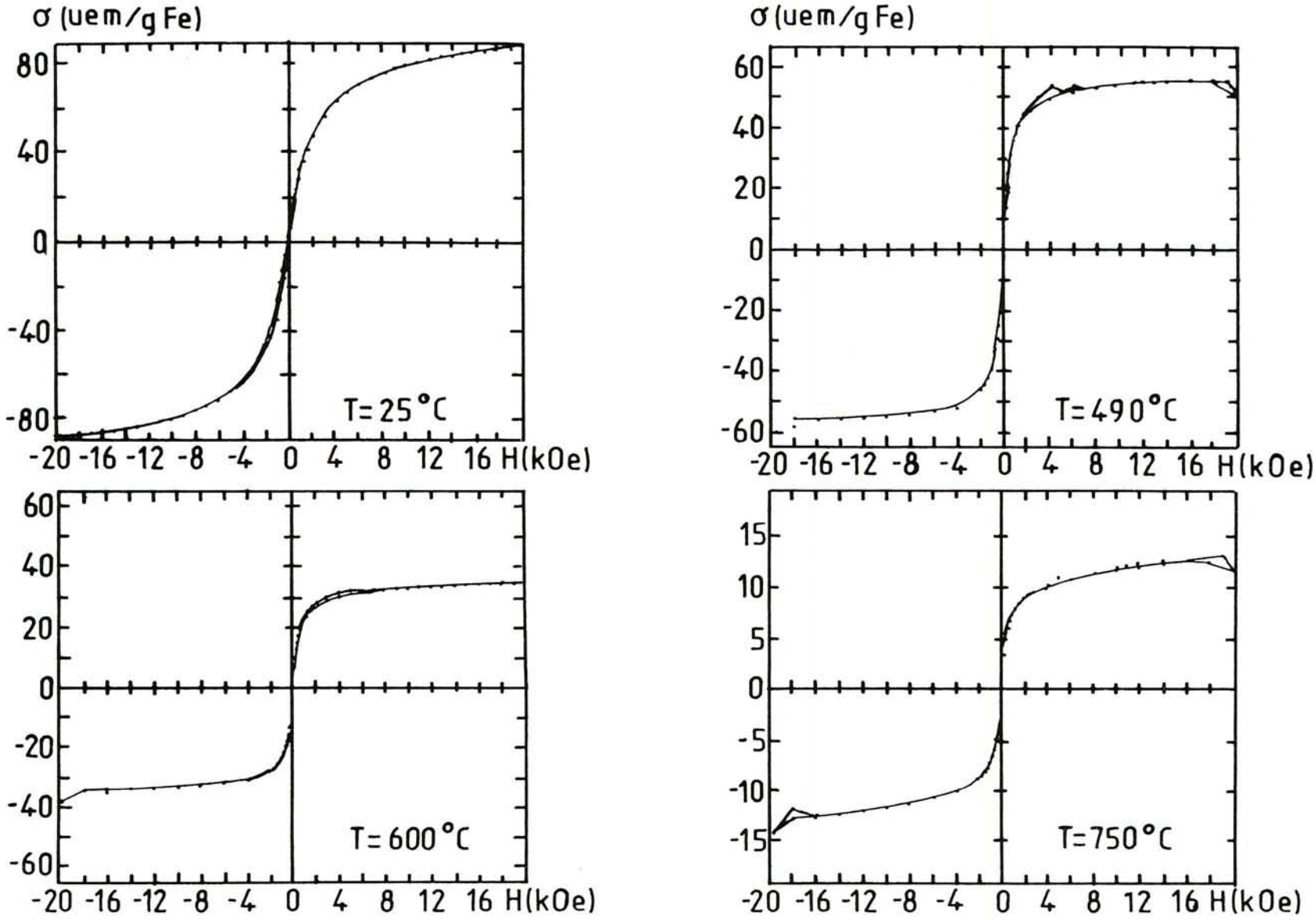


Figure 18 - Composé G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C, transféré à l'air.
Evolution du cycle d'hystérèse en fonction de la température.

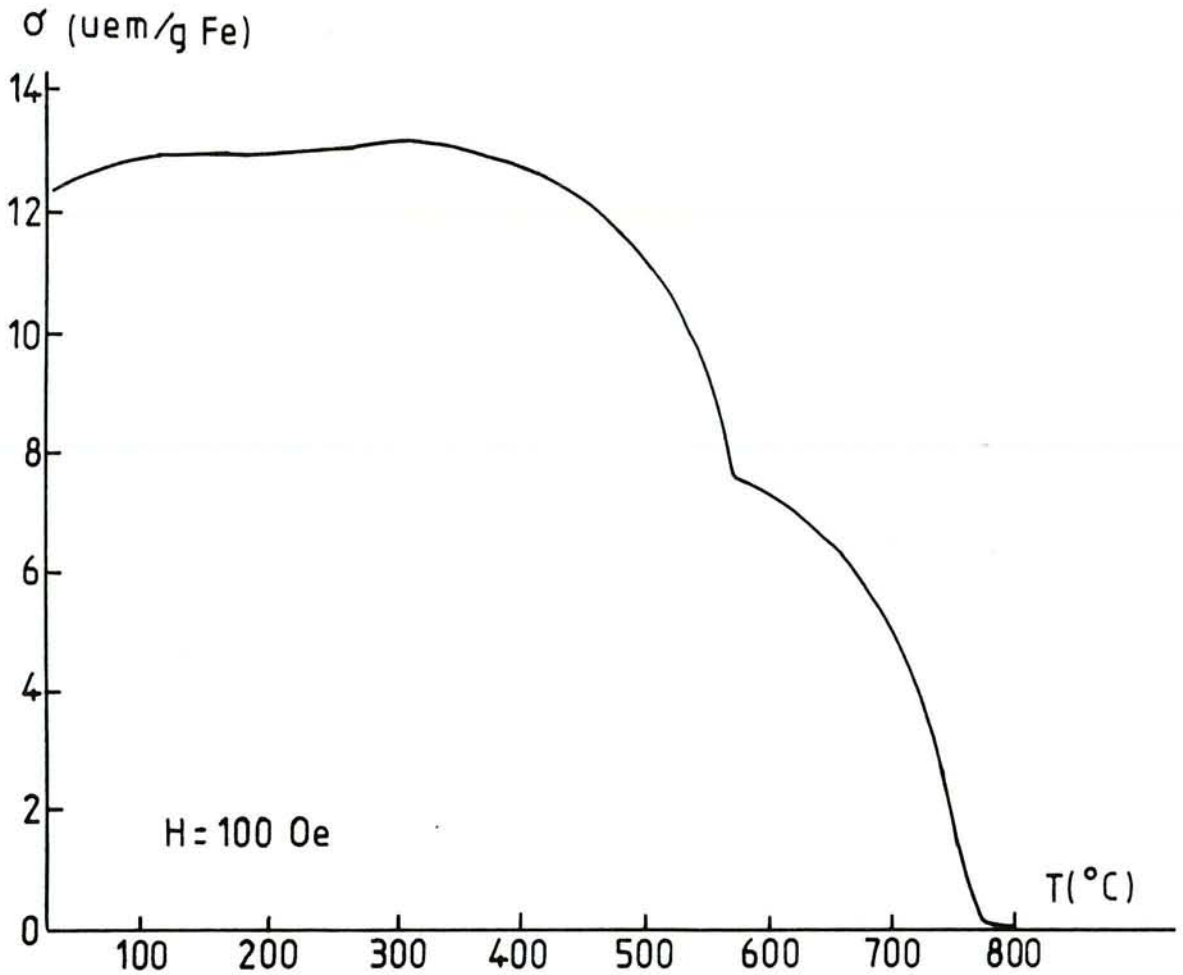


Figure 19 - Composé G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C, transféré à l'air.
Evolution de l'aimantation en fonction de la température (H = 100 Oe).

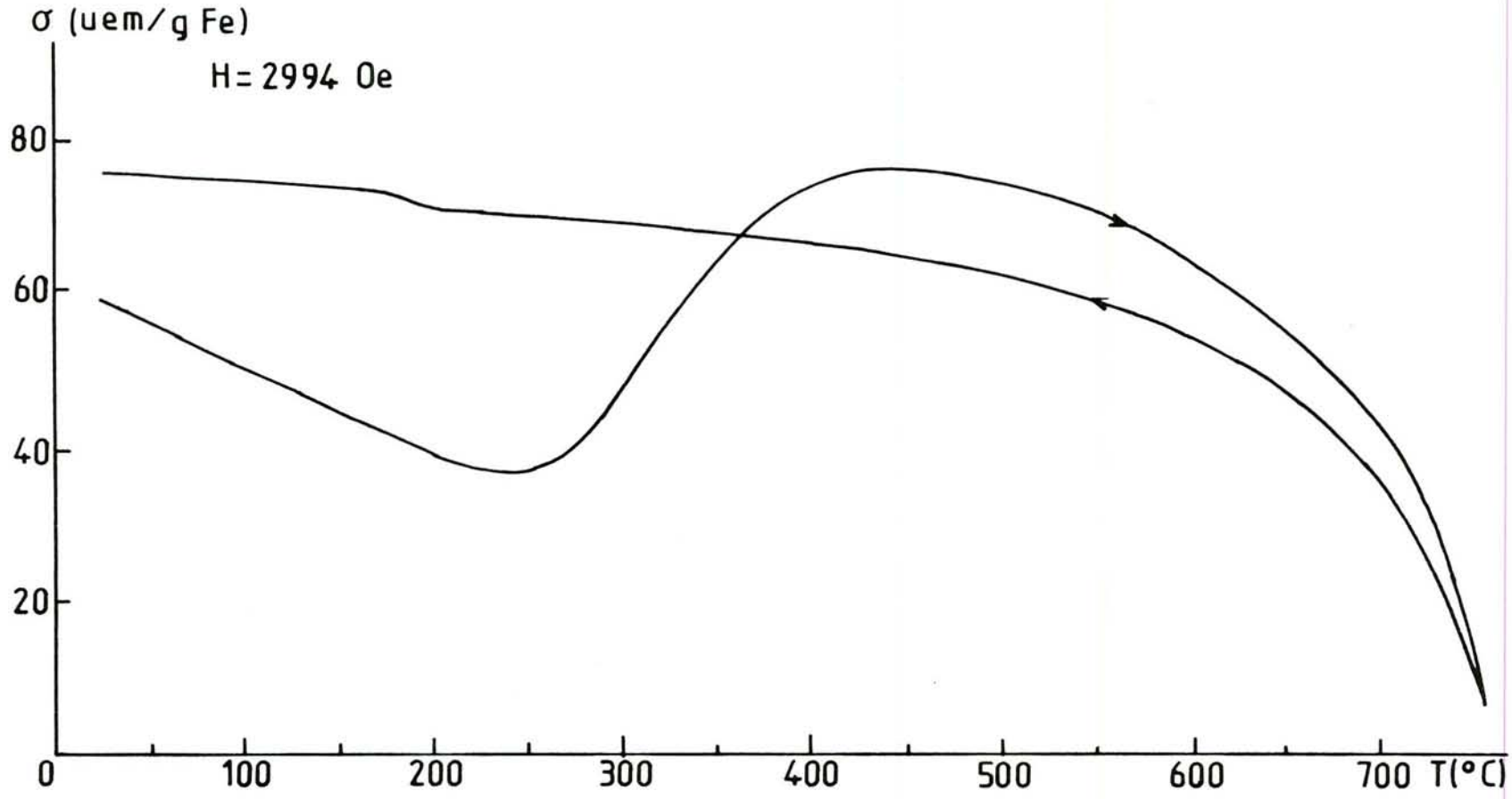


Figure 20 - Composé G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C, transféré sous argon. Evolution de l'aimantation en fonction de la température (H = 2994 Oe).

dernier. Cette modification reste faible et sera confirmée par les études de microdiffraction des électrons (chapitre V, paragraphe 5).

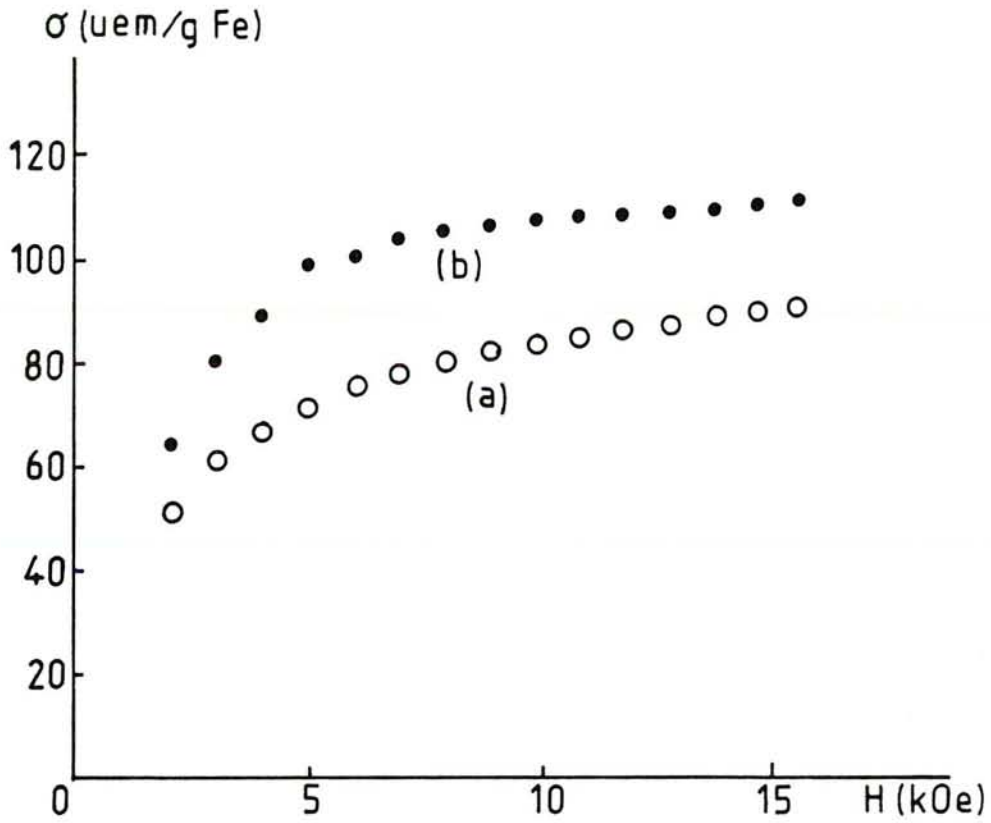


Figure 21 - Composé G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C, transféré sous argon.
(a) $\sigma = f(H)$ à 25°C.
(b) $\sigma = f(H)$ à 25°C après recuit à 750°C.

1.2.2. Composés G-$FeCl_3$ réduits par le rubidium.

La courbe thermomagnétique d'un composé graphite-chlorure ferrique réduit par le rubidium à 100°C et *transféré à l'air* présente un point de Curie aux environs de 730°C, à l'exclusion de toute autre transition.

L'aimantation diminue très légèrement entre la température ambiante et 500°C puis amorce une décroissance rapide avant de s'annuler vers 730°C. Cette valeur est légèrement plus faible que celle obtenue pour les produits réduits par le césium.

Par contre, comme dans le cas des échantillons issus d'une réduction par le césium, le comportement thermomagnétique dépend du conditionnement des produits. La figure 22 représente la courbe thermomagnétique d'un composé G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C, et *transféré sous argon*. Des transformations irréversibles ont lieu au cours du premier chauffage. Par la suite, les courbes relatives aux deuxième et troisième cycles (chauffage-refroidissement) suivent la courbe de refroidissement du premier.
Par ailleurs, une transition parfaitement réversible est observée vers 540°C. Puisque celle-ci n'apparaît pas sur la courbe thermomagnétique d'un échantillon transféré à l'air, elle correspond vraisemblablement à une fraction du fer qui s'oxyde en une forme autre que la magnétite.
Les modifications irréversibles qui se produisent au cours du premier chauffage stabilisent le produit et entraînent un gain d'aimantation mis en évidence par la figure 23. Celle-ci représente l'aimantation en fonction du champ appliqué, à température ambiante, d'un échantillon transféré à l'abri de l'air, avant et après recuit à 720°C. Le comportement avant recuit est très semblable à celui observé pour les produits équivalents réduits par le césium. Par contre, après recuit, en plus de la modification de l'aimantation, l'allure générale de la courbe a changé pour se rapprocher de celle relative au fer α pur. Le gain d'aimantation, de l'ordre de 45 %, est nettement plus important que dans le cas des produits issus d'une réduction par le césium. Comme il sera montré dans le paragraphe 5 du chapitre V, la microdiffraction des électrons a révélé la présence de différentes phases de fer dans ces échantillons. Parmi elles, deux phases bidimensionnelles, notées fer c2 et fer h1, disparaissent au cours du chauffage au profit d'une part d'une phase bidimensionnelle stable appelée fer c1 et d'autre part du fer α. Cependant la transformation majoritaire se fait au profit du fer α, ce qui explique l'importance du gain d'aimantation des échantillons.

Comme dans le cas des composés G-$FeCl_3$ réduits par le césium, ce réarrangement au cours du chauffage ne se produit que dans le cas des échantillons transférés sous argon. Le transfert à l'air oxyde une partie du fer, en particulier celui situé à la surface et en périphérie des particules. Le fer présent au coeur de celles-ci est probablement très peu mobile. Les réarrangements interviendraient principalement au niveau du fer le plus accessible et l'oxydation bloquerait toute modification ultérieure.

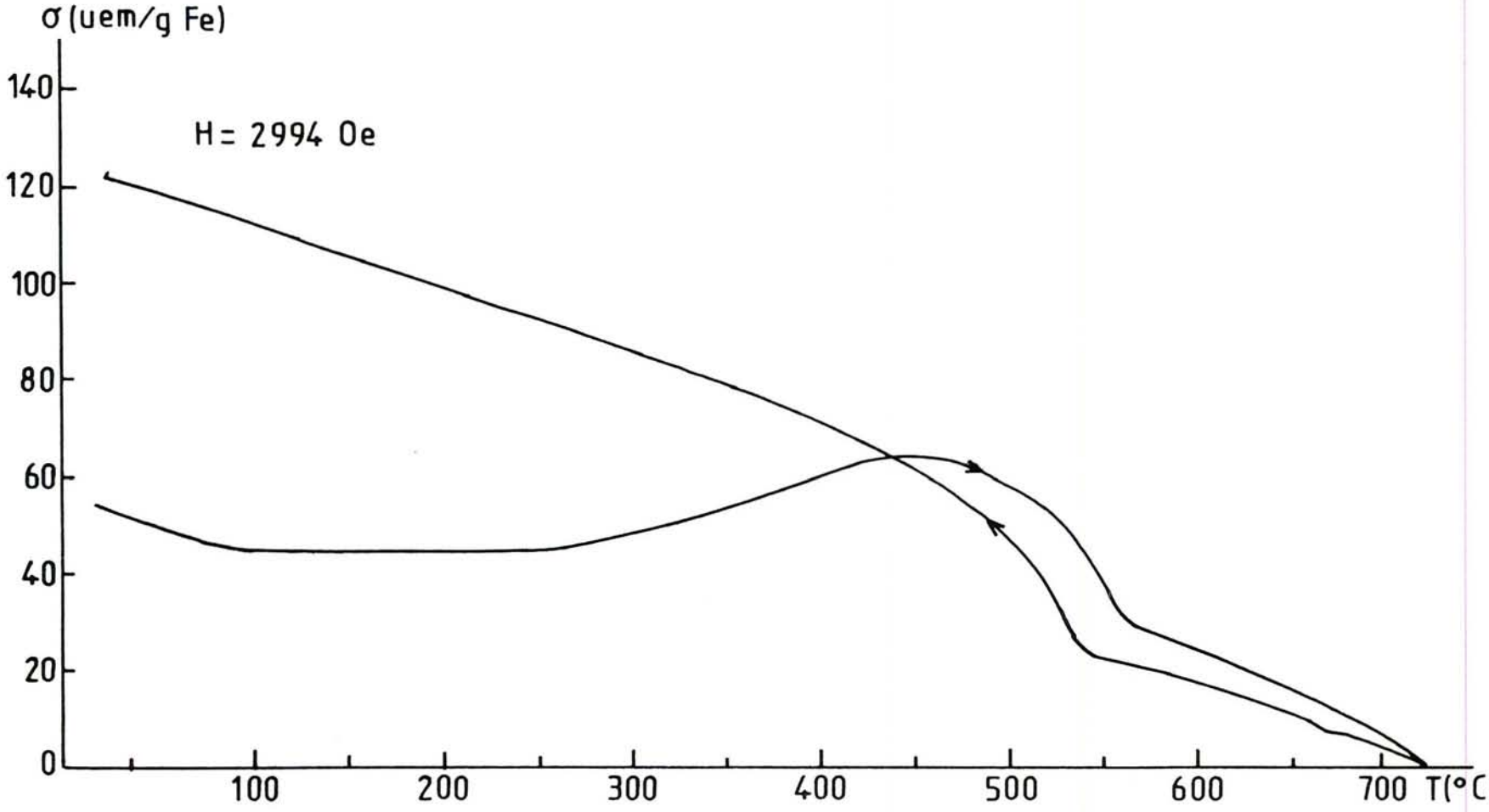


Figure 22 - Composé G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C, transféré sous argon. Evolution de l'aimantation en fonction de la température (H = 2994 Oe).

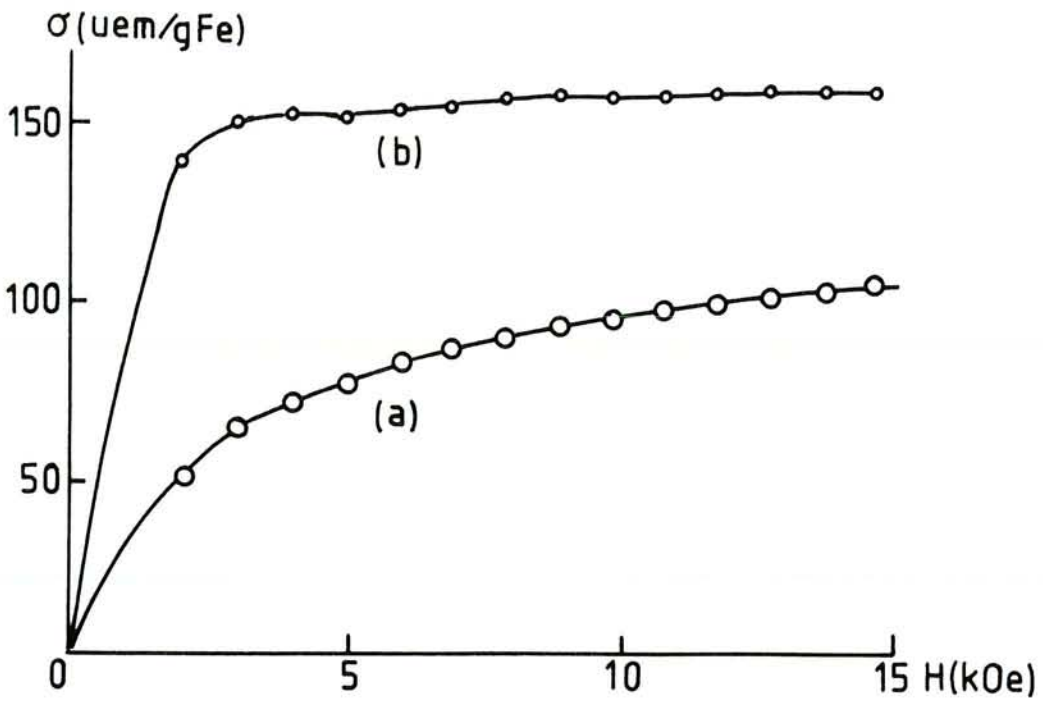


Figure 23 - Composé G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C, transféré sous argon.
(a) $\sigma = f(H)$ à 25°C.
(b) $\sigma = f(H)$ à 25°C après recuit à 720°C.

1.2.3. Composés G-$FeCl_3$ réduits par le potassium.

Contrairement au cas des produits issus d'une réduction par le césium ou le rubidium, le comportement thermomagnétique des composés G-$FeCl_3$ réduits par le potassium à 100°C ne dépend que très peu de leur conditionnement.
Seules les valeurs de l'aimantation des produits transférés à l'air sont légèrement inférieures à celles des échantillons transférés sous argon, du fait d'une oxydation partielle du fer présent à la surface et à la périphérie des particules.

La courbe de la figure 24 représente les variations de l'aimantation d'un composé G-$FeCl_3$ réduit par le potassium à 100°C, en fonction de la température, entre l'ambiante et 770°C. Ce comportement thermomagnétique diffère notablement de celui des produits réduits par le césium ou le rubidium. En effet, l'aimantation diminue rapidement jusqu'à 380°C, sa décroissance devient ensuite plus lente, puis l'aimantation s'annule à 770°C. Des modifications irréversibles se produisent au cours du premier chauffage; elles entraînent une perte très nette d'aimantation (de l'ordre de 50 %). Les courbes relatives aux cycles (chauffage-refroidissement) ultérieurs suivent la courbe de refroidissement du premier cycle. Les transformations irréversibles qui ont lieu au cours du premier chauffage correspondent probablement à la formation de carbures de fer qui seront mis en évidence par microdiffraction des électrons (chapitre V, paragraphe 5).

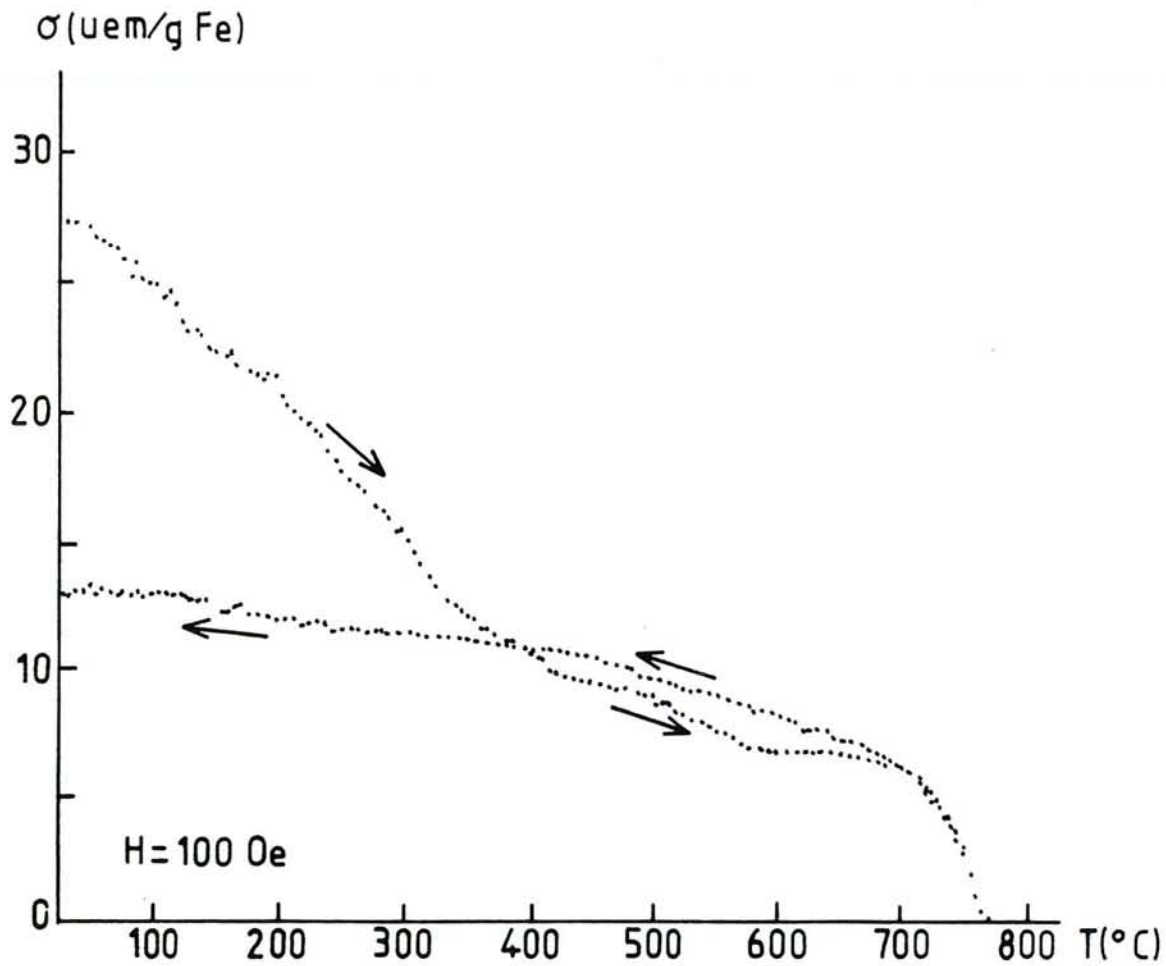


Figure 24 - Composé G-$FeCl_3$ réduit par le potassium à 100°C. Evolution de l'aimantation en fonction de la température (H = 100 Oe).

2. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER.

L'étude par spectroscopie Mössbauer, menée parallèlement aux mesures magnétiques, a été entreprise avec différents objectifs. Cette technique, qui fournit des renseignements sur les propriétés magnétiques des échantillons, l'état de valence des atomes de fer et les liaisons chimiques qui les concernent (environnement électronique, etc...) a tout d'abord servi à caractériser les composés d'insertion du GMP avec le chlorure ferrique, et de les comparer à ceux décrits dans la littérature, préparés à partir d'autres variétés de graphite.
Elle a toutefois été utilisée principalement pour la caractérisation "globale" des produits réduits contenant du fer.
L'influence du conditionnement des échantillons, de la température de réduction, de la durée des réactions, est étudiée pour les composés G-$FeCl_3$ réduits par le césium et le rubidium. Les points essentiels seront également abordés dans le cas du potassium.

D'un point de vue pratique, les échantillons sont soumis au rayonnement d'une source de ^{57}Co de 25 mCi d'activité.
Un porte échantillon étanche permet d'étudier des produits transférés sous atmosphère d'argon. Les quantités de matière nécessaires sont de l'ordre de la centaine de milligrammes pour nos échantillons qui ne contiennent respectivement que 8% et 10% en masse de fer, dans le cas du césium et du rubidium.
Les chlorures de ces deux métaux alcalins absorbent massivement le rayonnement incident, en particulier CsCl en raison du numéro atomique très élevé du césium. Pour les échantillons contenant ce chlorure, le temps d'acquisition des spectres, nécessaire pour obtenir une statistique acceptable, est de l'ordre d'une semaine. Les spectres des composés G-$FeCl_3$ réduits par le rubidium sont mieux définis que les précédents, le facteur f (fraction absorbant sans recul) y étant un peu plus grand. Dans le cas des échantillons contenant le fer avec KCl ou uniquement $FeCl_3$, le temps d'acquisition peut être réduit à 24 heures.

Les déplacements isomériques sont donnés par référence au fer α à la température ambiante.

Les ajustements, effectués à partir de raies à profil de Lorentz, sont réalisés grâce à des programmes de calcul mis au point par G. Lecaer [7] et fondés sur des méthodes de moindres carrés.

---

[7] Communication privée

Composé précurseur graphite-chlorure ferrique

La figure 25 représente le spectre d'un composé d'intercalation de premier stade du graphite micronique plat avec le chlorure ferrique, enregistré à température ambiante; l'échantillon a été transféré en atmosphère sèche.

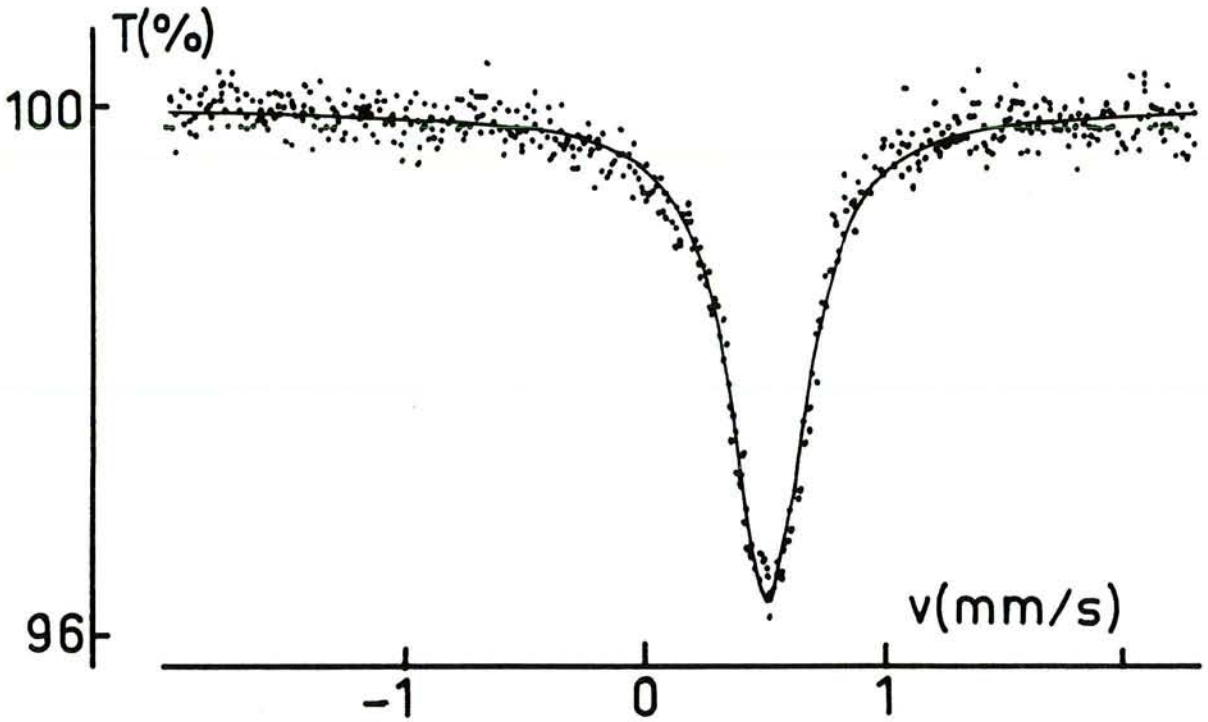


Figure 25 - Spectre Mössbauer d'un composé G-$FeCl_3$ de premier stade.

Ce spectre est constitué d'un singulet de 0,38 mm/s de largeur à mi-hauteur, dont le déplacement isomérique vaut 0,515 ± 0,005 mm/s. Cette valeur est tout à fait comparable à celles obtenues par divers auteurs (34, 73, 109, 58, 110) ayant utilisé différents types de graphite (graphites naturels monocristallins ou polycristallins, graphite obtenu par refroidissement de fontes riches en carbone,...) et qui sont comprises entre 0,49 mm/s et 0,54 mm/s.

Les composés d'insertion GMP-$FeCl_3$ ne présentent pas de différences par rapport à ceux préparés à partir d'autres variétés de graphite.

2.1. COMPOSÉS G-FECL$_3$ RÉDUITS PAR LE CÉSIUM.

Les spectres Mössbauer de composés graphite-chlorure ferrique réduits par le césium à 50°C, 100°C et 200°C sont représentés figure 26 (a), (b), et (c). Ils montrent une très nette évolution en fonction de la température de réduction, bien que le taux d'absorption des ces produits reste très faible (environ 0,5%), ce qui limite la précision des paramètres Mössbauer extraits.

Le spectre 26 (a) comprend un doublet dissymétrique constitué de deux raies larges (largeur à mi-hauteur $\Gamma = 0,6$ mm/s) à $- 0,3 \pm 0,1$ et $0,60 \pm 0,05$ mm/s. Une partie de ce dernier pic, le plus intense, pourrait marquer la présence de $FeCl_3$ non réduit.

Le spectre 26 (b) comporte aussi un doublet central, ainsi que l'amorce d'un sextuplet. Il a été ajusté avec six pics et quatre contraintes: égalité des amplitudes et des largeurs pour les deux pics extérieurs et les deux pics intermédiaires; le doublet central n'est pas contraint. On obtient ainsi les positions et largeurs suivantes:

n° pic	1	2	3	4	5	6
v (mm/s)	- 5,22	-3,00	0	+ 0,8	+ 3,10	+ 5,24
	± 0,07	± 0,07	± 0,3	± 0,1	± 0,07	± 0,07
Γ (mm/s)	0,5	0,4	1	0,7	0,4	0,5

Les pics 1, 2, 5, 6 sont ceux du sextuplet du fer α: déplacement isomérique $\delta \approx 0$ mm/s, champ hyperfin $H \approx 323$ kOe, où les pics internes sont noyés dans le doublet central.

La proportion de fer α peut être évaluée à 50% dans ce spectre, le reste étant constitué du doublet, de déplacement isomérique positif difficile à déterminer.

Avec *le spectre 26 (c)*, l'évolution précédente, soit l'apparition de fer α, se poursuit et se précise. En effet, le sextuplet du fer α est mieux défini. Cette fois, le spectre a été ajusté avec huit pics (numérotés de 1 à 8 par énergie croissante) et six contraintes (égalité des largeurs et amplitudes des couples 2,7 ; 3,6 ; 4,5). Les résultats obtenus sont les suivants:

n° pic	1	2	3	4	5	6	7	8
v (mm/s)	- 5,24	- 3,05	- 0,8	0	0,4	0,8	3,05	5,26
	± 0,05	± 0,05	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,05	± 0,05
Γ (mm/s)	0,65	0,55	0,60	0,30	0,30	0,60	0,55	0,45

Le champ hyperfin moyen du fer α, d'environ 326 kOe, est inférieur à celui du fer α massif qui vaut 331 kOe, à la température ambiante. A titre de comparaison, rappelons les positions des pics du spectre du fer α massif:

v (mm/s): $\pm 5,3285$ $\pm 3,083$ $\pm 0,8385$

Il s'agit d'un champ moyen, car la différence des largeurs des pics 1 et 8 traduit une distribution de valeurs de ce champ interne.

Quant au doublet, son déplacement isomérique est de l'ordre de 0,2 mm/s.

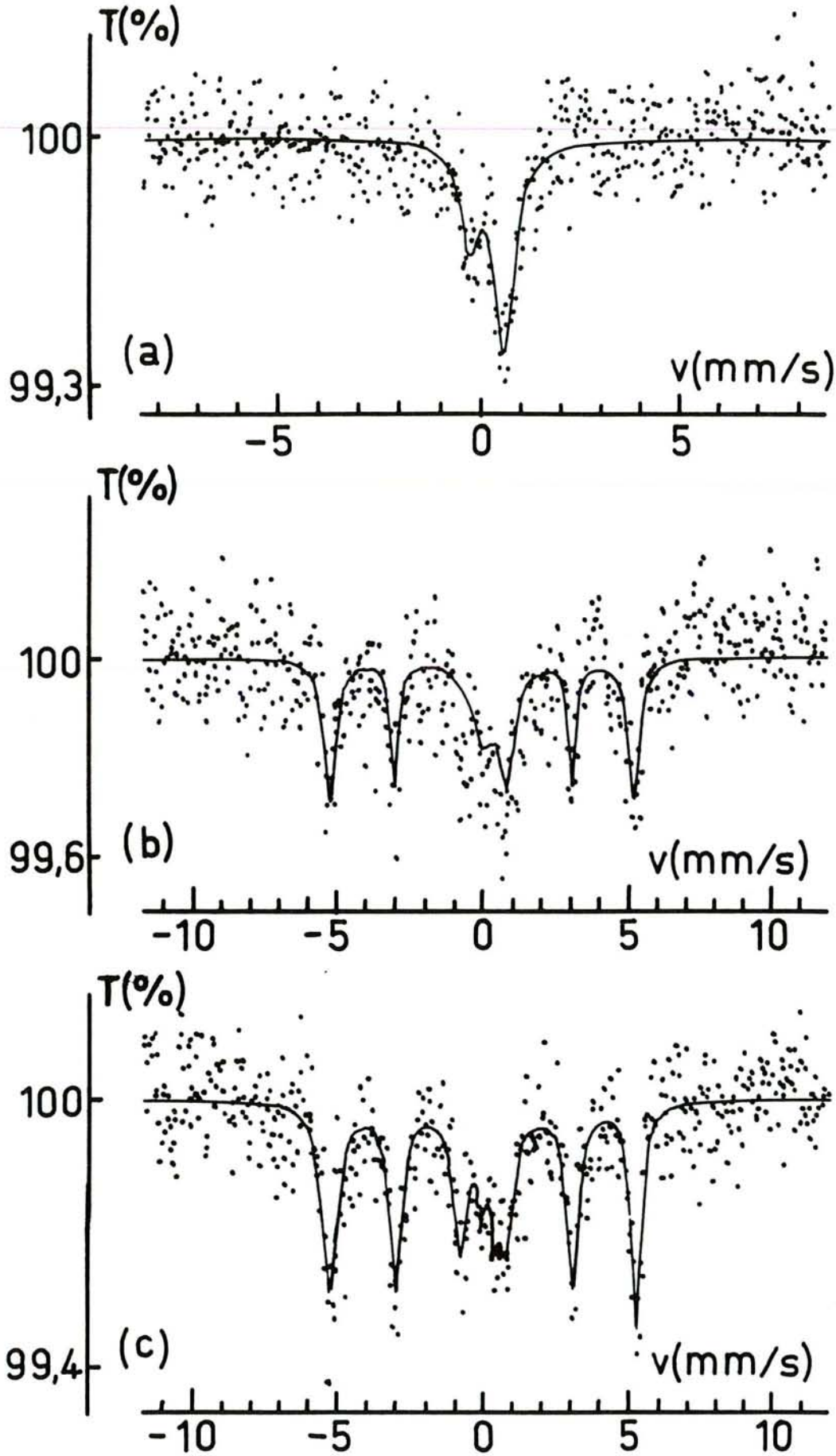


Figure 26 - Spectres Mössbauer de composés G-$FeCl_3$ réduits par le césium à 50°C (a), 100°C (b), 200°C (c).

Aux températures de réduction de 100°C et 200°C, aucun pic ne correspond à un composé G-$FeCl_3$ ou G-$FeCl_2$, la spectroscopie Mössbauer montre ainsi que les réactions entre le chlorure ferrique inséré et le césium sont complètes. On ne sera pas aussi affirmatif pour le produit réduit à 50°C, bien que la présence de $FeCl_3$ doive se manifester par un pic d'absorption supérieure à 0,5%.

La proportion de fer α est négligeable à l'issue de la réduction à 50°C, elle croît avec la température de réaction. A 100°C, elle vaut approximativement 50%. Cet ordre de grandeur peut être rapproché de la valeur d'aimantation à saturation des composés G-$FeCl_3$ réduits par le césium à 100°C. Celle-ci valait environ 80 uem/g Fe (l'aimantation à saturation du fer vaut, à 20°C, 218 uem/g Fe). Nous en avions conclu qu'une fraction notable de fer ne se trouvait pas sous forme de fer α. La spectroscopie Mössbauer indique en effet que la moitié du fer apparaît sous la forme d'un doublet qui ne peut correspondre ni à du fer α, ni au composé G-$FeCl_3$ précurseur. Ce doublet étant également obtenu dans le cas des produits issus d'une réduction par le rubidium, qui donnent des spectres mieux définis (facteur f plus grand), son attribution sera discutée à propos de ces produits.

2.2. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE RUBIDIUM.

La figure 27 représente les spectres Mössbauer de composés G-$FeCl_3$ réduits par le rubidium à 100°C (a) pendant deux semaines et 200°C (b) pendant une semaine. Dans les deux cas, les échantillons ont été transférés sous argon.

Le spectre 27 (a) est principalement constitué d'un doublet symétrique et de l'amorce des deux pics externes du sextuplet du fer α.

Les paramètres du doublet ont été précisés par un enregistrement du spectre du même échantillon sur une gamme de vitesse plus restreinte (figure 28). Les largeurs des deux pics sont contraintes à l'égalité. On obtient:

$\delta = 0,31 \pm 0,02$ mm/s $\Delta = 0,63 \pm 0,04$ mm/s $\Gamma = 0,67$ mm/s.

Comme dans le cas des produits réduits par le césium, l'élévation de la température de réduction entraîne la diminution de l'intensité du doublet au profit du sextuplet du fer α, ce que montre clairement la *comparaison des spectres 27 (a) et 27 (b).*

Le spectre 27 (b) a été ajusté avec huit pics et cinq contraintes: amplitude égale des composantes des couples 3,6 ; 4,5 - largeurs égales des pics 2, 3, 6, 7 - largeurs égales des pics 4, 5. Les positions et largeurs affinées ainsi obtenues sont les suivantes:

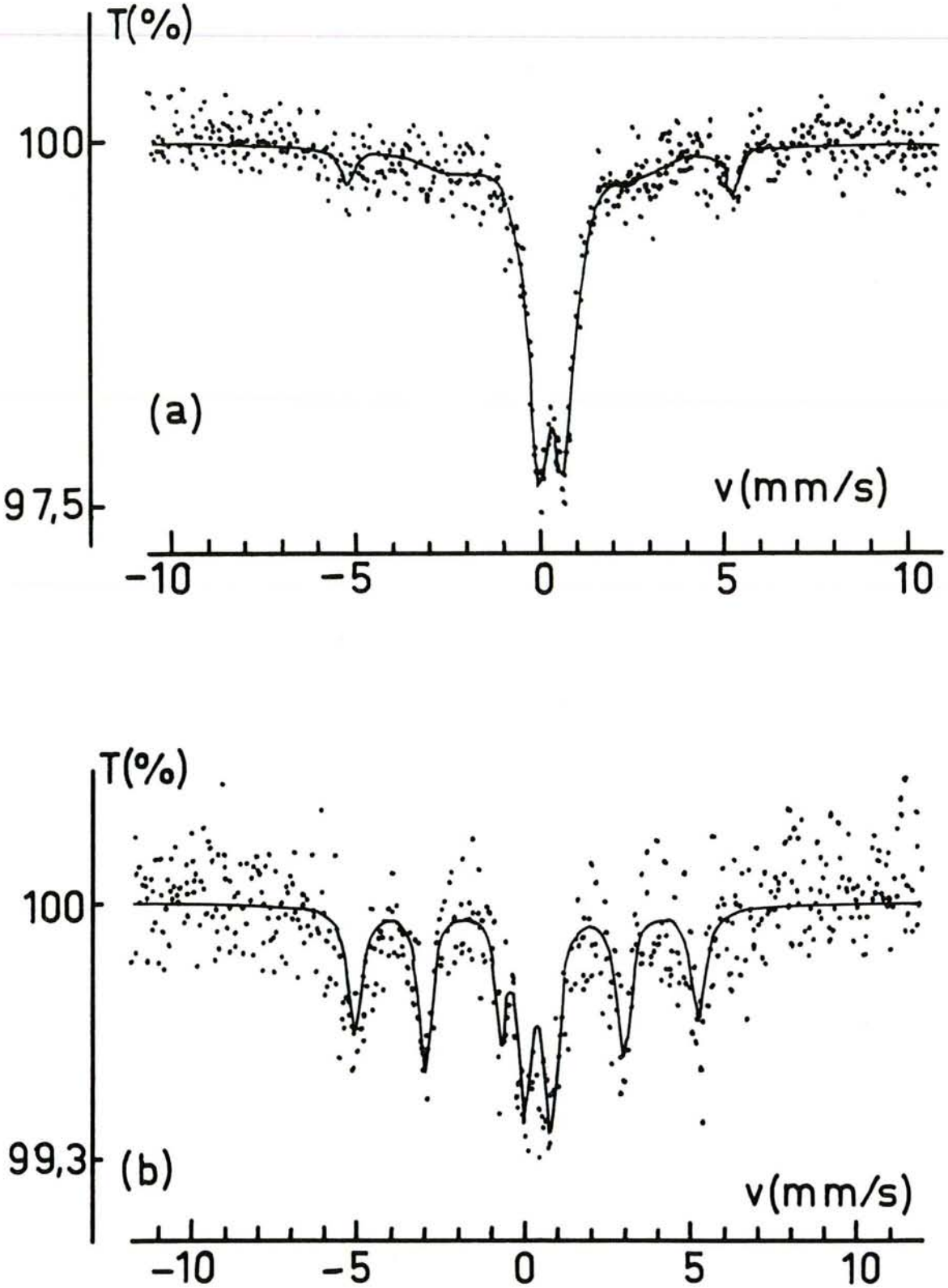


Figure 27 - Spectres Mössbauer de composés G-$FeCl_3$ réduits par le rubidium à 100°C (a) et 200°C (b).

n° pic	1	2	3	4	5	6	7	8
v (mm/s)	- 5,08	-2,95	- 0,7	0	0,67	0,8	2,95	5,24
	± 0,1	± 0,05	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,07	± 0,09
Γ (mm/s)	1	0,4	0,4	0,8	0,8	0,4	0,4	0,8

La proportion de fer α représente environ 65% du fer total.

Le doublet central est toujours présent, avec des paramètres moins précis:

$\delta = 0,3 \pm 0,1$ mm/s $\quad \Delta = 0,7 \pm 0,2$ mm/s.

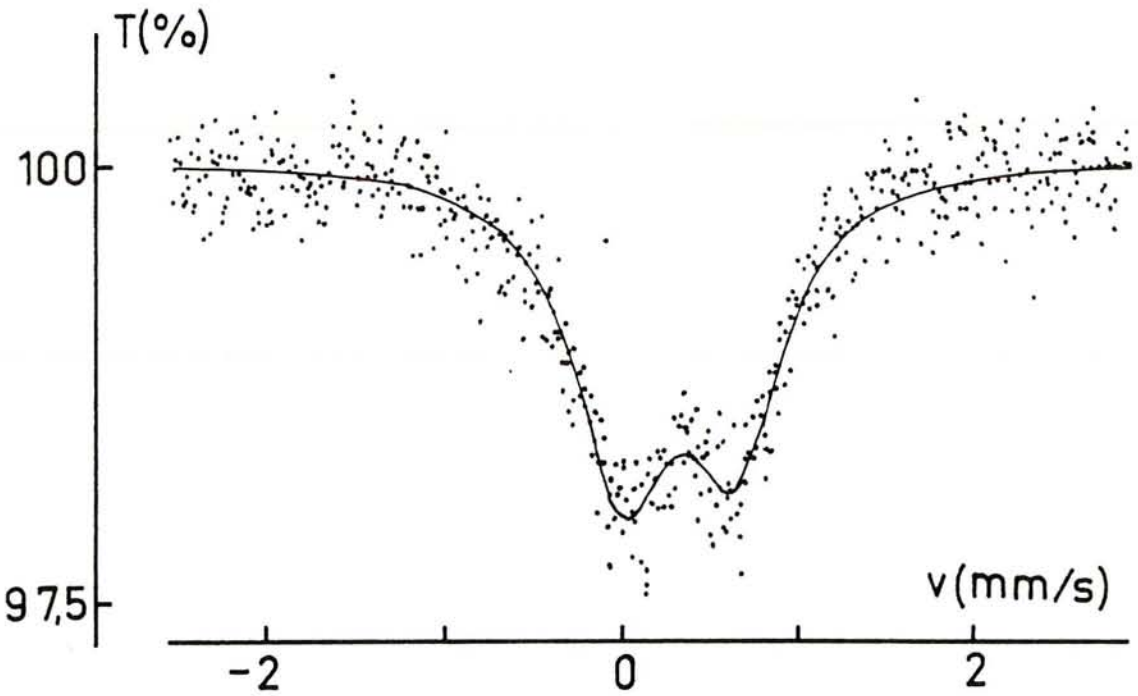


Figure 28 - Spectre Mössbauer d'un composé G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C.

Les premiers échantillons étudiés présentant ce doublet ont été transférés à l'air. Un déplacement isomérique de l'ordre de 0,30 mm/s aurait pu être attribué à un oxyde de fer. Mais cette hypothèse est à rejeter: en effet, le doublet est présent dans les spectres 26 (a), 27 et 28 qui correspondent à des produits n'ayant jamais été au contact de l'air. Il doit donc être attribué, non pas à un oxyde de fer paramagnétique, mais au contraire à un composé particulier du fer.

Par ailleurs, certains auteurs dont les travaux ont été décrits dans la première partie de ce mémoire, présentent des données de spectroscopie Mössbauer tout à fait comparables. Ainsi, en 1971 et 1973, Stukan et al. (72, 6) obtiennent à l'issue de la réduction d'un composé G-$FeCl_3$ de premier stade par le diphényl-lithium, un produit

contenant, en proportion importante, une phase caractérisée par un doublet dont le déplacement isomérique vaut $\delta = 0,33$ mm/s, qu'ils attribuent à un complexe graphite-fer zérovalent.

Les spectres Mössbauer, relatifs à des composés G-$FeCl_3$ réduits par le sodium dans l'ammoniac liquide et le diphényl-lithium dans le THF, présentés par Jadhao et al. (58) en 1974, contiennent également un doublet central dont les déplacements isomériques valent respectivement 0,29 mm/s et 0,33 mm/s. Les auteurs attribuent ce doublet à un complexe graphite-fer(0), en accord avec les conclusions de Stukan.

En 1975, Vol'pin et al. (8) confirment et élargissent ces résultats à d'autres systèmes. Ainsi, les produits issus de la réduction de composés G-$FeCl_3$ de premier ou deuxième stade, et G-$FeCl_2$ de premier stade, par des métaux alcalins complexés en milieu solvant, par $LiAlH_4$ ou par $NaBH_4$, sont caractérisés en spectroscopie Mössbauer par un doublet étroit, parfois accompagné d'un second doublet caractéristique du fer divalent et/ou du sextuplet du fer α.

Les paramètres Mössbauer de ce doublet varient légèrement d'un réducteur à l'autre; pour un composé G-$FeCl_3$ précurseur de premier stade, les valeurs sont les suivantes:

réducteurs:	δ (mm/s)	Δ (mm/s)
diphényl-lithium (THF)	0,33	0,45
Na (NH_3 liq.)	0,32	0,64
$LiAlH_4$ (THF)	0,35	0,66

Ce doublet est attribué à un complexe faible graphite-fer zérovalent, paramagnétique. Les auteurs suggèrent un transfert électronique des orbitales 4s du fer ($3d^6\ 4s^2$) vers le graphite, les atomes de fer adoptant la structure électronique $3d^6\ 4s^{0,35}$.

L'accord entre les valeurs des paramètres du doublet caractérisant nos échantillons ainsi que des produits issus de composés G-$FeCl_3$ de premier stade réduits dans des conditions de réaction douces, nous incite à attribuer ce doublet à une phase du même type. Celle-ci pourrait effectivement correspondre à un complexe entre le fer et le graphite, le métal jouant le rôle de donneur d'électrons. D'après Walker et al. (111), cité par Janot (112), qui proposent une correspondance entre le déplacement isomérique et les configurations électroniques, le fer pourrait se trouver dans la configuration $3d^6\ 4s^{0,6}$. Comme la microdiffraction des électrons montrera que les phases de fer sont incommensurables avec le réseau graphitique, il est particulièrement difficile de prévoir les recouvrements d'orbitales les plus probables entre le fer et le graphite.

Le ferromagnétisme très nettement affaibli de nos échantillons, par rapport à celui du fer α, peut donc s'expliquer, au moins qualitativement, par la présence de ce fer "complexé" et non ordonné magnétiquement.

Remarque sur la cinétique des réactions de réduction

Les spectres Mössbauer des composés G-$FeCl_3$ de premier stade réduits par le césium ou le rubidium à 100°C et 200°C présentent systématiquement un doublet central et un sextuplet; leur proportion relative dépend principalement de la température de réduction. Mais elle dépend également du réducteur et de la durée des réactions.

Dans le cas d'un composé G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 50°C pendant sept semaines, dont le spectre est représenté figure 26 (a), seul le doublet central apparaît. Or, après dix semaines de réaction, l'amorce d'un sextuplet de fer α est nettement visible.

De même, la figure 29 représente deux spectres relatifs à des composés G-$FeCl_3$ réduits par le rubidium à 100°C, après deux semaines (a) et quatre semaines (b) de réaction. Sur le second, l'amorce du sextuplet du fer α est plus marquée.

Ces deux exemples semblent montrer que les longues durées de réaction favorisent la formation de fer α. Or, comme il a déjà été écrit, la cinétique de la réduction est difficile à contrôler car les paramètres de la réaction ne peuvent pas toujours être reproduits exactement (vide statique régnant dans le réacteur, étalement de la poudre, accessibilité du métal alcalin aux bords des particules graphitiques, etc...).
Par conséquent, les proportions des différentes phases présentes dans les produits, en particulier la phase paramagnétique et le fer α, peuvent varier d'un échantillon à l'autre d'une manière non négligeable.
Cela pourrait expliquer certaines divergences entre les proportions de ces deux phases déduites d'une part des mesures magnétiques, d'autre part de la spectroscopie Mössbauer. En effet, les valeurs d'aimantation à saturation indiquaient un ferromagnétisme plus important dans le cas du rubidium que du césium. Or les spectres Mössbauer montrent que la phase paramagnétique serait majoritaire dans les composés G-$FeCl_3$ réduits par le rubidium.
Pour les échantillons étudiés en magnétisme, les durées des réactions étaient du même ordre de grandeur, donc les proportions de ferromagnétisme sont directement comparables. Au contraire, les durées des réactions étaient nettement différentes dans le cas des échantillons dont les spectres Mössbauer sont présentés: six semaines de réduction dans le cas du césium contre deux et quatre semaines pour le rubidium, réducteur moins puissant à la même température.
La proportion de fer α, déduite des spectres Mössbauer présentés, plus grande dans le cas du césium, s'expliquerait donc par l'évolution du doublet au profit du sextuplet, due à un temps de réaction beaucoup plus long.

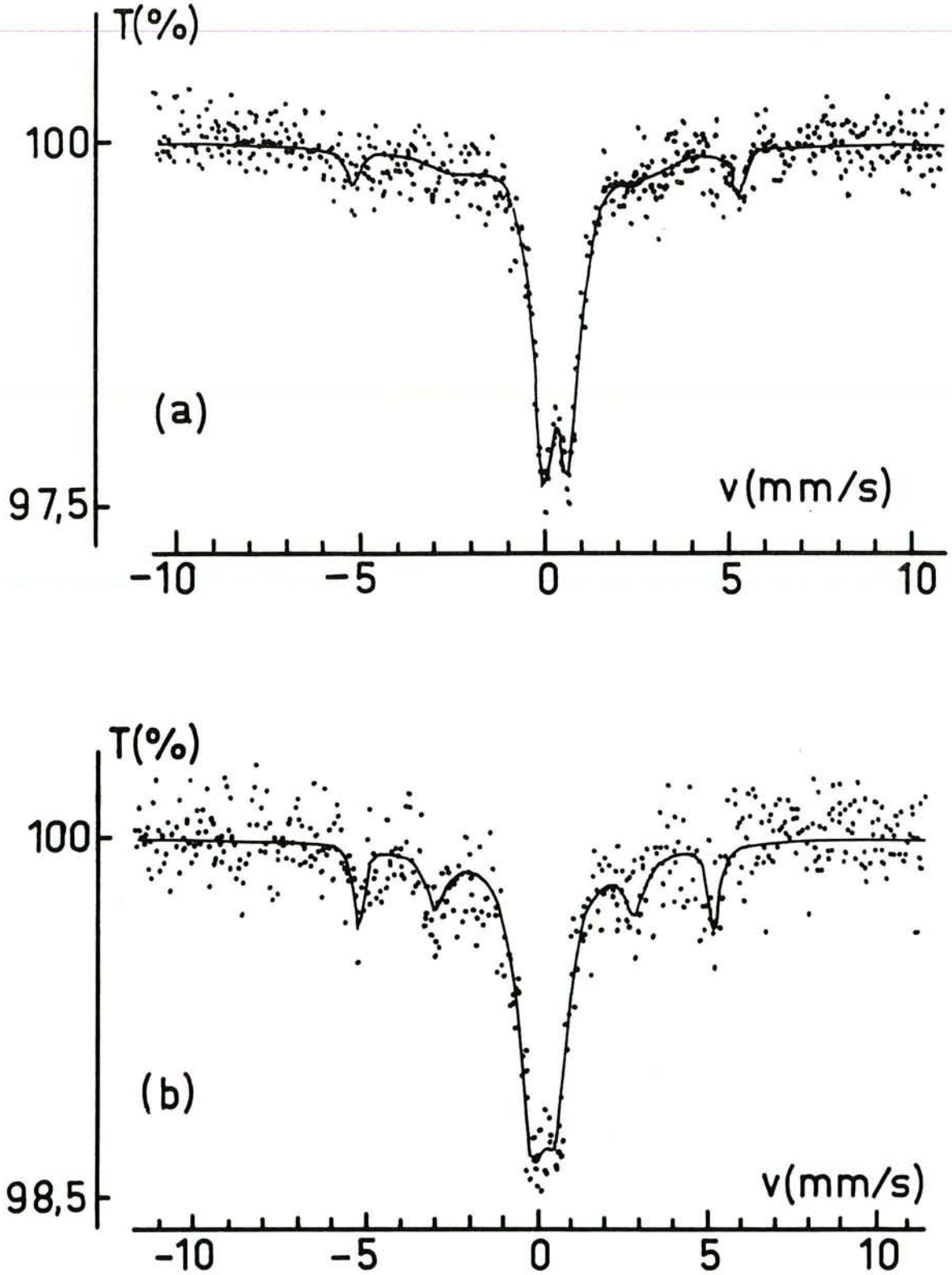


Figure 29 - Spectres Mössbauer de composés G-$FeCl_3$ réduits par le rubidium à 100°C pendant 2 semaines (a) et 4 semaines (b).

2.3. COMPOSÉS G-FECL$_3$ RÉDUITS PAR LE POTASSIUM.

Les produits G-FeCl$_3$ réduits par le potassium à 200°C, 300°C et 400°C ont été étudiés par différents auteurs (66, 29, 30). Les spectres Mössbauer de ces produits sont principalement constitués du sextuplet du fer α.

Mabchour (66) présente l'évolution des spectres de composés G-FeCl$_3$ réduits à 100°C par le potassium en fonction de la durée de la réaction (entre douze heures et quinze jours). Après la disparition du singulet attribué au composé d'insertion précurseur, et le passage par l'étape Fe^{2+}, le spectre d'un produit entièrement réduit est constitué d'un sextuplet et d'une zone centrale (singulet ou doublet ?) qui a tendance à diminuer au profit du fer α lorsque la durée de la réaction augmente. Ces spectres sont comparables à ceux obtenus avec les composés G-FeCl$_3$ réduits par le césium et le rubidium. La zone centrale est constituée d'un doublet de mêmes paramètres Mössbauer, dont la proportion est plus faible que dans le cas du césium et du rubidium (pour des durées de réduction identiques), ce qui confirme les mesures magnétiques qui indiquaient un ferromagnétisme plus important dans le cas du potassium.

CONCLUSION

La spectroscopie Mössbauer a tout d'abord montré que les composés d'insertion du GMP avec le chlorure ferrique sont tout à fait comparables à ceux obtenus avec d'autres types de graphite, et que leurs réactions avec la vapeur de métal alcalin sont complètes.

Elle confirme les données des mesures magnétiques, montrant que, dans les composés réduits, une fraction notable de fer ne se trouve pas sous forme de fer α, mais possède très probablement une structure non ordonnée magnétiquement, ayant des interactions électroniques avec le graphite. Le doublet paramagnétique observé se rapproche beaucoup de celui décrit par différentes équipes et attribué à un complexe graphite-fer.

La proportion de cette phase diminue au profit du fer α lorsque l'on passe du césium au potassium, lorsque la température de réaction augmente et lorsque s'allonge la durée des réactions.

CHAPITRE IV

DIFFRACTION ET SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X.

1. DIFFRACTION DES RAYONS X..... 107

1.1. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE CÉSIUM
1.1.1. Réduction à 100°C
1.1.2. Réduction à 300°C
1.1.3. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 730°C
1.1.4. Réduction à 100°C suivie d'un lavage à l'éthanol
1.2. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE RUBIDIUM
1.3. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE POTASSIUM

CONCLUSION..... 122

2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X..... 124

2.1. APPROCHE THÉORIQUE
2.2. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

1. DIFFRACTION DES RAYONS X.

Les études par diffraction des rayons X sont menées principalement sur les composés G-$FeCl_3$ réduits à 100°C par chacun des trois métaux alcalins lourds. L'influence de la température de réduction sera observée dans le cas du césium.
Les conséquences d'un recuit à 730°C et d'un lavage à l'éthanol seront également étudiées sur les produits G-$FeCl_3$ réduits à 100°C par ce métal.

Les échantillons peuvent être conditionnés de diverses manières (transfert à l'air ou sous argon, lavage,...).

D'autre part, la morphologie des particules du GMP précurseur présente l'avantage de permettre une orientation de ces dernières, qui sera mise à profit dans la plupart des cas.

Poudre orientée

La poudre est étalée et aplatie à l'aide d'un petit rouleau de téflon sur une mince plaque de béryllium, placée ensuite sur un support.
Cette opération peut être réalisée à l'air ou sous atmosphère d'argon (sac à gants ou boite à gants); dans le second cas, le porte échantillon est complété par un "couvercle" formé d'un cylindre de laiton muni d'une fenêtre de mylar de 6 µm d'épaisseur (absorbant peu les rayons X), venant s'ajuster sur le support; l'étanchéité est assurée par des joints toriques et aidée par une légère surpression courbant la fenêtre de mylar.
La poudre est orientée sur la plaque de béryllium: les feuillets de graphène sont majoritairement parallèles à leur support.

Lorsque le porte échantillon est placé au centre de la platine goniométrique d'un diffractomètre à anticathode de molybdène, deux positions initiales peuvent être choisies:

- position "00l":

la plaque de béryllium est orientée de telle sorte que, lorsque le compteur est en position zéro, elle soit parallèle à la direction source-compteur. L'échantillon et le compteur tournent respectivement des angles θ et 2θ autour de l'axe du goniomètre. On enregistre alors les réflexions 00l du graphite ainsi que toute autre réflexion correspondant à une famille de plans parallèles aux feuillets de graphène.

- position "hk0":

la plaque de béryllium est tournée de 90° par rapport à l'orientation précédente. On enregistre les réflexions hk0 du réseau graphitique et toute autre réflexion correspondant à une famille de plans perpendiculaires aux feuillets de graphène.

Cette possibilité d'orienter les particules graphitiques est exploitée en vue d'obtenir des informations sur la présence éventuelle d'un intercalat et sur les orientations possibles des inclusions par rapport aux axes du réseau graphitique.

Poudre non orientée

Un diffractogramme obtenu sur une poudre totalement désorientée peut apporter des éléments complémentaires des précédents. Dans ce cas, la poudre est introduite, à l'air ou sous argon, dans un tube de Lindemann, en évitant le tassement des particules qui auraient alors tendance à s'orienter. Le capillaire est ensuite scellé, la poudre pouvant être maintenue sous argon.

1.1. COMPOSÉS G-FECL$_3$ RÉDUITS PAR LE CÉSIUM.

1.1.1. Réduction à 100°C.

Les figures 30 et 31 représentent les diffractogrammes enregistrés respectivement en position "00l" et "hk0" avec des échantillons transférés à l'air et orientés sur une plaque de béryllium.
Les deux diagrammes présentent principalement les réflexions du chlorure de césium, avec quelques différences, cependant.
Aucune réflexion ne peut être attribuée à un composé G-$FeCl_3$; la diffraction des rayons X confirme en cela les résultats de la spectroscopie Mössbauer. La réduction du chlorure ferrique inséré est complète. La présence très majoritaire de chlorure alcalin en est également une preuve.

Le *diagramme en position "00l"* (figure 30) présente l'ensemble des réflexions hkl du chlorure de césium, avec des intensités comparables à celles répertoriées dans le fichier A.S.T.M., sauf pour la réflexion 100, affaiblie. Le nombre de cristallites orientées aléatoirement par rapport aux plans de graphène est suffisant pour que toutes les réflexions apparaissent.

Outre les réflexions du chlorure alcalin (et du béryllium), seul un pic peu intense et relativement large, autour de 6,05° est observable. Il est attribué aux plans 002 du graphite. Les échantillons présentent par conséquent des domaines de graphite ne

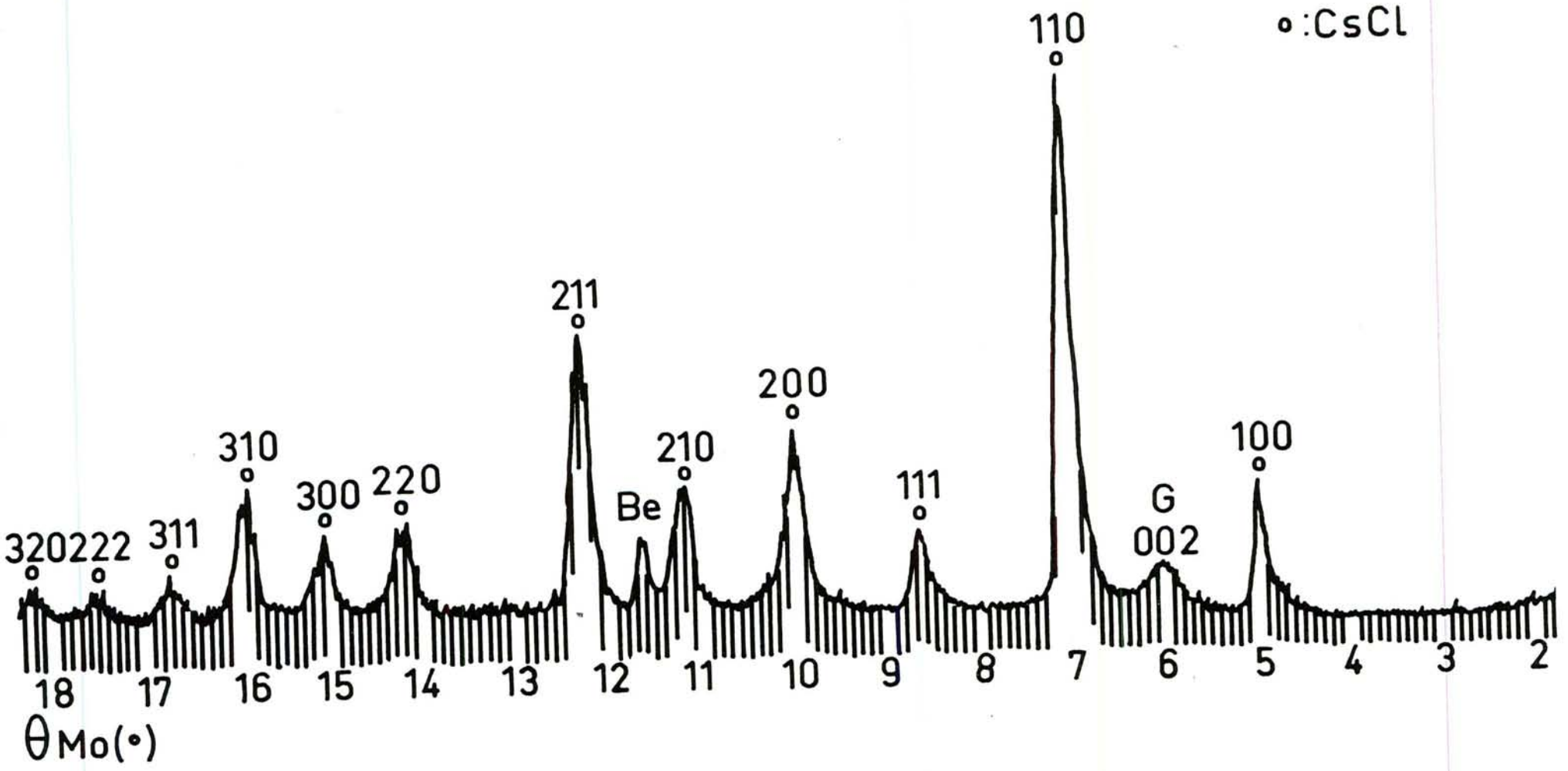


Figure 30 - G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C - Diffractogramme X en position "00l".

contenant ni intercalat, ni inclusion. La largeur de cette raie s'explique par différents phénomènes:

- l'orientation des particules de graphite n'est jamais parfaite sur leur support. En effet, Mabchour (66) a montré que la désorientation des particules de GMP déposées sur une plaque de béryllium avoisine ± 12°.

- d'autre part, l'insertion d'un halogénure métallique, suivie de sa réduction, contribue vraisemblablement à cette désorientation. En effet, après réduction, les espaces interfeuillets qui ne contenaient auparavant que du chlorure ferrique, vont "héberger" pour une molécule de chlorure ferrique précurseur, le métal de transition dans une nouvelle structure, et trois molécules de chlorure de césium. Les feuillets graphitiques sont donc probablement très déformés, au moins dans certaines zones.

La disparition des réflexions du composé G-$FeCl_3$ ainsi que l'apparition des réflexions du chlorure de césium sont témoins de la réduction. Cependant, aucune réflexion pouvant être attribuée à du fer n'est observable.

Le *diagramme en position "hk0"* (figure 31) présente également toutes les réflexions du chlorure de césium avec des intensités comparables aux précédentes, mise à part la réflexion 100 qui est plus intense et qui se rapproche des données du fichier A.S.T.M.

En plus des réflexions du chlorure alcalin, ces diffractogrammes contiennent de façon reproductible un pic peu intense à 5,80°, correspondant à une distance de 3,48 Å, appartenant probablement à une phase dont les autres réflexions sont soit peu intenses, soit masquées par le chlorure de césium. Cette raie sera attribuée, en accord avec les résultats de microdiffraction électronique, à une phase de fer bidimensionnel, appelée fer c1. En effet, l'absence de réflexions pouvant être attribuées à du fer dans une de ses structures classiques indique que celui-ci se trouve, au moins partiellement, sous une forme inhabituelle. Comme il sera décrit dans le paragraphe 5 du chapitre V, la microdiffraction des électrons a mis en évidence la présence de fer bidimensionnel et a permis d'en déterminer les mailles planes.
Seule une des réflexions appartenant à la phase notée fer c1 est visible sur le diffractogramme de la figure 31.

Le degré de symétrie du réseau de CsCl (cubique centré), moins élevé que celui des autres chlorures alcalins (cubique à faces centrées), entraînant la présence d'un plus grand nombre de réflexions, et le numéro atomique élevé du césium conduisant à une absorption importante, ne constituent pas des éléments favorables à la caractérisation structurale de ces échantillons par diffraction des rayons X.

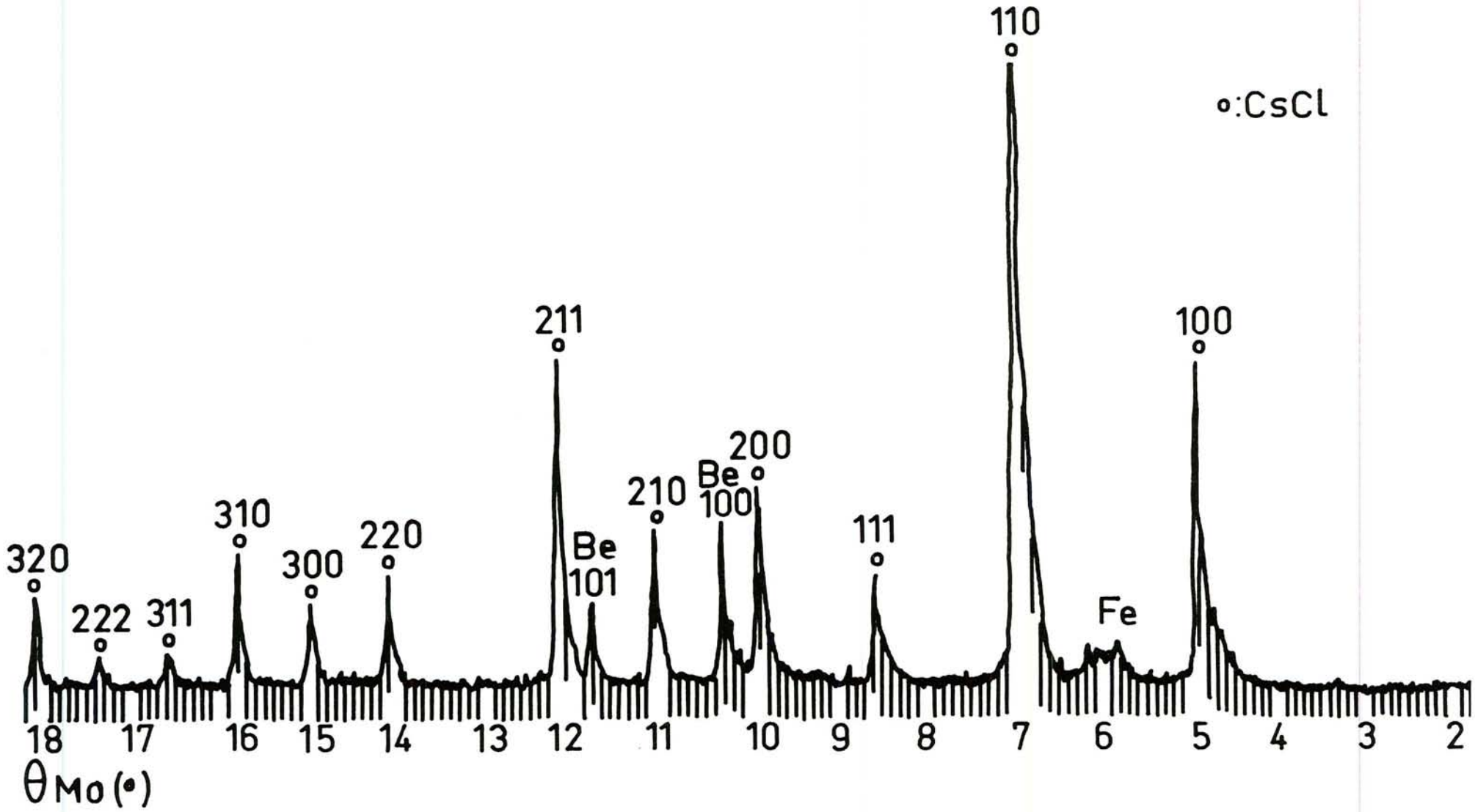


Figure 31 - G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C - Diffractogramme X en position "hk0".

La comparaison des diagrammes enregistrés en positions "00l" et "hk0" met en évidence la différence entre les réflexions du chlorure de césium dans l'un et l'autre de ces cas. Les pics attribués à CsCl en position "hk0" sont beaucoup plus fins qu'en position "00l". Les dimensions des domaines diffractant correspondants seraient donc nettement plus importantes parallèlement aux feuillets de graphène que dans la direction perpendiculaire.

La taille des grains de chlorure de césium étant submicronique, le nombre de plans cohérents participant à une réflexion hkl devient suffisamment petit pour que l'on observe un relachement des conditions de diffraction qui provoque un élargissement des raies du diagramme. La relation de Laue-Scherrer donne la dimension moyenne des grains par:

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \, . \, \cos\theta}$$

θ: angle de Bragg pour la réflexion hkl choisie.

ε: largeur angulaire à mi-hauteur du pic hkl, $\varepsilon = \frac{\Delta (2\theta)}{2} = \Delta \theta$.

L'ouverture des fentes du diffractomètre, nécessaire pour obtenir un enregistrement d'intensité suffisante, est un risque d'élargissement des raies. D'autre part, la dissymétrie des pics aux petits angles peut également être source d'erreurs.

Par conséquent les tailles des grains ainsi déterminées fournissent les ordres de grandeurs des dimensions des cristallites parallèlement et perpendiculairement aux feuillets de graphène.

Parallèlement à ces feuillets, la taille moyenne des domaines est de l'ordre de 500 Å, tandis que dans la direction perpendiculaire, elle avoisine 200 Å. Le chlorure de césium se trouve probablement sous forme de lentilles allongées parallèlement aux plans de graphène, avec un rapport $\frac{\text{diamètre}}{\text{épaisseur}}$ proche de 2,5.

Il est clair que des inclusions d'une telle épaisseur perturbent notablement la structure selon l'axe $\vec{c}$ du graphite, limitant les longueurs de cohérence dans cette direction, masquant ainsi les réflexions 00l d'un éventuel composé d'intercalation .

On observera par ailleurs que, malgré le transfert à l'air des produits, aucune trace d'oxyde ou d'hydroxyde de fer n'est décelée sur les diagrammes de diffraction.

1.1.2. Réduction à 300°C.

L'augmentation de la température de réduction modifie peu le diagramme de diffraction des échantillons correspondants.

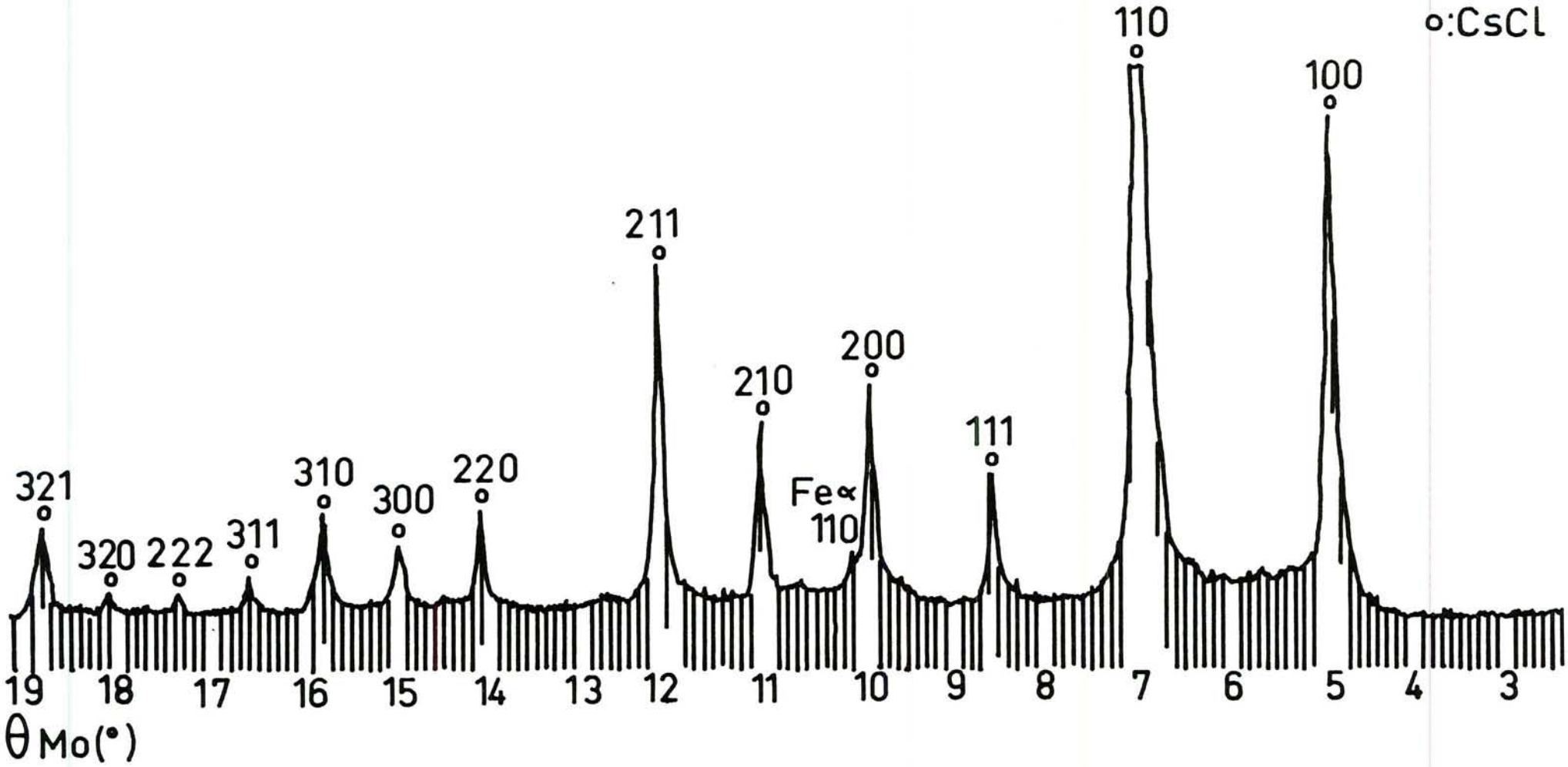


Figure 32 - G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 300°C - Diffractogramme X sur poudre désorientée.

La figure 32 représente l'enregistrement des réflexions hkl d'un composé G-$FeCl_3$ réduit à 300°C et transféré sous atmosphère d'argon dans un tube capillaire, scellé ensuite sous argon.

Le diffractogramme comporte toutes les réflexions du chlorure de césium, avec des intensités tout à fait comparables à celles indiquées dans le fichier A.S.T.M., ce qui confirme la désorientation complète de l'échantillon dans le tube de Lindemann.

La taille moyenne des cristallites, évaluée dans de meilleures conditions que précédemment (fentes plus fines et pics plus symétriques) par la relation de Laue-Scherrer est de l'ordre de 300 Å. Mais cette valeur masque le phénomène d'allongement des domaines parallèlement aux feuillets de graphène, probablement indépendant de la température de réduction.

A coté des réflexions du chlorure de césium, la raie la plus intense du fer α (110) apparaît faiblement à 10,1°. La faible intensité relative des autres réflexions de cette phase ne permet pas de les distinguer du fond continu, non négligeable dans ces échantillons.

La spectroscopie Mössbauer a montré que l'élévation de la température de réduction augmente la proportion de fer sous sa forme α, ce qui explique l'apparition de cette phase dans le diagramme X.

La raie 002 du graphite étant déjà très large lorsque l'échantillon est orienté sur une plaque de béryllium et placé en position "00l", il n'est pas surprenant qu'elle n'apparaisse pas sur ce diffractogramme "hkl".

Il en est de même de la raie très peu intense , observée en position "hk0" et attribuée à la phase de fer notée c1 (θ = 5,85°, d = 3,48 Å).

1.1.3 Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 730°C.

Les échantillons transférés sous argon de leur réacteur de synthèse dans un tube de silice sont chauffés sous vide statique jusqu'à 730°C pendant plusieurs heures. La poudre est ensuite orientée sur une plaque de béryllium. Les enregistrements en positions "00l" et "hk0" sont représentés figure 33.

Le fond continu des diagrammes est plus important et moins régulier que dans les diagrammes précédents. Il traduit un désordre plus grand. Il devient plus difficile de distinguer les pics de faible intensité du fond continu.

Toutes les raies du chlorure de césium sont présentes dans les deux diagrammes, avec des intensités relatives proches de celles indiquées dans le fichier A.S.T.M., excepté pour la réflexion 100 plus faible, comme précédemment, en position "00l" qu'en position"hk0". Si certaines faces des cubes élémentaires de CsCl sont parallèles aux

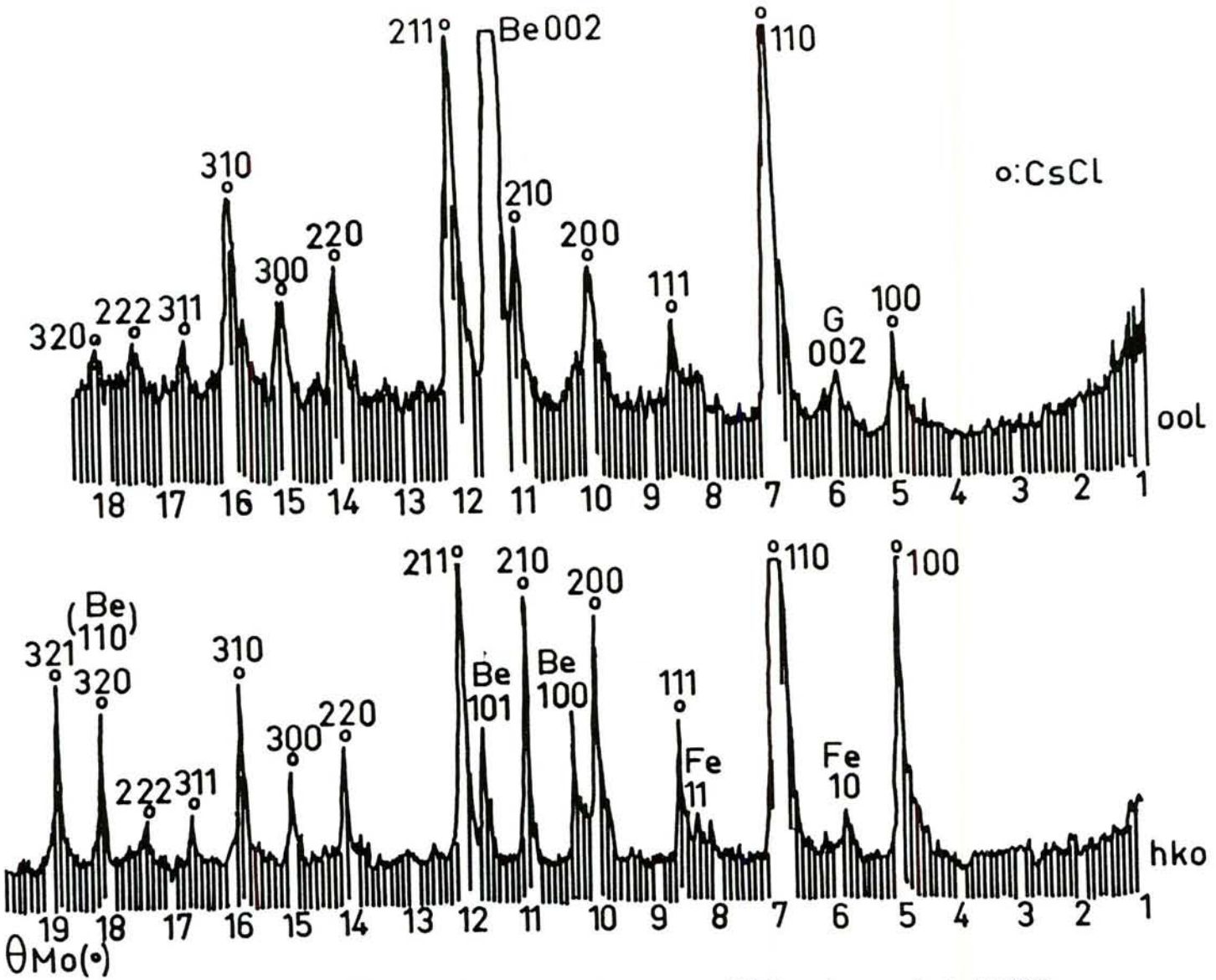


Figure 33 - G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C puis recuit à 730°C.
Diffractogrammes X en positions "00l" et "hk0".

feuillets de graphène, deux seront prises en compte en position "001" contre quatre en position "hk0".

Les raies du chlorure alcalin sont plus fines en position "hk0" qu'en position "001", mais la différence est moins sensible que dans les échantillons non recuits. Par rapport à ceux-ci, dans les deux positions, les raies sont plus fines après recuit, ce qui indique que les tailles des grains ont augmenté. Mais l'anisotropie de morphologie des lentilles de chlorure serait moins importante. A 730°C, le chlorure de césium est liquide, sa mobilité est par conséquent nettement plus grande. Il peut migrer et se rassembler, puis recristalliser au refroidissement en nodules de plus grande taille et moins anisotropes. Il faut également signaler que le chlorure de césium s'est déjà partiellement réorganisé au cours du chauffage puisqu'à 445°C, il adopte la structure classique des chlorures alcalins (cubique à faces centrées, type NaCl).

La raie 002 du graphite, peu intense, est visible sur le diffractogramme en position "001".

La raie la plus intense du fer α (110), proche de la réflexion 200 du chlorure de césium pouvant être partiellement englobée dans la base du pic, semble absente. Il ne se produit donc pas au chauffage de réarrangement massif du fer, probablement présent sous une forme inhabituelle, en fer α tridimensionnel.

Par contre la raie ($\theta = 5,85°$, d = 3,48 Å) attribuée à la phase de fer notée c1 est présente sur le diagramme en position "hk0", légèrement plus intense que sur le diagramme du même produit avant recuit. Un second pic apparaît à $\theta = 8,3°$ correspondant à une distance de 2,46 Å, dans un rapport $\sqrt{2}$ avec la précédente. Ces deux réflexions appartiennent à la même phase de maille carrée, de paramètre 3,48 Å, et s'indexeraient donc en 10 et 11.

Ces indexations seront confirmées par la microdiffraction des électrons (paragraphe 5 du chapitre V).

Dans les deux diagrammes de la figure 33, certains pics de très faible intensité, non indiqués sur les diffractogrammes, pourraient éventuellement être indexés dans la maille de la magnétite (Fe_3O_4). Il s'agirait des pics apparaissant aux angles:

$\theta = 8,1°$	correspondant aux distances:	d = 2,52 Å
$\theta = 12,7°$		d = 1,61 Å
$\theta = 13,9°$		d = 1,48 Å

A 730°C, le chlorure de césium, liquide, pourrait entraîner une partie du fer vers la périphérie des particules; celui-ci pourrait alors s'oxyder lors du transfert à l'air des échantillons.

Le recuit de ces produits à 730°C n'entraîne pas de modifications fondamentales. Le chlorure de césium semble constituer des domaines de taille plus grande, et de morphologie moins anisotrope.
Le fer ne se réarrange pas massivement en fer α.

1.1.4. Réduction à 100°C suivie d'un lavage à l'éthanol.

La poudre transférée à l'air est dispersée dans de l'éthanol par sonde à ultra-sons puis filtrée et séchée à l'étuve (80°C). Cette opération est répétée plusieurs fois. La poudre est ensuite orientée sur une plaque de béryllium. La figure 34 représente le diagramme correspondant, enregistré en position "00l".

Le chlorure de césium est encore présent en quantité importante.

La réflexion 002 du graphite apparaît à 6,05°, assez large, mais le rapport d'intensité des réflexions de CsCl par rapport à celle du graphite a très nettement diminué par comparaison avec les échantillons non lavés, étudiés en position "00l"; les analyses chimiques indiquaient (paragraphe 4.3. du chapitre 2) que le lavage peut éliminer une fraction notable de CsCl, très soluble dans l'éthanol.
La réflexion 004 du graphite, d'intensité encore beaucoup plus faible, est probablement masquée par la raie 211 de CsCl.

1.2. COMPOSÉS G-$FeCl_3$ RÉDUITS PAR LE RUBIDIUM.

La figure 35 représente les diffractogrammes X enregistrés en positions "00l" et "hk0" sur de la poudre d'un composé graphite-chlorure ferrique réduit par le rubidium à 100°C, transférée à l'air et orientée sur une plaque de béryllium.
Les deux diagrammes sont très majoritairement constitués des réflexions hkl du chlorure de rubidium.
Le fond continu, relativement important, est dû à la fluorescence du rubidium.

Toutes les raies de RbCl observables dans le domaine angulaire étudié sont présentes dans les deux diagrammes avec des intensités relatives semblables à celles qu'indique le fichier A.S.T.M. Les cristallites de chlorure de rubidium prendraient toutes les orientations d'une poudre libre.
La microdiffraction des électrons à l'échelle d'une portion de particule montrera cependant que le chlorure de rubidium peut dans certains cas être très fortement orienté par rapport aux directions $\vec{a}$, $\vec{b}$ du graphite (chapitre V, paragraphe 5.2.).

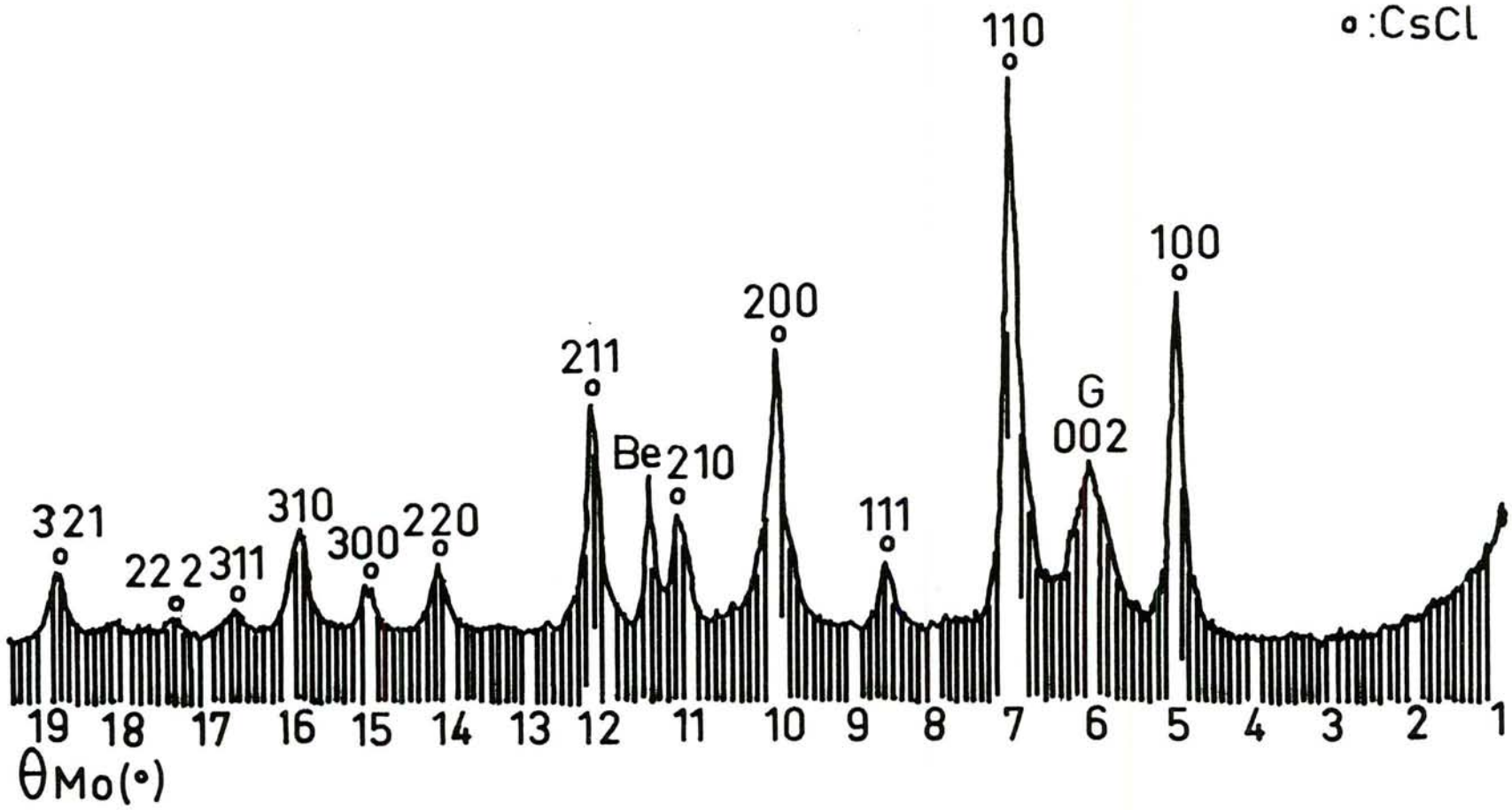


Figure 34 - G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C puis lavé à l'éthanol - Diffractogramme X en position "00l".

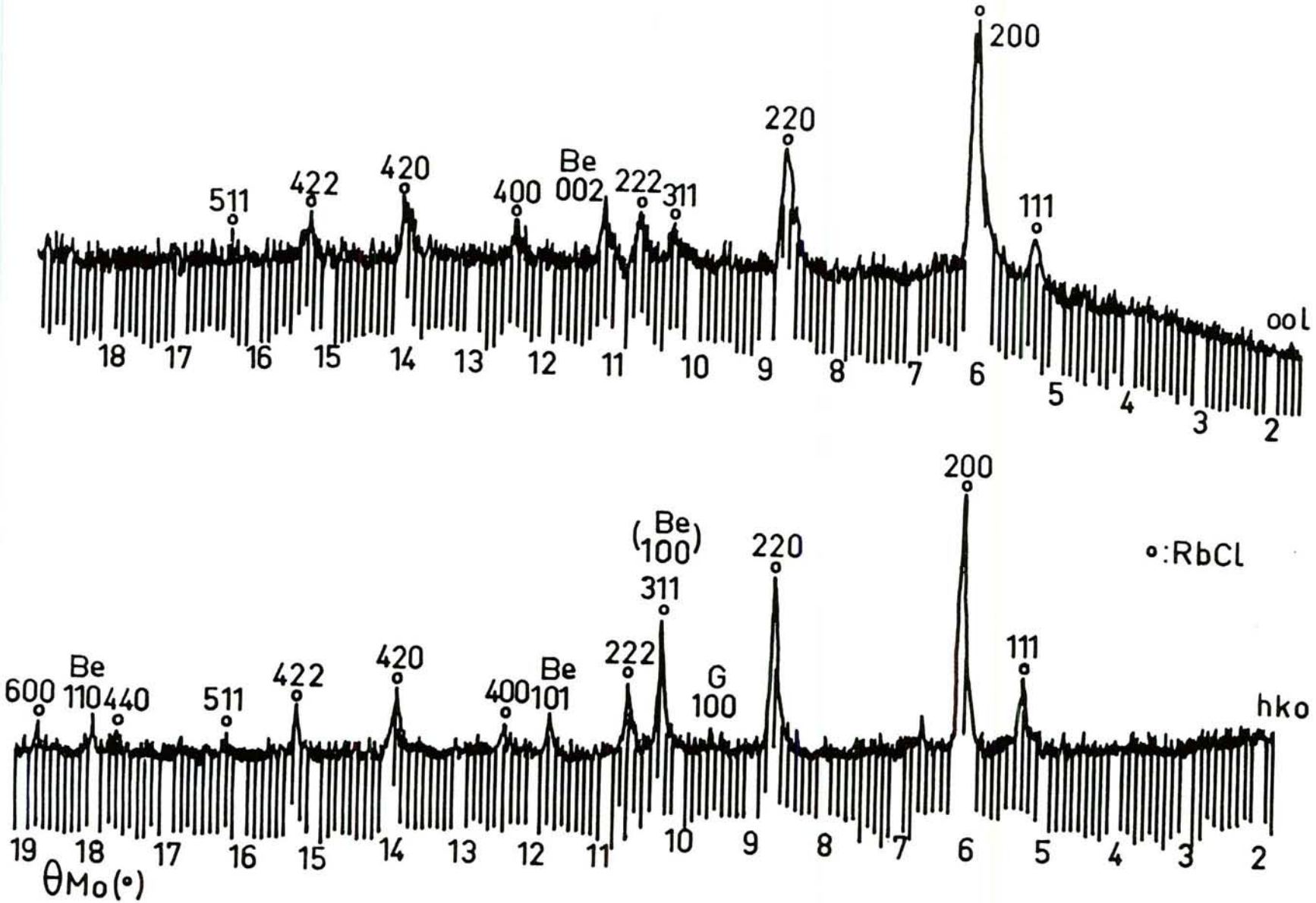


Figure 35 - G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C - Diffractogrammes X en positions "00l" et "hk0".

Les raies du diagramme enregistré en position "00l" sont en moyenne plus larges que celles de l'enregistrement "hk0", ce qui traduit la présence de domaines allongés parallèlement aux feuillets de graphène.
La taille des grains estimée par la formule de Laue-Scherrer est de l'ordre de 215 Å parallèlement à l'axe $\vec{c}$, et 500 Å dans les directions perpendiculaires. Comme le chlorure de césium, celui de rubidium se trouve majoritairement sous forme de lentilles allongées parallèlement aux plans de graphite. Le rapport $\frac{\text{diamètre}}{\text{épaisseur}}$ avoisine 2,30.

En position "00l", la raie 200 du chlorure de rubidium, assez large, masque la réflexion 002 du graphite. En position "hk0", la raie 100 du graphite apparaît faiblement.

Mises à part les réflexions citées, ainsi que celles du béryllium, inhérentes au support de la poudre orientée, aucune raie, même très faible, ne peut être attribuée à du fer, que ce soit sous sa forme cristallisée tridimensionnelle (fer α) ou éventuellement bidimensionnelle intercalée.
Comme l'a indiqué la spectroscopie Mössbauer, le fer se trouve majoritairement sous forme paramagnétique, de structure particulière. La taille des domaines semble trop faible pour fournir une diffraction cohérente.

Bien que ces produits aient été transférés à l'air, aucune trace d'oxyde métallique (ou d'hydroxyde) n'est décelable par diffraction des rayons X.

1.3. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE POTASSIUM.

Les travaux antérieurs (66, 27, 28, 29, 30) ont montré que la réduction par la vapeur de potassium du chlorure ferrique inséré, conduit majoritairement, lorsque la température de réaction est supérieure à 200°C, à des nodules tridimensionnels de fer α en inclusion entre les feuillets de graphène.
La spectroscopie Mössbauer a montré qu'une réduction menée à 100°C conduisait également, en plus du fer α, à une phase paramagnétique de fer dont la structure est probablement assez différente de celle du fer tridimensionnel libre.
La figure 36 représente le diagramme X enregistré en position "hk0" d'un composé G-$FeCl_3$ réduit par le potassium à 100°C.
Le diagramme obtenu en position "00l" ne présente pas de différences si ce n'est l'apparition de la raie 002 du graphite, large et d'intensité faible, comme dans les diffractogrammes précédents.

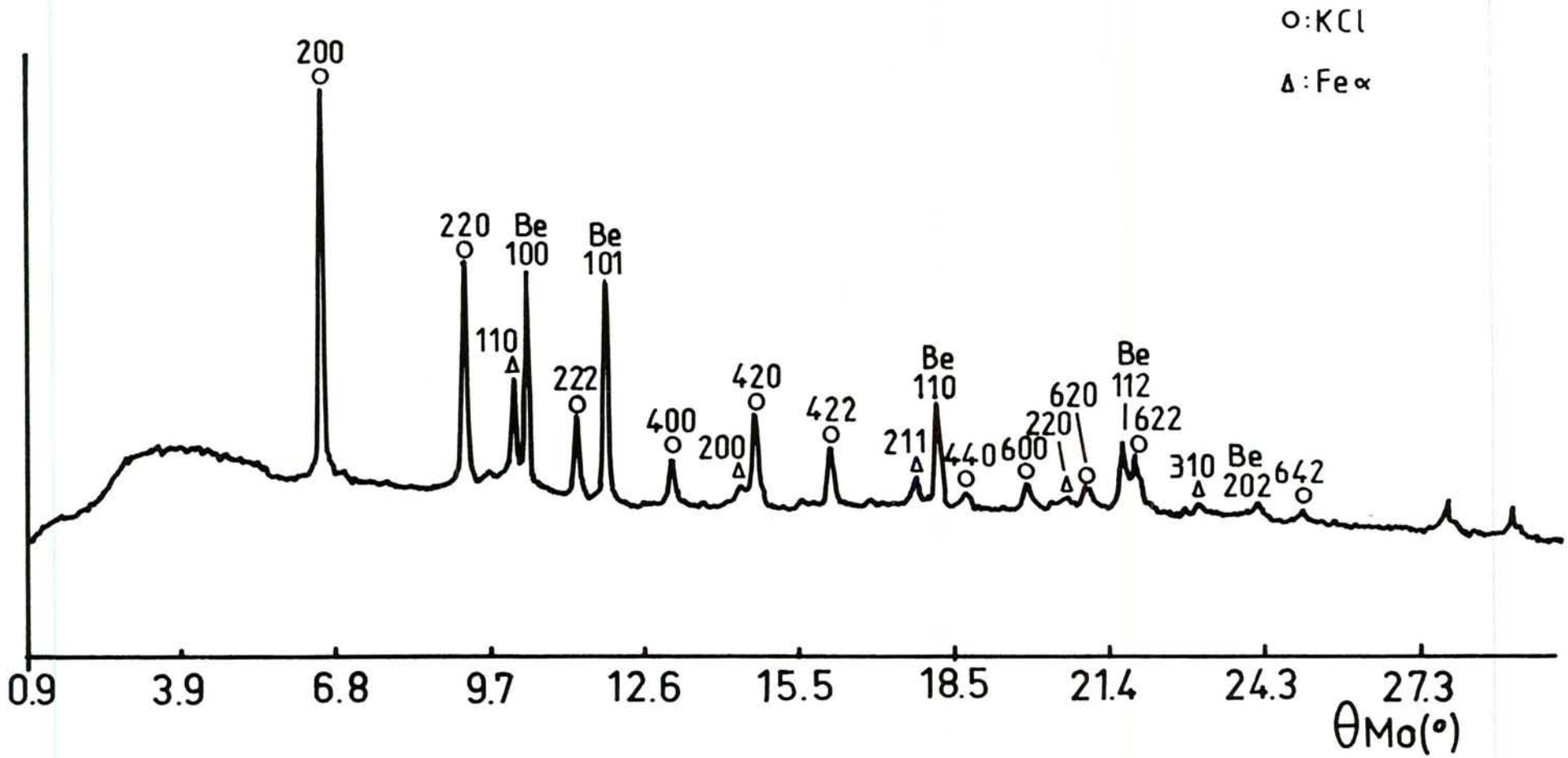


Figure 36 - G-$FeCl_3$ réduit par le potassium à 100°C - Diffractogramme X en position "hk0".

Toutes les réflexions du chlorure de potassium sont présentes avec des intensités relatives analogues à celles indiquées dans le fichier A.S.T.M. Ce chlorure semble donc peu orienté par rapport au graphite.

Outre les raies attribuées au chlorure de potassium et au béryllium, le diagramme présente les réflexions hkl du fer α. La proportion de fer présent sous sa forme α (cubique centrée) est plus importante dans les composés réduits par le potassium que dans ceux réduits par le rubidium ou le césium.

Cependant la diffraction des rayons X ne fournit pas d'information sur les domaines paramagnétiques du fer.

CONCLUSION

La diffraction des rayons X fournit un certain nombre de renseignements sur l'organisation des produits réduits.

Les raies hkl des chlorures alcalins, plus fines en position "hk0" qu'en position "00l" indiquent que ces chlorures se trouvent sous forme de lentilles allongées parallèlement aux feuillets de graphène, avec un rapport $\frac{\text{diamètre}}{\text{épaisseur}}$ de l'ordre de 2,5 d'après les tailles des grains estimées par la relation de Laue-Scherrer.

La raie 002 du graphite, indiquant la présence de domaines "vides", apparaît large et peu intense, en position "00l". Son intensité par rapport aux raies de CsCl augmente nettement après lavage des produits à l'éthanol.

Le fer est observable sous sa forme α dans les produits réduits à 100°C, uniquement dans le cas du potassium. Il apparaît également avec une intensité faible dans les diagrammes des composés G-$FeCl_3$ réduits par le césium à 300°C. Ceci confirme que la proportion de fer α augmente du césium au potassium, et augmente également avec la température de réduction.

Une autre phase de fer (appelée par la suite fer c1) se manifeste dans les composés G-$FeCl_3$ réduits par césium à 100°C, par la présence de deux réflexions (3,48 Å et 2,46 Å); mais leur identification et leur indexation n'ont pu être faites qu'après l'étude des échantillons par microdiffraction des électrons (chapitre V, paragraphe 5).

Cependant, la périodicité de l'arrangement structural de certaines phases et en particulier du fer, ne semble pas atteindre les limites minimales requises par les rayons X pour obtenir une diffraction cohérente.

La structure des phases de fer est probablement très perturbée par la présence imposante des chlorures alcalins. Des nodules d'une épaisseur de quelques centaines d'Angströms

parallèlement à l'axe $\vec{c}$ du graphite provoquent des distorsions importantes des plans de graphène distants initialement de 3,35 Å.

L'observation d'un réseau périodique selon l'axe $\vec{c}$ reste très improbable (seule apparaît la raie 002 du graphite, présente dans certains cas seulement, élargie et peu intense).

Par conséquent, une étude de l'arrangement atomique proche du fer par une technique telle que l'E.X.A.F.S. s'avère intéressante.

2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X.

2.1. APPROCHE THÉORIQUE.

Contrairement à la diffraction des rayons X qui fournit une vue moyennée de la structure de l'ensemble d'un cristal, l'E.X.A.F.S. (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) constitue une sonde locale de l'environnement atomique proche d'un atome. Cette technique est fondée sur le phénomène d'absorption des rayons X. Pour chaque élément, l'absorption varie en fonction de l'énergie du faisceau de rayons X monochromatique incident. La mesure des flux avant l'échantillon (I_0) et après l'échantillon (I), conduit par la loi de Beer-Lambert au coefficient d'aborption linéaire μ (E) :

$$\mu (E) . x = \ln \frac{I_0}{I}$$ x : épaisseur de l'échantillon

Le spectre d'absorption X d'un échantillon dans un domaine d'énergie autour du seuil d'un de ses éléments présente trois zones principales, mises en évidence sur la figure 37.

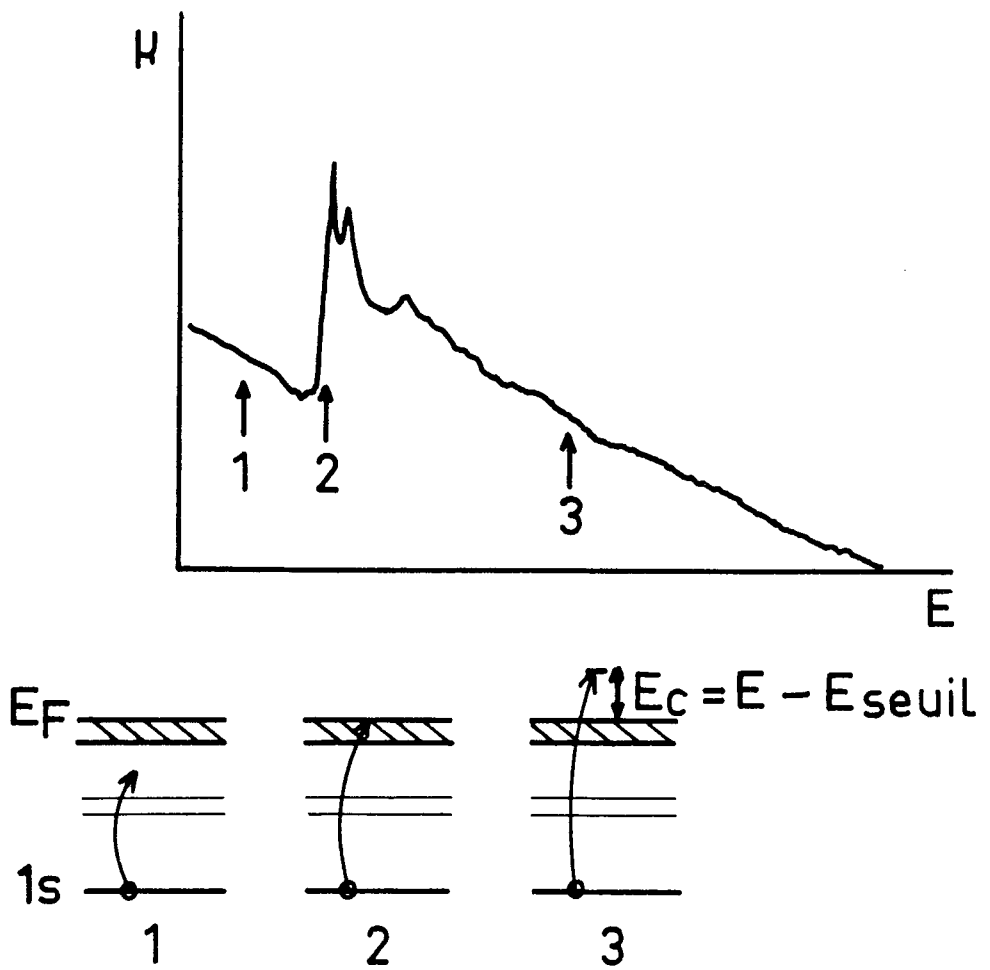


Figure 37 - Spectre d'absorption X autour d'un seuil K.
Processus électroniques correspondant à trois énergies du photon incident.

- A basse énergie, la transition d'un électron à partir du niveau le plus bas n'est pas possible. Le coefficient d'absorption provient des autres couches électroniques de l'atome ou des autres éléments constitutifs de l'échantillon.

- Lorsqu'un électron d'un niveau profond peut accéder aux états vides juste au-dessus du niveau de Fermi, le coefficient d'absorption augmente brutalement: c'est le seuil d'absorption.

- Après le seuil d'absorption, l'énergie du photon incident est suffisante pour éjecter un photoélectron avec une énergie cinétique E_c égale à l'énergie E du photon moins celle du seuil d'absorption: $E_c = E - E_{seuil}$.

Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie comporte alors des modulations d'amplitude décroissante. Ces oscillations peuvent se prolonger jusqu'à 1000 eV au-delà du seuil. Elles n'interviennent pas lorsque l'atome est isolé. Lorsque l'atome absorbant est entouré de voisins, ces oscillations sont dues aux interférences entre l'onde du photoélectron éjecté et les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins. L'amplitude des ondes rétrodiffusées s'ajoute à celle de l'onde émise ou s'en retranche, suivant la distance des voisins. Ces oscillations sont donc directement sensibles à l'arrangement atomique de l'atome central. Lorsque l'énergie incidente varie, le vecteur d'onde associé au photoélectron varie, donc également la phase de l'onde rétrodiffusée. Par conséquent, l'amplitude de l'onde photoélectrique résultante varie périodiquement en fonction de l'énergie incidente.

L'étude de la zone proche de la discontinuité ($10 \leq E_c \leq 100$ eV après le seuil) n'appartient pas au domaine de l'E.X.A.F.S., mais du X.A.N.E.S.(*X-Ray Absorption Near Edge Structure*). L'énergie du photoélectron est faible et les diffusions multiples peuvent devenir importantes. La structure fine devient sensible à la répartition des charges dans les atomes et aux interactions de type chimique.

Dans la région E.X.A.F.S.($E_c \geq 100$ eV), le libre parcours moyen du photoélectron n'est plus que de l'ordre de 5 à 10 Å; c'est le cas de la rétrodiffusion simple. La pénétration de l'onde photoélectrique étant faible et l'amplitude de l'onde sphérique de retour diminuant avec le carré des distances, l'amplitude rétrodiffusée n'est appréciable que venant des voisins immédiats de l'atome central.

Le paramètre significatif du spectre E.X.A.F.S. est l'amplitude des oscillations du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie, par rapport au niveau moyen d'absorption sans interférences. Elle est représentée par la fonction d'absorption normalisée suivante, dans laquelle l'énergie E est rapportée à l'énergie d'excitation du niveau considéré:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

$\mu(E)$ et $\mu_0(E)$ sont respectivement les coefficients d'absorption en présence et en l'absence d'effets d'interférence.
Pour représenter la fonction d'interférence de façon conventionnelle, l'énergie du photoélectron émis est convertie en vecteur d'onde de longueur k par la relation:

$$k = \sqrt{\frac{2.m}{h^2}.(E - E_{seuil})}$$

L'expression de χ en fonction du vecteur d'onde k s'écrit:

$$\chi(k) = \pm \sum_j \frac{N_j}{k.r_j^2}.|f_j(k)|.\exp(-2.\sigma_j^2.k^2).\exp(\frac{-2.r_j}{\lambda(k)}).\sin(2.k.r_j + \Phi_j(k))$$

j : $j^{ième}$ couche de voisins
N_j : nombre d'atomes j dans la couche
r_j : distance des atomes j par rapport à l'atome central
$f_j(k)$: amplitude de l'onde rétrodiffusée par chacun des N_j atomes voisins
$\lambda(k)$: libre parcours moyen du photoélectron
σ_j : mouvement relatif de l'atome j par rapport à l'atome central
$\Phi_j(k)$: déphasage subi par le photoélectron
Le terme exp $(-2.\sigma_j^2.k^2)$ rend compte des vibrations de l'atome voisin liées à l'agitation thermique ("terme de Debye-Waller").
Le terme en sinus traduit le déphasage et les phénomènes d'interférence.

2.2 ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

Choix et préparation des échantillons

Le but principal de cette étude est d'obtenir des informations sur l'environnement local des atomes de fer en se plaçant au seuil d'absorption K de cet élément (E_K = 7112 eV).
Les études précédentes ont montré que les composés graphite-chlorure ferrique réduits par le potassium contenaient une proportion notable de fer α. Les produits réduits par le césium contiennent évidemment cet élément, qui absorbe fortement les rayons X et dont les énergies des seuils d'absorption L sont inférieures à celle du fer, et en sont peu éloignées (E_L de 5012 à 5714 eV).

Le choix des échantillons s'est donc porté sur les composés G-$FeCl_3$ réduits par le rubidium dont les seuils L interviennent à beaucoup plus basses énergies ($E_L \approx 2000$ eV).

L'épaisseur des échantillons a été calculée à partir de la loi de Beer-Lambert, en tenant compte de la formule chimique approximative et de l'absorption de chacun des éléments (Tables Internationales de Cristallographie), de sorte que l'absorption au seuil K du fer soit d'environ 90 %.
La poudre (34 mg) est d'abord dispersée dans l'éthanol par ultra-sons puis filtrée sur membrane nuclépore; les particules se déposent à plat, les feuillets de graphène étant parallèles à leur support (épaisseur environ 63 µm). L'optimum d'absorption a été rencontré lors de la traversée de deux de ces échantillons superposés.

Expériences

Elles ont été menées au L.U.R.E. (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique) à Orsay sur DCI. Le faisceau X est issu du rayonnement de particules chargées circulant dans l'anneau de stockage du synchrotron.
Sur le poste EXAFS II, les dimensions du faisceau sont limitées par un ensemble de fentes situées de part et d'autre du monochromateur. Le faisceau polychromatique subit deux réflexions de Bragg sur deux monocristaux (Silicium 511) parallèles entre eux. Le faisceau monochromatique qui ressort est parallèle à sa direction incidente. Il traverse alors l'échantillon situé entre les deux chambres d'ionisation qui mesurent I_0 et I. Pour chaque valeur de E, ces informations sont enregistrées et stockées par l'intermédiaire d'un micro-ordinateur dans un fichier sous la forme E, I_0, I_1.

La calibration en énergie a été faite avec une feuille de cuivre.

Les seuils d'absorption des composés graphite-$FeCl_3$ réduits par le rubidium à 100°C (notés G-Fe) ont été enregistrés perpendiculairement aux plans de graphène et à 45°. Ces deux spectres ne présentent pas de différences. En vue d'une comparaison avec nos échantillons, plusieurs seuils d'absorption ont également été enregistrés entre 7070 et 7220 eV: ceux d'une feuille de fer, de Fe^{2+} dans Fe_2SiO_4, de Fe^{3+} dans αFe_2O_3. Ces différents spectres sont présentés sur la figure 38. Faute de données suffisamment précises sur ces matériaux, les seuils n'ont pas pu pour l'instant être exploités.

Les spectres EXAFS ont été enregistrés entre 7000 et 7950 eV perpendiculairement aux plans de graphène (figure 39) et à 45°. Ces deux spectres

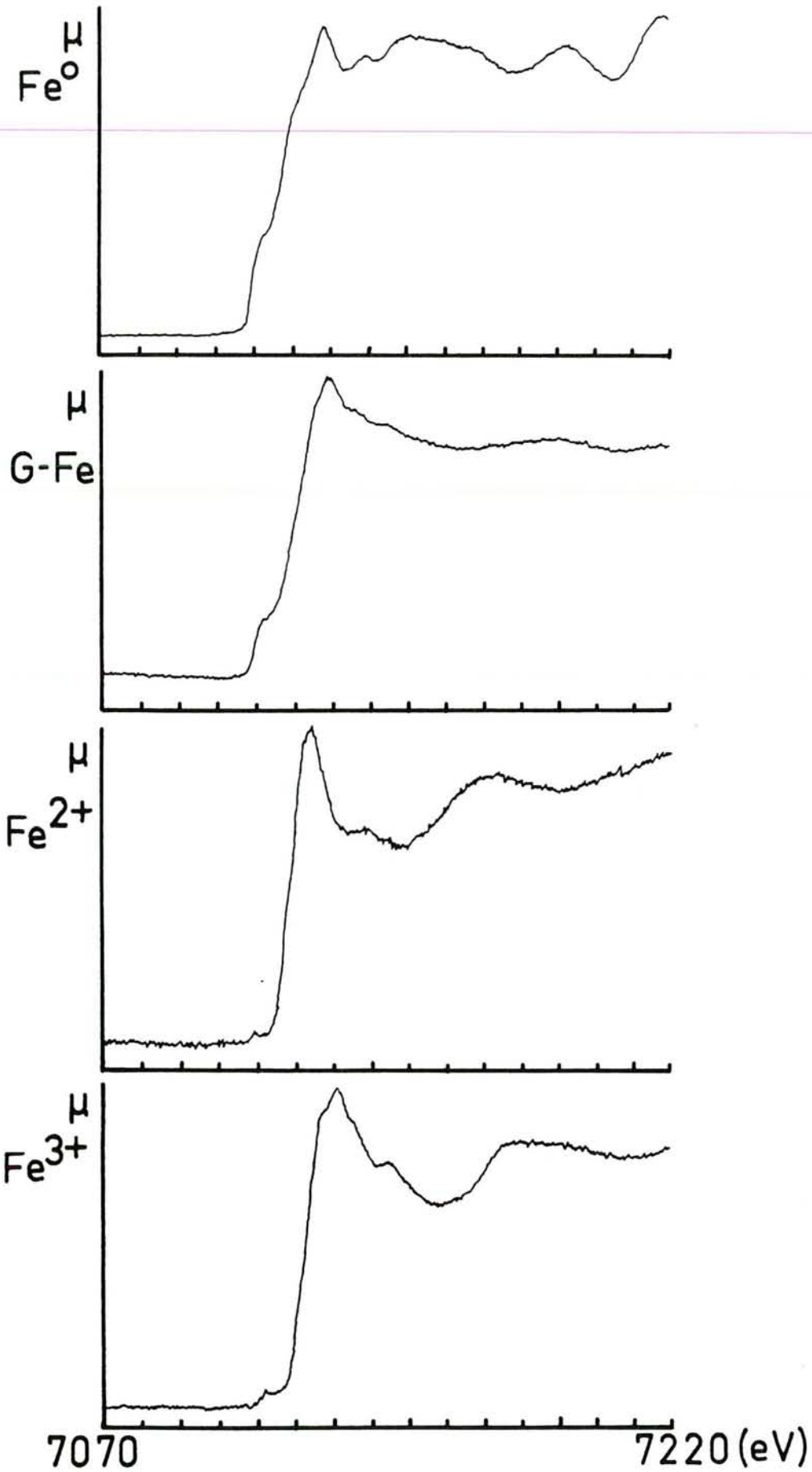


Figure 38 - Seuils K d'absorption du fer ayant différents degrés d'oxydation et environnements.

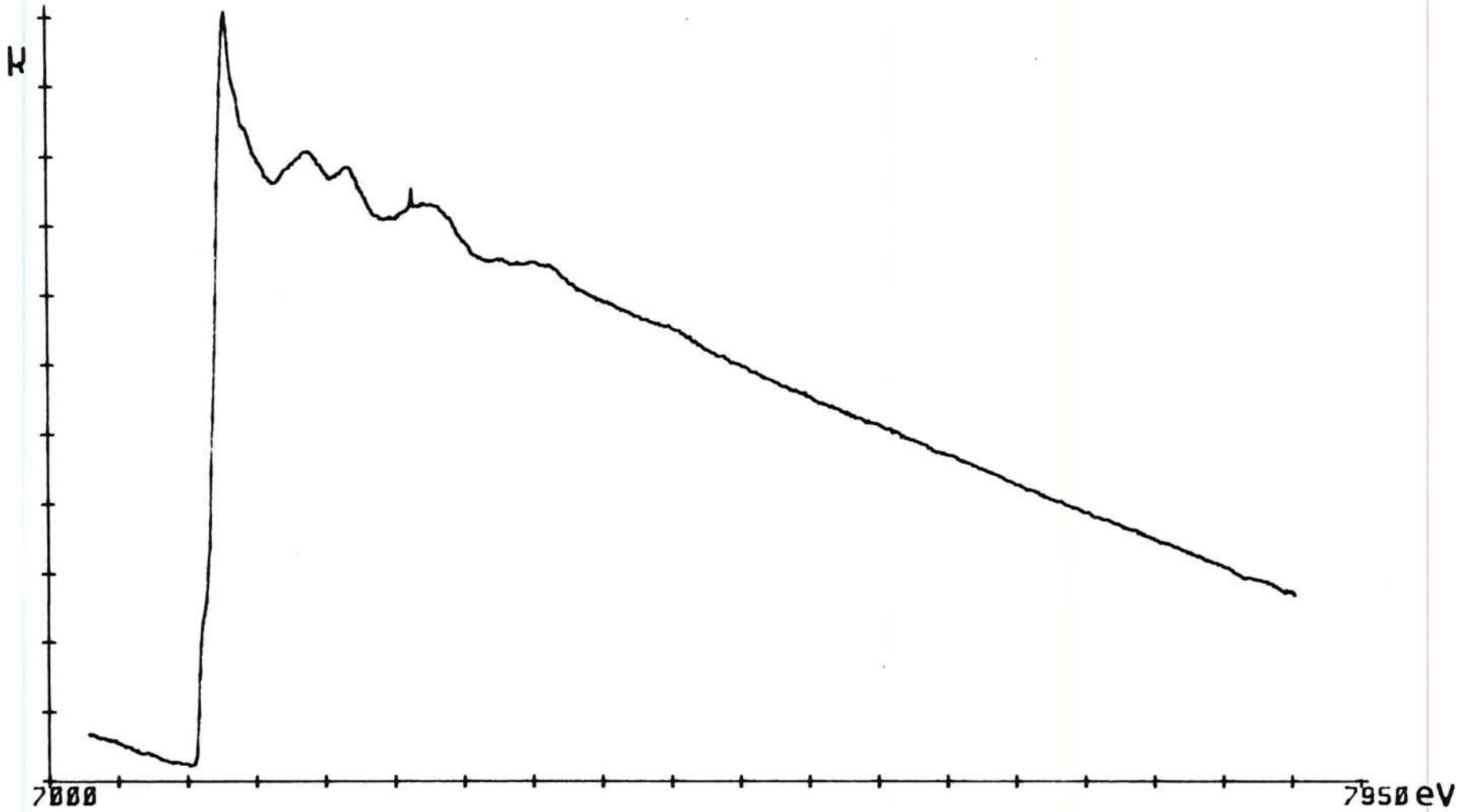


Figure 39 - Spectre d'absorption du composé G-$FeCl_3$ réduit à 100°C par le rubidium.

présentent très peu de différences, l'anisotropie semble donc peu marquée, mais ceci est à nuancer car l'échantillon n'était peut-être pas assez incliné sur l'axe du faisceau pour entraîner des modifications sensibles. Le principe du traitement est donné en Annexe I.

Interprétations

Dans ces produits, le fer peut exister sous différents états. La forme fer α est peu visible par diffraction des rayons X. Sa quantité est trop faible pour rendre compte du pourcentage total en fer révélé par les analyses chimiques. D'autre part, la spectroscopie Mössbauer indique qu'une fraction notable du fer se trouve sous une autre forme que fer α. L'aimantation des échantillons est également très inférieure à ce qu'elle devrait être si tout le fer contribuait à leur ferromagnétisme.
Plusieurs auteurs ont montré que le fer pouvait se trouver sous forme quasi bidimensionnelle (composé d'intercalation ou complexe graphite-fer).

Les différentes phases contenues dans nos échantillons entraînent l'existence de plusieurs familles de distances (qui pourront éventuellement être mises en évidence):

- distances fer-fer du fer α (2,482 Å; 2,866 Å; 4,054 Å)
- distances fer-fer dans les couches bidimensionnelles et perpendiculairement à celles-ci
- distances fer-carbone de la couche de fer aux deux plans de graphite adjacents.

La transformée de Fourier présentée sur la figure 40 comprend deux pics principaux:

- le premier a pu être ajusté par un modèle à quatre couches:

Les premiers voisins de l'atome central seraient des atomes de fer situés à 2,52 Å , et des atomes de carbone à 2,11 , 2,41 et 2,95 Å. L'ajustement entre théorie et expérience n'est cependant pas parfait (le "facteur d'ajustement" vaut 0,002), il est possible qu'une distribution de distances fer-carbone convienne mieux. Cependant le programme de dépouillement utilisé n'est pas adapté à ce type d'hypothèses.

- le modèle proposé pour le second pic comprend deux couches de fer (4,48 Å et 4,89 Å), mais le facteur d'ajustement reste élevé (0,03).

Cette étude a été menée parallèlement à la microdiffraction des électrons dont les résultats, qui ont également aidé au dépouillement de l'EXAFS, seront décrits dans le chapitre V (paragraphe 5). L'ensemble des données cristallographiques y seront confrontées.

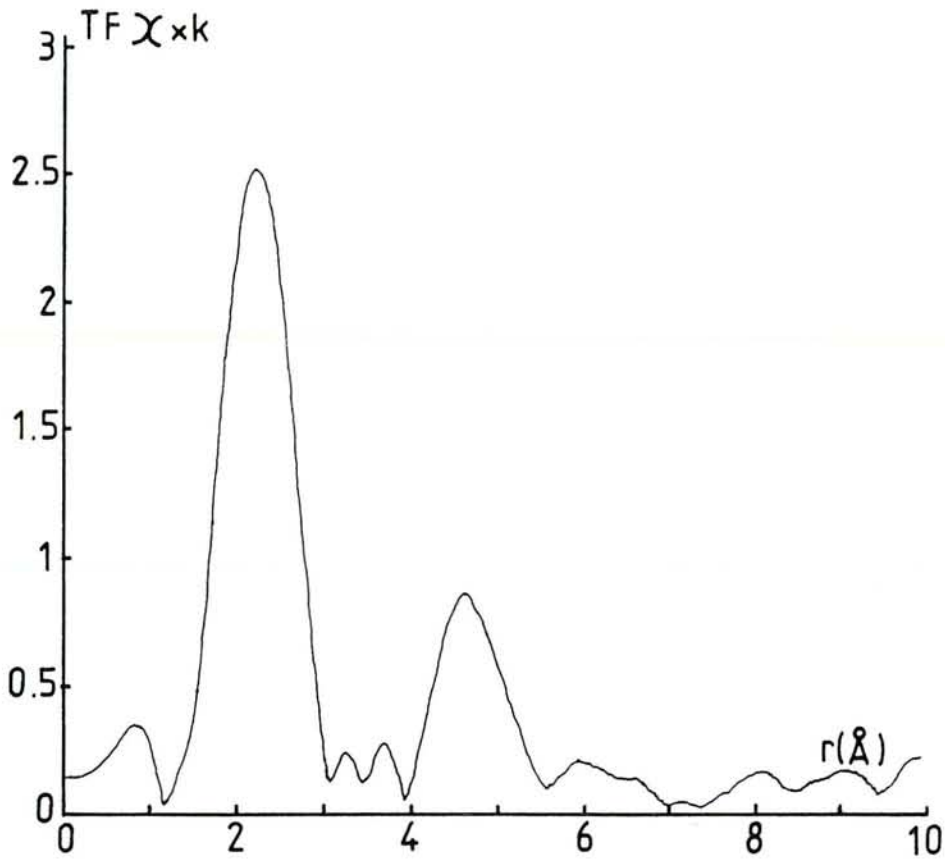


Figure 40 - Transformée de Fourier du signal EXAFS - Seuil K du fer Composé G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C.

CHAPITRE V

MICROSCOPIES ÉLECTRONIQUES ET MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS

1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS 134

2. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE 134

3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION 135

3.1. COMPOSÉS G-$FECl_3$ RÉDUITS PAR LE CÉSIUM

3.1.1. Réduction à 100°C

3.1.2. Réduction à 300°C

3.1.3. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 730°C

3.2. COMPOSÉS G-$FECl_3$ RÉDUITS PAR LE RUBIDIUM

3.2.1. Réduction à 100°C

3.2.2. Réduction à 300°C

3.2.3. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 720°C

3.3. COMPOSÉS G-$FECl_3$ RÉDUITS PAR LE POTASSIUM

3.4. DOMAINES EXTÉRIEURS AUX PARTICULES

3.5. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À HAUTE RÉSOLUTION

4. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE EN TRANSMISSION 143

5. MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS 147

5.1. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE CÉSIUM

5.1.1. Réduction à 100°C

5.1.2. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 730°C

5.1.3. Réduction à 100°C suivie d'un lavage par une solution concentrée et chaude d'acide chlorhydrique

5.1.4. Évolution des diagrammes de diffraction en fonction de la température de réduction

5.2. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE RUBIDIUM

5.2.1. Réduction à 100°C

5.2.2. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 720°C

5.2.3. Réduction à 300°C

5.3. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE POTASSIUM

5.3.1. Réduction à 100°C

5.3.2. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 700°C

5.4. DOMAINES EXTÉRIEURS AUX PARTICULES

DISCUSSION ET CONCLUSION 173

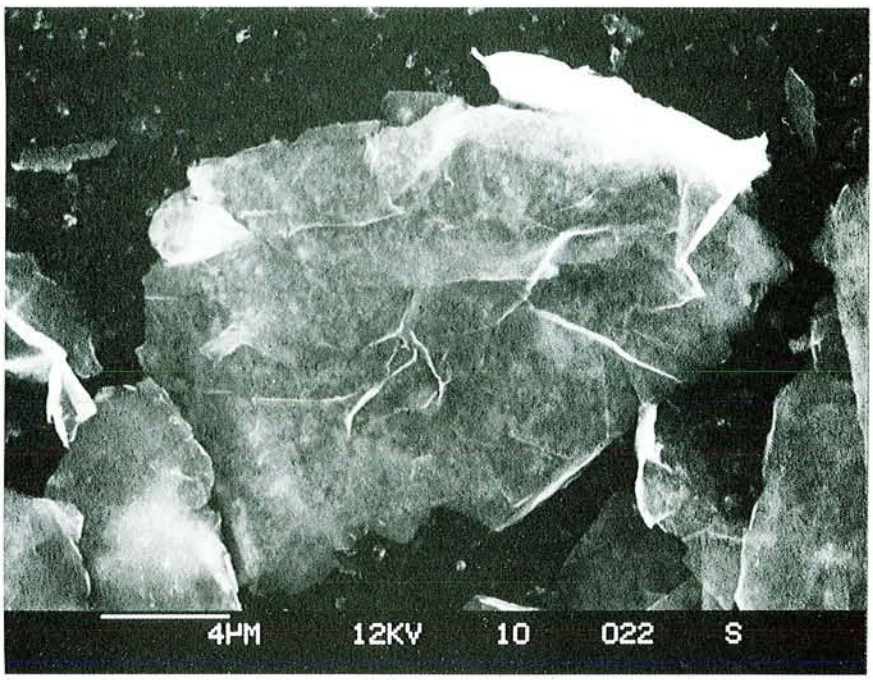
Ce chapitre regroupe l'ensemble des informations fournies par diverses techniques de microscopie électronique ainsi que par la microdiffraction des électrons. Après les caractérisations "globales" des produits, cette étude à beaucoup plus petite échelle, va permettre d'identifier les différentes phases qu'ils contiennent.

1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.

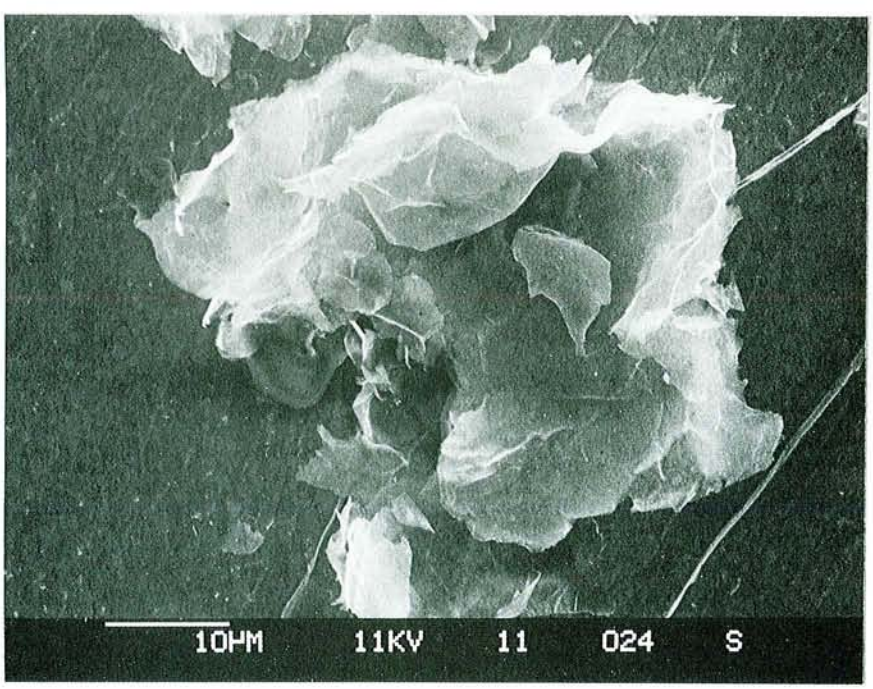
Pour l'ensemble des techniques mises en oeuvre, des grilles de cuivre servent de support aux échantillons. Dans le but de mettre à profit la morphologie très anisotrope des particules de graphite initial, il convient de bien orienter celles-ci lors de la préparation des grilles. Les meilleurs résultats sont obtenus par la technique suivante:
La poudre est dispersée par sonde à ultra-sons dans de l'éthanol pendant quelques minutes. Le solvant contenant les particules en suspension est filtré sur une membrane nuclépore (diamètre des pores: 0,2 µm), préalablement carbonée. Les particules se déposent à plat sur leur support. Après un second dépôt de carbone amorphe, l'ensemble est placé sur une grille de microscopie électronique. La membrane est alors dissoute par du chloroforme. La grille ainsi préparée supporte les particules maintenues à plat entre deux couches de carbone. Les plans 00l (feuillets de graphène) sont parallèles au support. Il est à noter que ce mode de préparation nécessite un transfert des échantillons à l'air. Par conséquent, toutes les informations fournies par ces différentes techniques sont relatives à des produits transférés à l'air.

2. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE.

Les grilles préparées comme il vient d'être indiqué peuvent être placées directement sur la platine porte-objet appropriée à ce type d'échantillons.
Une tension d'accélération de 12 kV permet une bonne observation des particules. Les clichés photographiques 3 et 4 montrent des particules de composés graphite-chlorure ferrique réduits par le césium et le rubidium à 100°C. Elles sont relativement peu déformées par les traitements successifs et sont bien maintenues parallèlement à leur support.
L'observation d'un certain nombre de grilles a montré que la texture et l'orientation finales des particules semblent indépendantes de la nature du métal alcalin.



3 : G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C.



4 : G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C.

3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION.

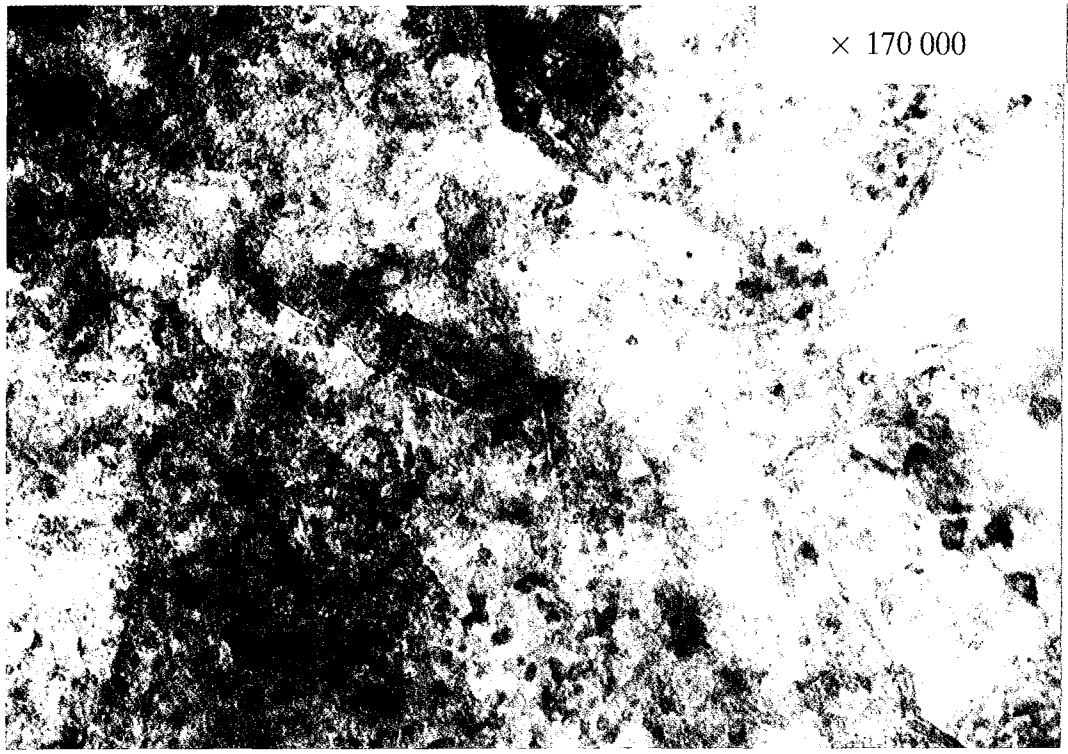
L'appareil utilisé est un microscope électronique à transmission JEOL 200CX. La tension accélératrice de 200 kV, avec un filament de tungstène ou d'hexaborure de lanthane, permet une bonne observation des échantillons.
En mode image, le système de projection, constitué des lentilles situées après l'objectif, est mis au point sur le plan image de l'objectif. Les échantillons sont observés en champ clair: le diaphragme de contraste, situé dans le plan focal de l'objectif, est centré sur le faisceau direct. Seuls les rayons transmis sans diffraction contribuent à la formation de l'image. Toutes les parties cristallisées apparaissent sombres sur fond clair. L'épaisseur de la préparation étant réduite, les différences d'absorption sont faibles. Par conséquent, le contraste dépend principalement de la diffusion des électrons. Un point de la préparation apparaît d'autant plus clair qu'il diffuse moins les électrons.

3.1. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE CÉSIUM.

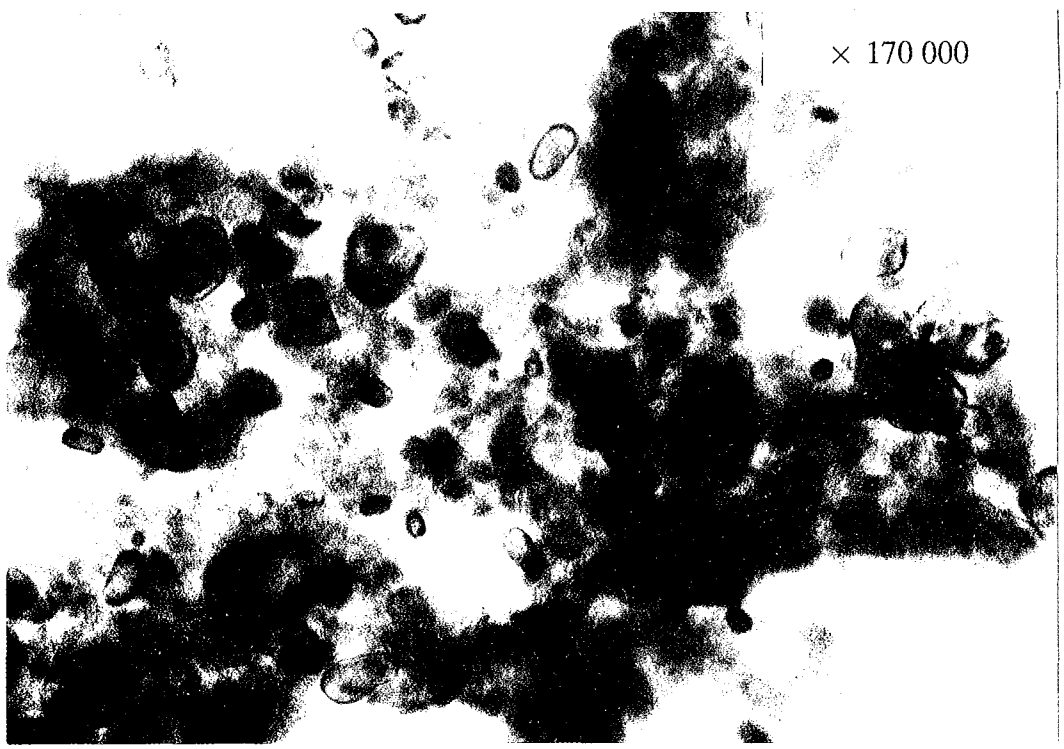
3.1.1. Réduction à 100°C.

Un grandissement relativement faible, de l'ordre de 20 000, permet l'observation à l'écran de l'intégralité d'une particule. En déplaçant la grille dans les deux directions, on peut apprécier l'homogénéité des particules dans l'ensemble de la préparation.
Dans les composés G-$FeCl_3$ réduits par le césium à 100°C, elles apparaissent très homogènes, avec peu de contraste d'un point à un autre.
A plus fort grandissement (170 000), comme le montre le cliché photographique 5, les particules apparaissent moins homogènes, mais semblent "régulièrement hétérogènes". Les différences de contraste sont peu marquées. Les contours des zones sombres sont mal définis, celles-ci correspondraient plutôt à de petits domaines dont le degré de cristallinité peut varier qu'à de véritables nodules tridimensionnels bien cristallisés. Ceci se confirme lors de l'augmentation du grandissement. Par conséquent, ces particules contiennent beaucoup de domaines sans nodules.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION



5 : G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C.



6 : G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 300°C.

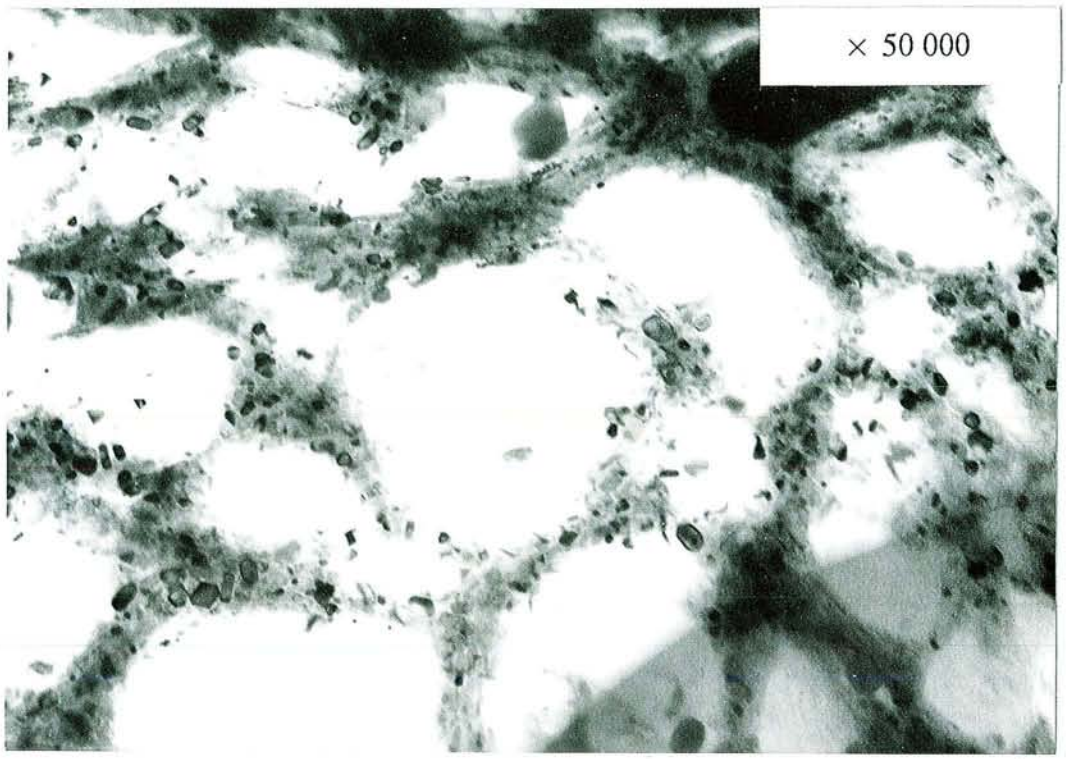
3.1.2. Réduction à 300°C.

L'augmentation de la température de réduction modifie l'aspect des particules dès leur observation à faible grandissement. Elles apparaissent moins homogènes et présentent des différences de contraste importantes. A plus fort grandissement (cliché 6), ces dernières s'expliquent par la présence de nodules aux formes plutôt arrondies, qui se superposent à des domaines peu contrastés, équivalents de ceux observés dans les échantillons précédents. La taille de ces nodules est très variable, mais leur nombre est insuffisant pour déterminer un histogramme de répartition granulométrique. Globalement, leurs diamètres varient entre 100 et 600 Å, la moyenne se situant plutôt aux environs de 250 Å. Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles rapportées par Mabchour (66) dans le cas d'une réduction par le potassium. Ces nodules peuvent être de nature différente: fer ou chlorure de césium. La distinction entre ces deux types de nodules reste hasardeuse.

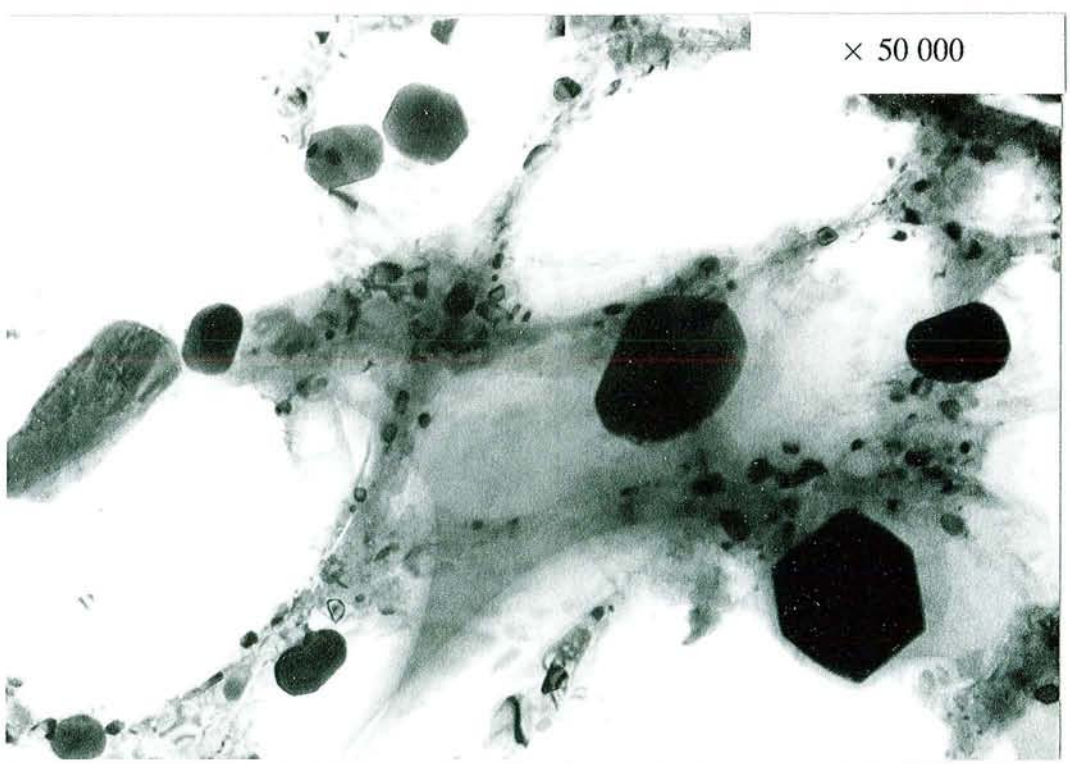
3.1.3. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 730°C.

L'observation au grandissement moyen de 50 000 d'échantillons soumis à ce traitement (clichés 7 et 8) met en évidence d'importants bouleversements. Les particules présentent des zones très claires (qui diffusent donc peu les électrons) délimitées par des domaines beaucoup plus sombres contenant un nombre élevé de nodules aux contours bien définis. La diffraction des électrons limitée à un volume diffractant centré sur une zone claire conduit au diagramme de diffraction du graphite. Ces domaines assez étendus (entre 0,2 µm et 1 µm) seraient constitués principalement de feuillets graphitiques peu déformés.

A 730°C, le chlorure de césium est liquide (sa température de fusion est 645°C), il constitue donc la phase la plus mobile. Il impose moins de contraintes au fer mais peut éventuellement en entraîner une partie. Il faut également signaler que le chlorure de césium a déjà subi au cours du chauffage une transition structurale aux environs de 445°C pour passer d'un réseau cubique centré à un réseau cubique à faces centrées (type NaCl). L'état liquide facilite le rassemblement du chlorure alcalin, qui peut cristalliser au refroidissement en nodules tridimensionnels de grande taille, en particulier en périphérie des particules: les plus gros cristaux visibles sur le cliché 8 présentent un diamètre moyen de 5000 Å.
Les nodules de taille plus modeste (quelques centaines d'Angströms) se partagent probablement entre chlorure alcalin et fer α.



7 : G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C puis chauffé à 730°C.



8 : G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C puis chauffé à 730°C.

3.2. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE RUBIDIUM.

3.2.1. Réduction à 100°C.

L'observation à faible grandissement de ces échantillons met en évidence leur hétérogénéité de composition par de fortes différences de contraste. A plus fort grandissement (170 000), les différentes zones se distinguent sur les clichés 9 et 10:

- les plages très claires qui correspondent probablement à des feuillets graphitiques "vides".
- les domaines grisés qui s'apparentent à ceux observés dans les échantillons issus d'une réduction par le césium à 100°C (cliché 5). Ils pourraient être attribués à des feuillets graphitiques contenant un intercalat.
- les nodules tridimensionnels en inclusion qui se superposent partiellement aux zones précédentes.

La taille, la densité topographique et la forme des nodules sont très variées. L'incertitude sur leur nature demeure, cependant il faut rappeler que les produits issus de la réduction contiennent trois fois plus de chlorure alcalin que de fer.

Les tailles des plus gros nodules avoisinent 1000 Å, tandis que le diamètre moyen reste inférieur à 200 Å.

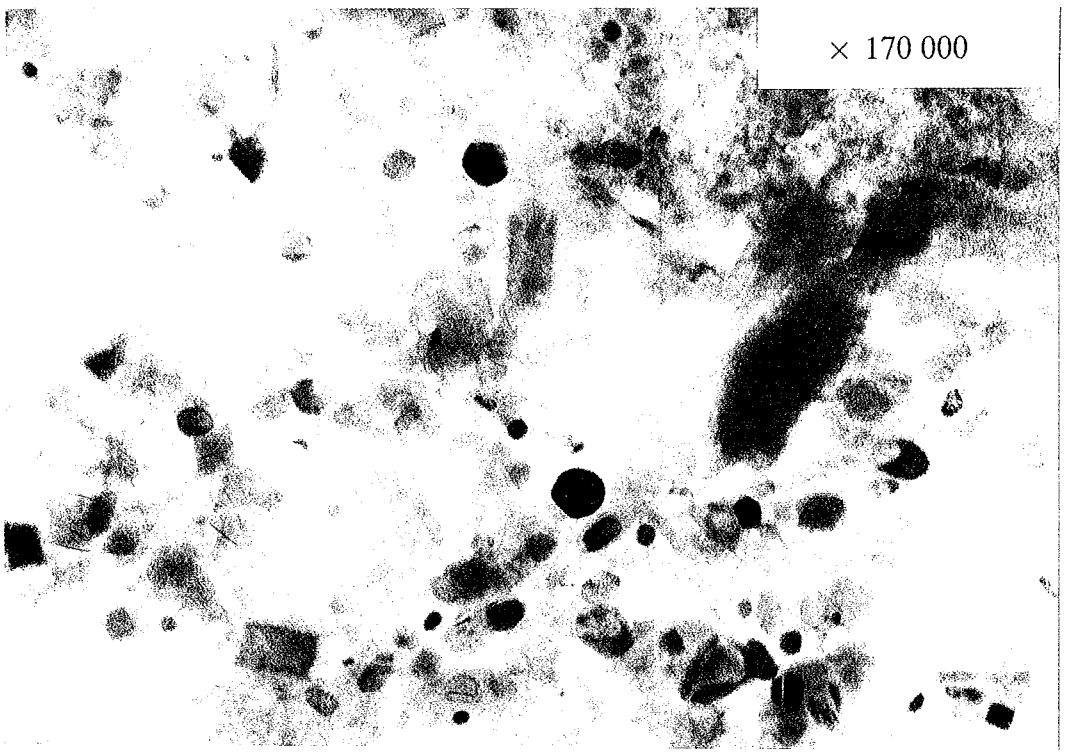
Ces échantillons sont très différents de ceux traités à la même température par le césium. Dans ces derniers, le nombre de particules contenant des nodules est très restreint et lorsque les nodules existent, leur "concentration" est nettement plus faible que dans le cas du rubidium.

3.2.2. Réduction à 300°C.

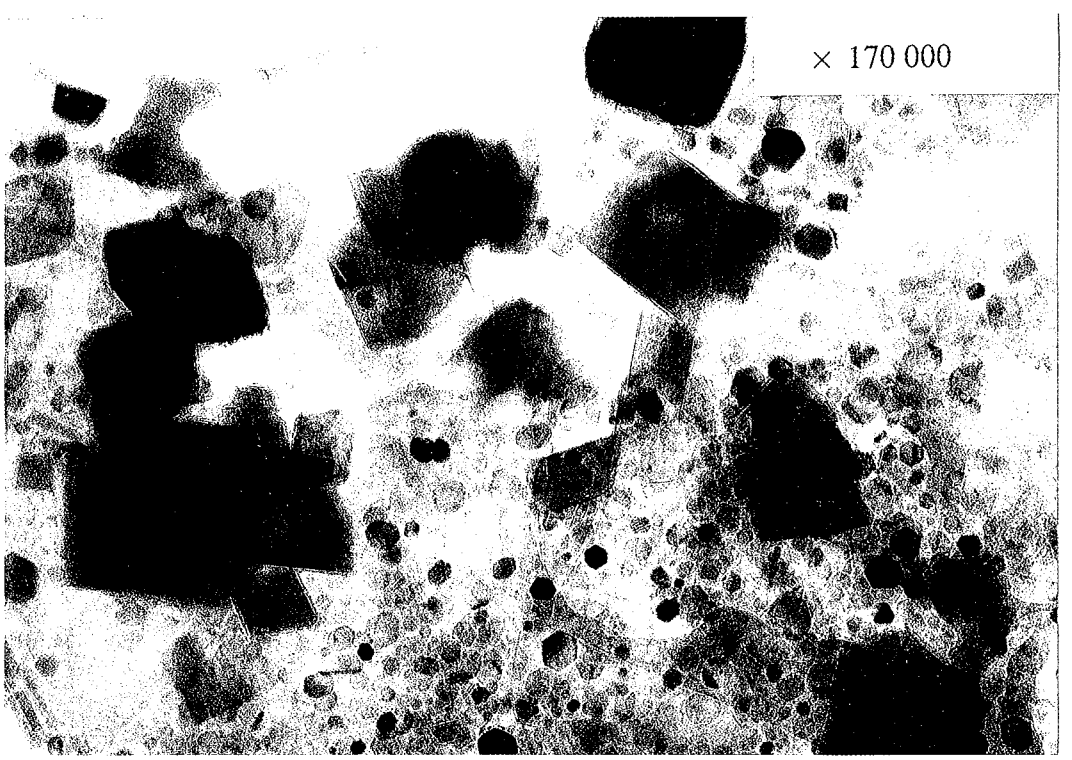
Autant l'influence de la température sur la morphologie des échantillons est importante dans le cas des réductions par le césium, autant elle semble relativement faible dans le cas du rubidium.

En effet, le cliché 11, correspondant à un composé graphite-chlorure ferrique réduit à 300°C par le rubidium diffère peu des clichés 9 et 10 (réduction à 100°C). Les trois zones précédemment décrites sont également observables. Par contre, les nodules, dont la taille moyenne est peu modifiée, prennent des formes moins anguleuses. Ce phénomène est probablement lié à l'accroissement de la vitesse de réaction (température et pression de vapeur du métal alcalin plus élevées) tandis que la mise en ordre reste relativement lente.

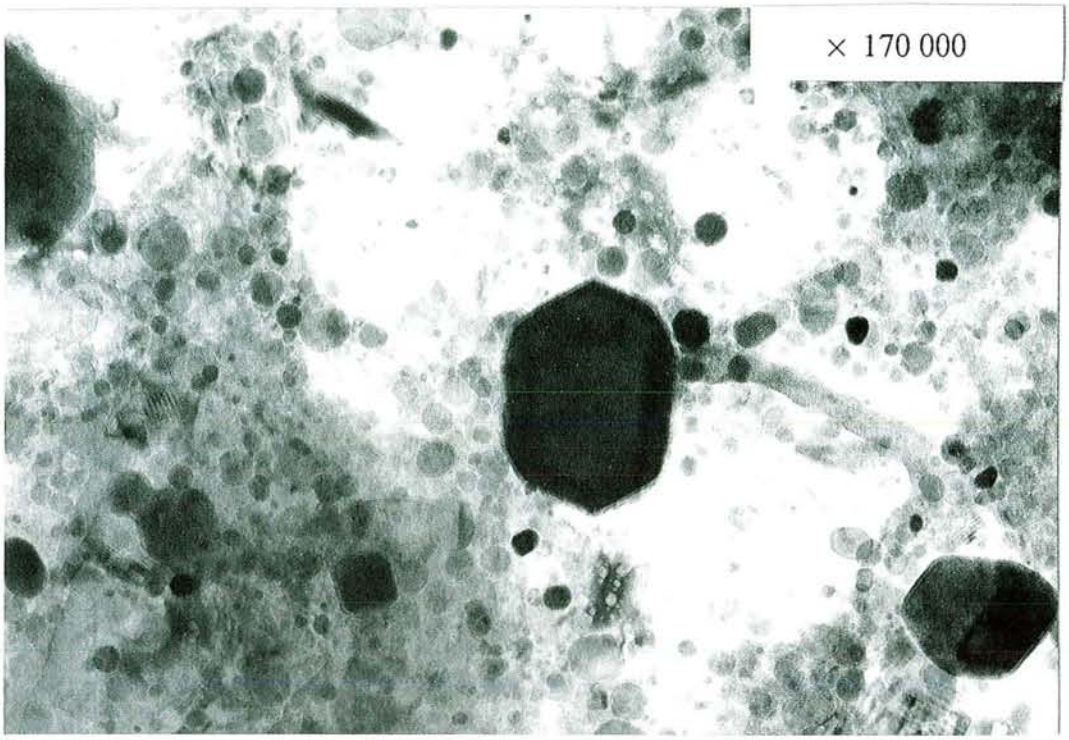
MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION



9 : G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C.



10 : G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C.



11 : G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 300°C.

12 : G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C puis chauffé à 720°C.

3.2.3. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 720°C.

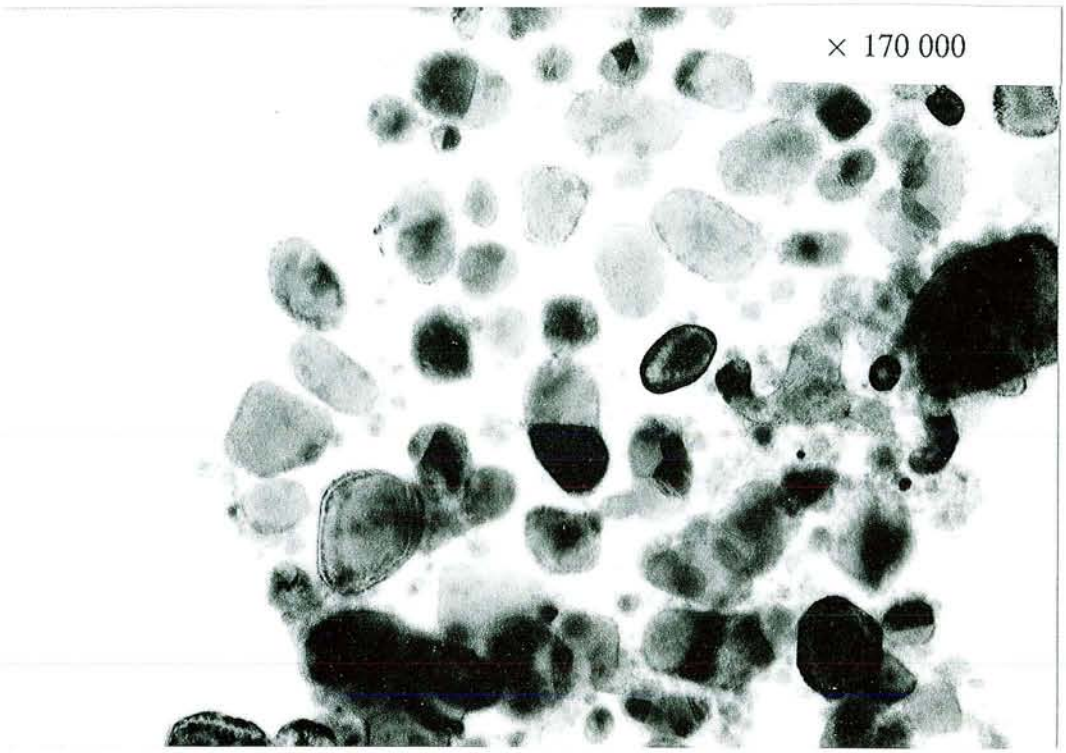
Le cliché 12 représente un bord de particule à un grandissement de 102 000. Celle-ci, visible dans l'angle supérieur droit, apparaît peu modifiée par le traitement. La taille des nodules contenus dans la particule n'a pas varié. Par contre, des nodules de dimensions beaucoup plus importantes se sont formés à sa périphérie.
A 720°C le chlorure de rubidium est tout juste liquide (sa température de fusion est de 718°C), ce qui augmente sa mobilité. En périphérie de particule, il peut se rassembler et cristalliser au refroidissement en nodules de grande taille: de l'ordre de plusieurs milliers d'Angströms (2000 à 6000 Å). Mais contrairement au cas des produits réduits par le césium et chauffés à 730°C, il ne se produit pas d'aussi importants rassemblements de matière.

3.3. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE POTASSIUM.

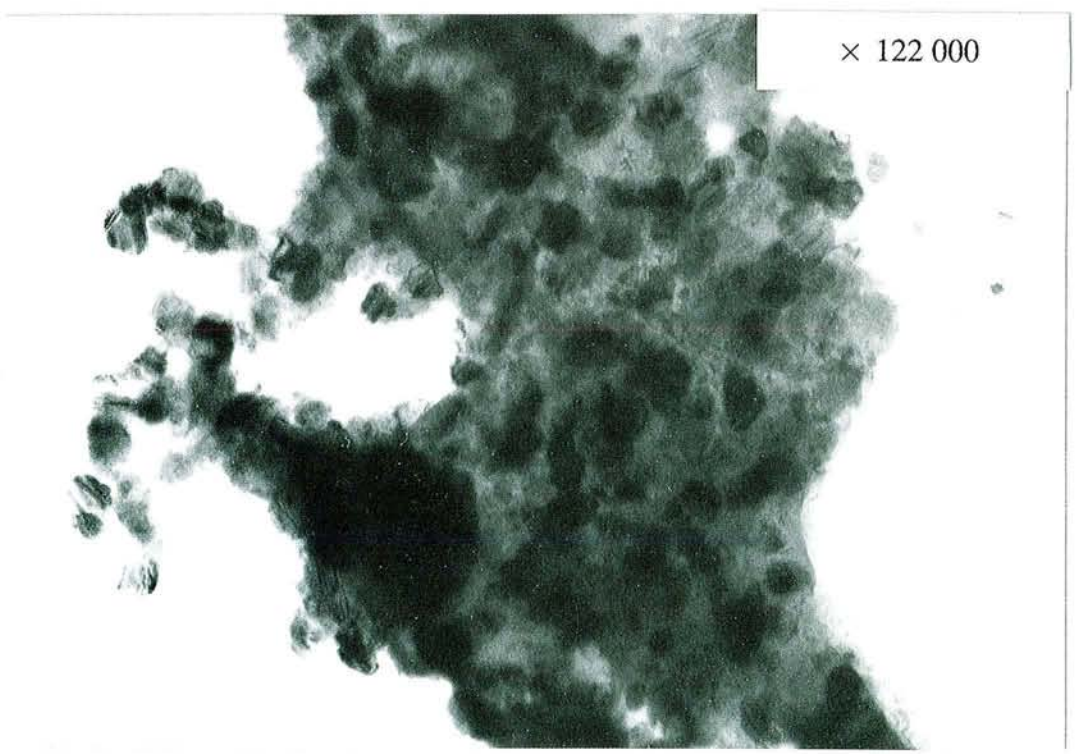
La réduction par le potassium à 300°C a déjà fait l'objet de plusieurs études, notamment celles de Béguin et al. (27, 28, 29, 80) et Mabchour (66), qui montrent l'existence d'un grand nombre de nodules tridimensionnels de fer α en inclusion entre les feuillets graphitiques. Par conséquent, seuls les produits graphite-chlorure ferrique réduits à 100°C seront décrits.

L'observation d'un certain nombre de particules issues de ce traitement permet d'indiquer que la majorité d'entre elles présentent des zones de contraste élevé qui se traduisent à plus fort grandissement par la présence de nodules cristallisés, comme le montre le cliché 13. Leur forme est plutôt arrondie et leur taille moyenne est de l'ordre de 400 Å.

Le chauffage à 700°C de ces produits ne provoque pas de rassemblement de matière comme cela a été observé dans les échantillons réduits par le césium. La formation de très gros nodules de chlorure ne se produit pas non plus, probablement du fait que la température de fusion du chlorure de potassium, de 770°C, n'est pas atteinte.



13 : G-$FeCl_3$ réduit par le potassium à 100°C.



14 : Agrégat extérieur aux particules graphitiques.

Remarques quant à la nature des nodules inclus

Dans le cas des trois métaux alcalins lourds, la réduction semble complète et la formule chimique des produits non lavés indique un rapport $\frac{MCl_x}{Fe}$ proche de 3.

Cependant les densités des chlorures alcalins diffèrent entre elles et sont nettement plus faibles que celle du fer:

	Fe	KCl	RbCl	CsCl
densités:	7,86	1,98	2,80	3,99

En tenant compte du rapport molaire $\frac{MCl_x}{Fe}$ de 3, le rapport massique varie beaucoup en fonction du métal alcalin:

$$\frac{KCl}{Fe} = 4 \qquad \frac{RbCl}{Fe} = 6,5 \qquad \frac{CsCl}{Fe} = 9$$

Etant donnée la densité élevée du fer, le volume représenté par chacun des chlorures est très important par rapport à celui du fer. Les rapports volumiques sont les suivants:

$$\frac{KCl}{Fe} = 4x\frac{7,86}{1,98} = 15,9 \qquad \frac{RbCl}{Fe} = 6,5x\frac{7,86}{2,80} = 18,2 \qquad \frac{CsCl}{Fe} = 9x\frac{7,86}{3,99} = 17,7.$$

Cependant, les rapports entre les dimensions apparentes des nodules d'halogénures alcalins et de fer sont proportionnels à la racine cubique de ces valeurs; ils se situent alors entre 2,5 et 2,65.

La préparation des grilles nécessite une dispersion brève dans l'éthanol qui diminue légèrement la quantité de chlorure alcalin mais ceci n'équivaut pas à un véritable lavage. Celui-ci entraînerait une perte en chlorure alcalin plus importante mais pourrait également perturber la morphologie des échantillons.

3.4. DOMAINES EXTÉRIEURS AUX PARTICULES.

Pour tous les échantillons, les préparations contiennent des agrégats bien distincts des particules graphitiques, comme celui visible sur le cliché 14.
Comme il sera détaillé dans les paragraphes 4 et 5 de ce chapitre, la microanalyse X couplée à la microscopie électronique à balayage en transmission, ainsi que la microdiffraction des électrons ont montré que ces agrégats étaient presque exclusivement constitués de fer α. Celui-ci provient de la réduction du chlorure ferrique situé à la surface et à la périphérie des particules de graphite. Il est arraché lors de la dispersion des particules par ultra-sons au moment de la préparation des grilles. N'étant pas soluble dans l'éthanol, il se retrouve sur la membrane carbonée après filtration. Ce fer n'étant pas protégé par la matrice graphitique et se présentant sous forme assez dispersée, est vraisemblablement sensible à l'oxydation.

3.5. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À HAUTE RÉSOLUTION.

La tension accélératrice de 200 kV est maintenue pour obtenir la meilleure résolution possible. Le grandissement maximal de l'appareil (650 000) permet d'obtenir une distance de résolution inférieure ou égale à certains paramètres des réseaux cristallins étudiés, en particulier à la distance interplanaire du graphite. Dans ce cas, un contraste lié à la structure se superpose au contraste lié au pouvoir diffusant des échantillons, cité précédemment lors de l'étude en mode image classique.

L'observation des échantillons par microscopie électronique à balayage et microscopie électronique à transmission montre que certaines particules présentent des bords plus ou moins repliés. En sélectionnant ces zones avec un diaphragme de petit diamètre et en se plaçant en mode diffraction, le diagramme correspondant au volume sélectionné, peut contenir les réflexions 00l du réseau graphitique. Lorsque ces dernières sont majoritaires et bien marquées, le faisceau incident est tangent aux plans 00l du graphite. Le mode image est à nouveau sélectionné et le grandissement de 650 000 peut alors permettre l'observation de franges sinusoïdales rectilignes, témoins de la périodicité des plans 00l.
La résolution unidimensionnelle des plans réticulaires 00l (d_i = 3,35 Å dans les zones où le graphite ne contient ni intercalat ni inclusion) fournit l'échelle des clichés.

Le cliché 15 enregistré dans les conditions qui viennent d'être décrites sur un échantillon de composé graphite-chlorure ferrique réduit par le césium à 100°C comporte trois parties principales:

- la zone inférieure gauche représente les franges sinusoïdales correspondant aux plans 00l du graphite. Ces plans contiennent différents défauts visibles sur le cliché.

- la zone supérieure droite correspond au dépôt de carbone amorphe et ne présente pas d'intérêt particulier.

- par contre, la zone intermédiaire qui représente le bord d'une particule mérite d'être observée en détail. En effet, entre les plans de graphite qui semblent plus perturbés qu'en profondeur, on observe dans la partie gauche une série de points alignés. Ceux-ci correspondent probablement à des rangées d'atomes, perpendiculaires au plan du cliché. Parallèlement aux plans 00l du graphite, la distance entre deux rangées vaut 4,90 Å. Cette zone s'étend sur environ 200 Å. Perpendiculairement, ces ponctuations se conservent sur quatre couches successives dont la quatrième se superpose à la première. Si l'on admet qu'un feuillet de graphène sépare chacune de ces quatre couches, la distance interplanaire serait de l'ordre de 5 Å; ce domaine pourrait correspondre à un composé d'insertion dont la séquence d'empilement serait du type ABCA.

La partie droite contient une zone plus sombre, présentant un "quadrillage" dont l'orientation semble différente de celle du domaine qui vient d'être décrit. Par conséquent, les distances sont difficiles à évaluer.

Le cliché 16 représente également un bord de particule appartenant à un échantillon de composé graphite-chlorure ferrique réduit à 300°C par le césium. Contrairement au précédent qui semblait contenir des zones de composés d'insertion, celui-ci possède un nodule en inclusion. Sa taille est de l'ordre de 300 Å parallèlement aux feuillets de graphène, et 60 Å dans la direction perpendiculaire, ce qui conduit à un rapport diamètre / épaisseur de l'ordre de 5. Cette anisotropie a déjà été observée par Mabchour (66) dans le cas des composés G-$FeCl_3$ réduits par le potassium à 300°C.

Si ce nodule est constitué de chlorure de césium, cette valeur peut être comparée avec celle obtenue par la diffraction des rayons X, par l'intermédiaire de la relation de Laue-Scherrer, qui conduisait à un rapport d'environ 2,5. Celui-ci est atténué par l'ensemble des cristallites tridimensionnelles présentes en inclusion, à la périphérie et à la surface des particules, qui ne sont pas orientées par rapport au graphite.

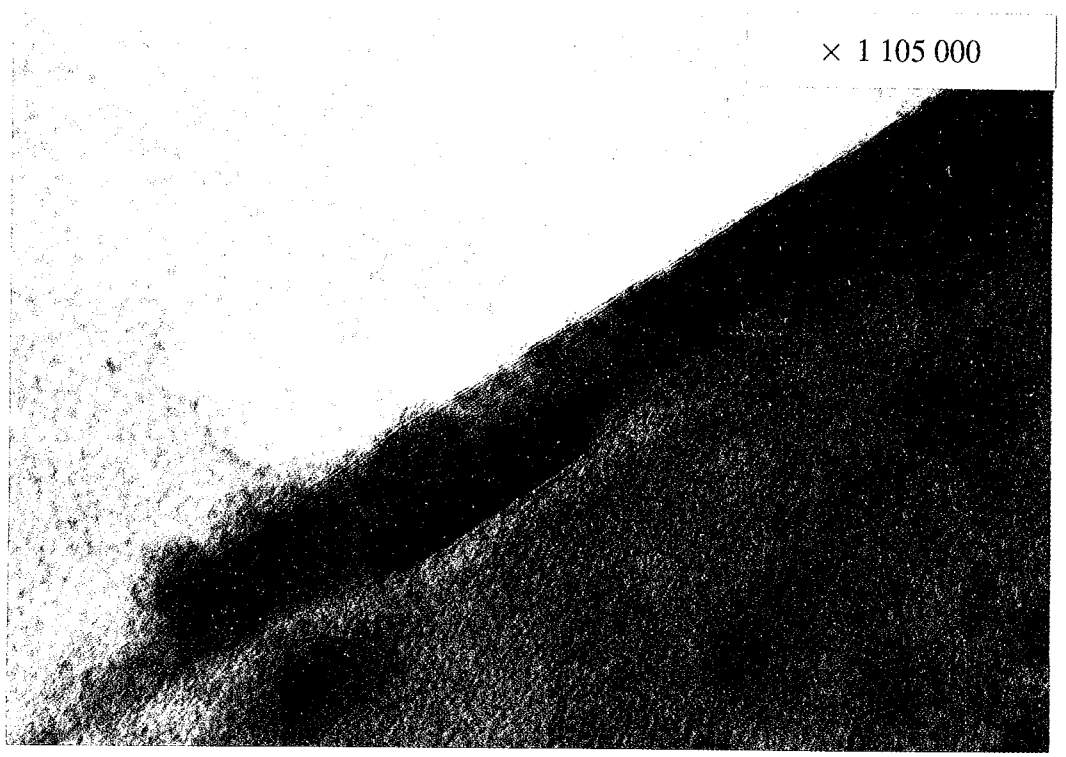
Cependant la nature du nodule reste incertaine. La composition chimique de domaines de cette taille ne peut être déterminée qu'à l'aide d'un microanalyseur couplé à un microscope électronique.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À HAUTE RÉSOLUTION

Cliché 15: G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C.
Bord d'une particule observé sur la tranche.

Cliché 16: G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 300°C.
Nodule en inclusion dans un bord de particule observé sur la tranche.

15



16

4. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A BALAYAGE EN TRANSMISSION.

Le microscope électronique à balayage en transmission (ou STEM: *Scanning Transmission Electron Microscope*) se révèle un outil très performant pour l'étude et la caractérisation à haute résolution spatiale d'échantillons solides tels que les nôtres. Les premiers essais ont été menés au Service de Microscopie Electronique Analytique et Quantitative de l'Université d'Orsay avec le Professeur C.Colliex.

La figure 41 résume les différentes techniques spectroscopiques couplées au STEM (108).

Le microscope possède une source à grande brillance fournie par un canon à effet de champ. Les électrons primaires de haute énergie qui en sont issus sont focalisés par une optique d'éclairement sur l'échantillon. Suivant le réglage du système d'éclairement, on obtient au niveau de l'échantillon, un faisceau convergent en un point choisi ou un faisceau parallèle selon une direction déterminée. Sur le faisceau transmis, une optique électronique comprenant un spectromètre de pertes d'énergie effectue une discrimination angulaire et énergétique au niveau d'un ou de plusieurs détecteurs (spectroscopie de pertes d'énergie des électrons ou EELS, *Electron Energy Loss Spectrometry*). Il est également possible d'enregistrer les signaux provenant d'autres détecteurs: électrons secondaires (analyse Auger), photons dans le visible (cathodoluminescence) ou dans le domaine X (analyse par dispersion d'énergie en émission X ou EDX, *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*).

L'information ponctuelle concernant un point de l'échantillon peut être transformée en une information bidimensionnelle par un processus d'acquisition séquentielle dans le temps à l'aide d'un système de balayage.

Le STEM est couplé à un ordinateur destiné à l'acquisition, au stockage et au traitement des données délivrées par les différents détecteurs.

L'observation de nos échantillons en microscopie électronique conventionnelle a suscité un certain nombre de questions, principalement au sujet de la composition chimique des domaines observés. Les premiers résultats obtenus grâce au STEM couplé au système de microanalyse locale fournissent d'importants éléments de réponse.

Les grilles préparées pour la microscopie électronique conventionnelle sont utilisées telles quelles et déposées sur une platine porte-échantillon en graphite. L'observation de la grille simultanément en fond clair et en fond noir avec un grandissement pouvant atteindre cinq millions permet de sélectionner des domaines très petits correspondant à de très faibles volumes d'analyses (de l'ordre du nanomètre cube).

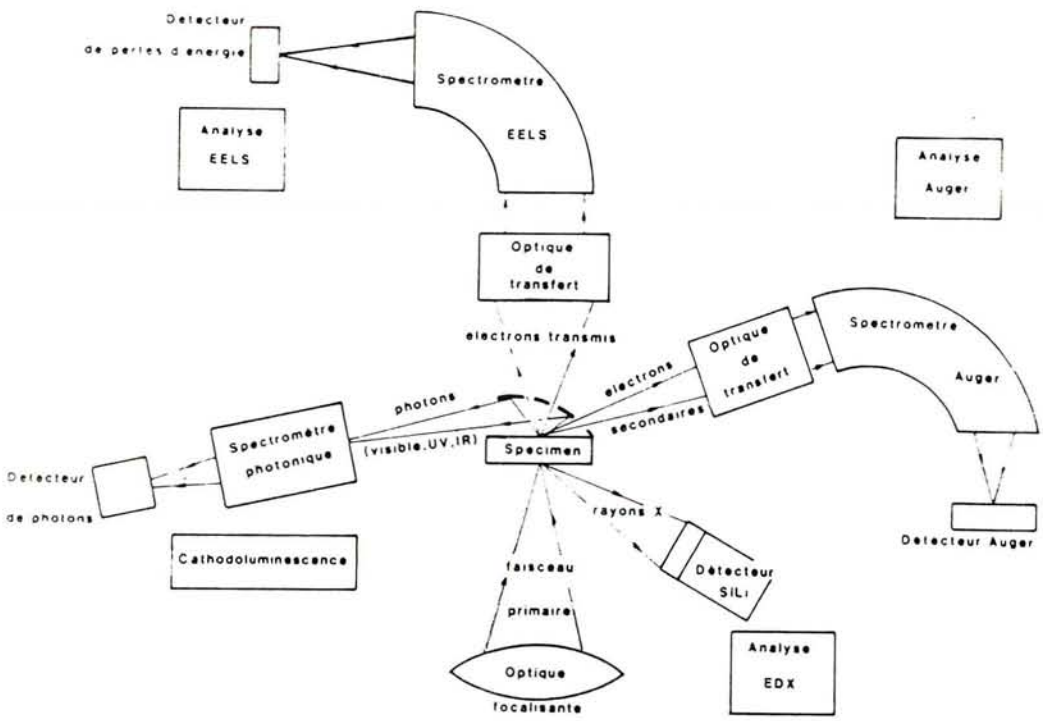


Figure 41 - Techniques spectroscopiques couplées au STEM.

Les résultats obtenus avec un *composé G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C* sont les suivants:

- l'analyse d'un petit nombre de particules a mis en évidence une certaine hétérogénéité de composition chimique. En effet, par rapport à la formule globale fournie par les analyses chimiques $C_{5,8}$ Fe $Cs_{3,7}$ $Cl_{2,9}$, l'analyse ponctuelle conduit à des rapports CsCl / Fe et Cs / Cl très variables. Certains domaines de particules ne contiennent pas de césium et un rapport Cl / Fe important, ce qui correspond à des zones non réduites. Leur proportion reste très faible (inférieure à 10%) puisque la spectroscopie Mössbauer n'indique jamais la présence de fer (III). D'autres domaines ne renferment que du fer et du césium. Certaines particules de petite taille ne contiennent que du césium.

- l'observation confirme que ces échantillons ne contiennent qu'un petit nombre de nodules inclus. Leur nature est aisément déterminée en limitant le volume d'analyse au nodule. Certains d'entre eux sont constitués exclusivement de fer, d'autres contiennent du fer et du césium, d'autres encore du chlorure de césium et un peu de fer. La forme des nodules ne peut être reliée à leur composition.

- l'analyse de domaines ne contenant aucun nodule qui constituent la majeure partie de l'échantillon a montré qu'ils contiennent du fer, du chlore et du césium dans des proportions compatibles avec la formule chimique globale. Le fer comme le chlorure de césium se trouveraient principalement sous forme de domaines peu épais mais assez étendus parallèlement aux feuillets de graphène.

- dans certains cas, le chlorure de césium "bout" sous le faisceau d'électrons mais ne peut s'échapper des particules et reste sur place. Ceci a pu être mis en évidence en suivant l'évolution du nombre de coups par seconde correspondant au chlore pendant une analyse de quelques minutes: celui-ci reste constant pendant le comptage.

- l'analyse a également permis de montrer que les agrégats situés en dehors des particules graphitiques (visibles sur le cliché 14) sont exclusivement constitués de fer. Celui-ci proviendrait du chlorure ferrique situé à la surface et en périphérie des particules, réduit par le métal alcalin puis arraché lors de la dispersion des particules pour la préparation des grilles. N'étant pas protégé par la matrice graphitique, il pourrait être soumis à une oxydation; la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons couplée au STEM a permis de le confirmer. Le fer est partiellement oxydé; les structures fines des pics attribués à l'oxygène laissent suggérer que l'oxyde formé serait Fe_2O_3.

Les études menées sur un *composé G-$FeCl_3$ réduit par le potassium à 100°C* ont conduit à des résultats qui corroborent les précédents:

- les analyses ponctuelles de différentes zones de particules distinctes indiquent la présence de fer, de potassium et de chlore en proportions variables.

- les nodules plus nombreux que dans l'échantillon précédent peuvent être constitués exclusivement de fer ou bien contenir fer, potassium et chlore. Certains nodules d'environ 500 Å contiennent ces trois éléments. Ici encore, la forme des nodules ne peut être reliée à leur composition chimique.

- les agrégats extérieurs aux particules graphitiques sont principalement constitués de fer. Ils se présentent souvent sous forme dendritique.

Quelques spectres EELS sur des clusters extérieurs aux particules ont permis de montrer l'influence de leur taille sur l'état d'oxydation. Les petits agrégats (< 200 Å) sont très oxydés, tandis que les clusters de taille plus importante (500 à 600 Å) sont moyennement oxydés, et ceux atteignant 800 à 1000 Å ne le sont quasiment pas.

5. MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS.

L'observation par microscopie électronique à transmission en mode image en fond clair permet de sélectionner les zones des échantillons qui vont être étudiées par microdiffraction électronique et de pouvoir ainsi faire le lien entre l'image et le diagramme de diffraction.

Sur les produits réduits à 100°C, 200°C et 300°C, différents types de zones ont été mis en évidence:

- domaine de particule contenant des nodules
- domaine de particule ne contenant pas de nodules
- agrégats à la périphérie ou à l'extérieur des particules.

Les produits réduits à 100°C puis recuits à 700°C présentent également ces zones, mais dans des proportions différentes.

La longueur d'onde des électrons est très petite par rapport aux paramètres cristallins. Le rayon de la sphère d'Ewald est donc très grand par rapport aux paramètres du réseau réciproque. Par conséquent, dans le domaine angulaire où les réflexions ont une intensité appréciable, la sphère d'Ewald peut être assimilée à son plan tangent. Le diagramme de diffraction est déterminé par l'intersection de l'espace réciproque de diffraction avec la sphère d'Ewald.

Les particules étant déposées à plat sur les grilles, le faisceau incident d'électrons est perpendiculaire aux plans 00l du graphite. Le diagramme reproduit donc un plan réciproque passant par l'origine, soit la strate équatoriale du réseau réciproque. On observera par conséquent les réflexions hk0 du graphite.
Dans la mesure du possible, des particules de graphite monocristallines seront choisies pour les études de microdiffraction à sélection par diaphragme.

Le diaphragme de sélection est placé dans le plan image de l'objectif: il limite une aire de sélection image, conjuguée d'une aire de sélection objet, par rapport à l'objectif de grandissement. Il permet donc de sélectionner le diagramme de diffraction d'une région déterminée de l'objet et par conséquent de faire le lien entre l'image et la diffraction.

L'ensemble des taches de diffraction hk0 fournies par le graphite monocristallin est utilisé comme étalon interne principal pour la détermination des distances réticulaires.

Si l'échantillon contient un composé d'insertion, le diagramme de diffraction renseigne sur l'organisation, la symétrie et l'orientation éventuelle de la couche intercalée par rapport aux directions principales du réseau graphitique. Les distances réticulaires

déterminées par rapport à l'étalon interne peuvent également donner accès aux paramètres de la maille plane de l'intercalat.

L'observation des échantillons par microscopie électronique en mode image a montré la présence dans certaines zones de particules tridimensionnelles en inclusion entre les feuillets graphitiques. Si le volume diffractant contient un nombre suffisant de cristallites, statistiquement désorientées, le diagramme de diffraction sera constitué d'une série d'anneaux circulaires concentriques se rapportant à l'ensemble des réflexions hkl de la phase considérée.
Les valeurs des distances réticulaires seront comparées à celles du fichier ASTM, valable pour la diffraction des électrons, mais sans tenir compte des intensités relatives indiquées qui peuvent être modifiées.

Si le volume irradié ne contient pas un grand nombre de cristallites présentant les orientations de Bragg correspondant aux anneaux hkl, ceux-ci seront discontinus.
D'autre part, une série d'anneaux correspondant à une même famille de réflexions et présentant des discontinuités régulières, peut renseigner sur l'orientation des cristallites par rapport au réseau graphitique.

La précision à attendre sur les mesures de distances réticulaires est de l'ordre de 10^{-2} en microdiffraction électronique.

Pour chacun des clichés décrits et présentés dans ce paragraphe, un tableau rapportant la liste des réflexions figure en Annexe II. De plus, les diagrammes les plus significatifs y sont reproduits avec les indexations.

5.1. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE CÉSIUM.

Les études précédentes ont montré que la réduction par le césium du chlorure ferrique inséré est quasi complète. L'analyse des clichés de diffraction concernera donc le graphite toujours présent, ainsi que les produits de la réaction, chlorure de césium et fer.

5.1.1. Réduction à 100°C.

Les échantillons sont constitués majoritairement par de grandes plages contenant très peu de nodules. Le cliché 17 correspond au diagramme de diffraction de l'une de ces plages.

Le graphite est aisé à repérer: il lui correspond un ensemble de taches de forte intensité, à symétrie hexagonale, qui confirme le caractère monocristallin des particules de graphite micronique plat formant la matrice.

Le chlorure de césium donne naissance à un système d'anneaux dont les rayons correspondent à toutes les distances réticulaires du réseau cubique centré de CsCl. Ces anneaux continus s'interprètent sans difficulté comme des réflexions hkl dues à de petites inclusions de chlorure formées de cristallites présentant toutes les orientations possibles. Mais certains anneaux portent douze ponctuations distantes de 30° les unes des autres. Il s'agit exclusivement des anneaux de la famille hk0. Par ailleurs, la microanalyse X a montré que du chlorure de césium est présent en quantité importante dans des domaines ne contenant aucun nodule tridimensionnel . On peut donc conclure que le chlorure de césium est présent entre les feuillets de graphène, non seulement sous forme d'inclusions tridimensionnelles, mais aussi sous forme de domaines de très faible épaisseur, dans lesquels les cristallites cubiques ont deux faces parallèles aux plans de graphène.
De plus, les douze renforcements observés sur les anneaux hk0 du chlorure de césium sont orientés par rapport aux taches du graphite: les renforcements des anneaux h00 de CsCl sont face aux taches 100 et 110 du graphite, tandis que ceux des anneaux 110 et 220 sont décalés d'un angle de 15° par rapport aux précédents. Sur un même anneau, deux renforcements sont séparés par un angle de 30°. Pour rendre compte de ces données, il faut admettre que les cristallites de chlorure de césium ont leurs faces 100 et 110 orientées par rapport aux directions principales des feuillets de graphène (3 vecteurs faisant entre eux des angles de 120° et séparant les 3 mailles losange qui forment la maille hexagonale, ou 6 droites faisant entre elles des angles de 60°).
Pour des raisons de symétrie, il existe 3 ensembles de domaines dans lesquels les mailles cubiques des cristallites ont leurs bases carrées parallèles aux plans de graphène, et deux faces parallèles à l'une des trois directions principales de ces plans (les deux autres faces leur étant évidemment perpendiculaires). Cette disposition des cristaux de chlorure de césium s'apparente à celle de l'intercalat dans divers composés d'insertion du graphite: le diagramme de diffraction hk0 comporte alors les réflexions de trois réseaux orientés par rapport aux directions $\vec{a}$ des feuillets de graphène, et tournés les uns par rapport aux

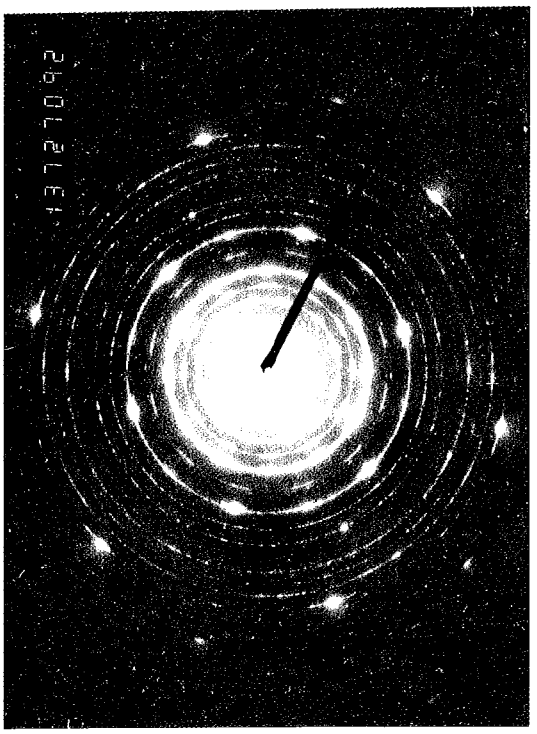
MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS

Cliché 17: G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C.

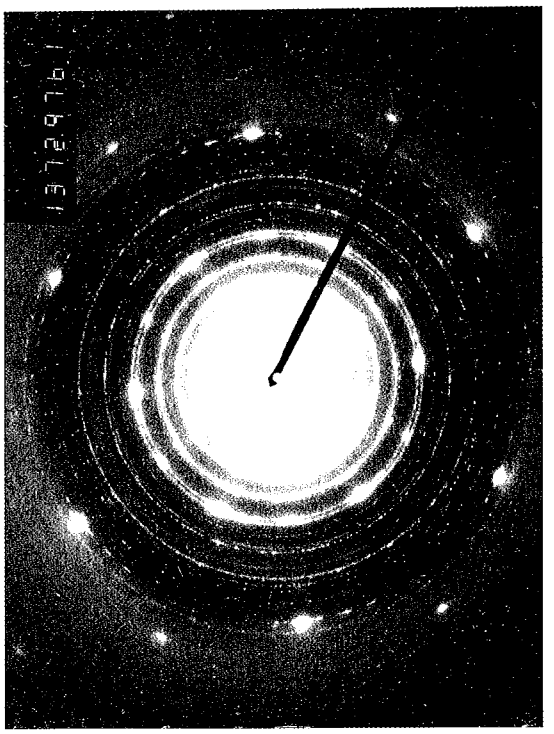
Cliché 18: G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C.

Cliché 19: G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C, chauffé sous le faisceau à 340°C.

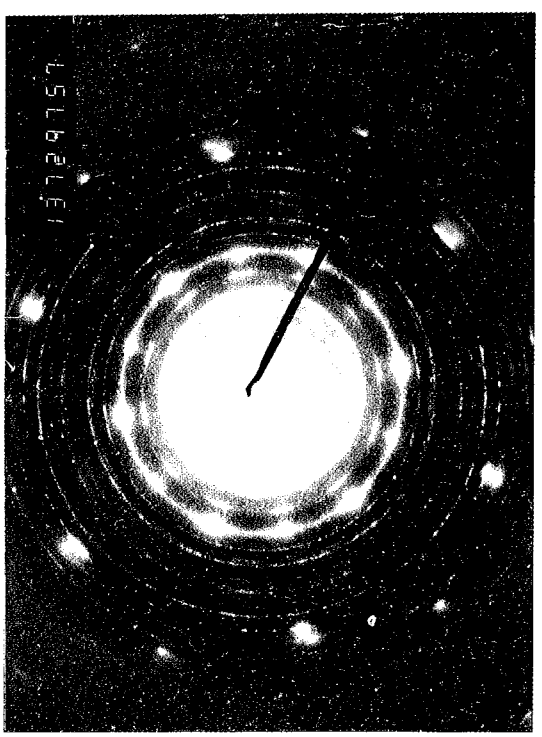
Cliché 20: G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C, chauffé sous le faisceau à 580°C.



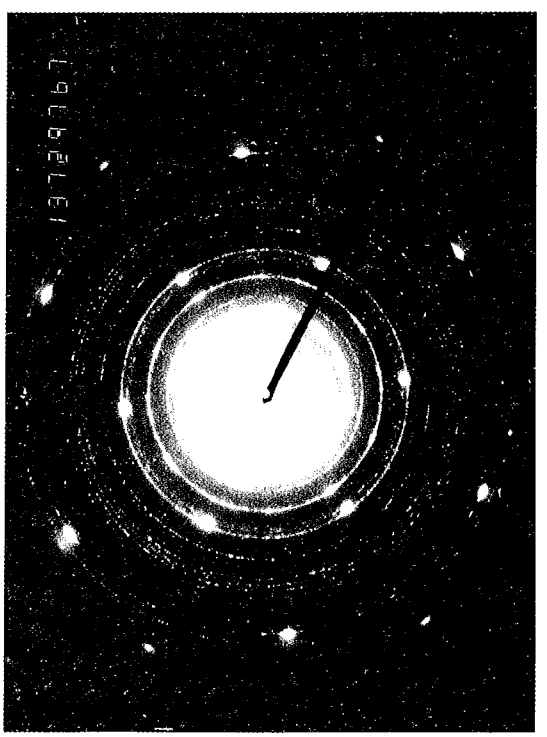
17



19



18



20

autres d'un angle de 120°. La figure 42 illustre cette disposition dans le cas d'une maille carrée.

C'est logiquement *au fer présent entre les feuillets* que seront attribués les anneaux et les taches qui n'appartiennent ni au graphite ni au chlorure de césium. En effet, la microanalyse X a montré que les plages ne contenant pas de nodules tridimensionnels en inclusion renferment systématiquement du fer, à côté d'une quantité notable de chlore et de césium. Rappelons aussi que les mesures magnétiques ont donné des valeurs d'aimantation plus faibles que celles qui correspondraient à la masse de fer contenue dans les échantillons, si elle était entièrement constituée de particules de fer α : ces données suggèrent que le fer est partiellement organisé sous une ou des formes différentes.

Le diagramme parfaitement reproductible d'un échantillon à l'autre, et, pour un même échantillon d'une particule à une autre, ne comporte pas de réflexions dues au fer α ou à d'autres formes connues de fer cristallisé (β, γ, δ). Il ne comporte pas non plus les réflexions des chlorures de fer II et III. Par contre, il révèle un système d'anneaux de faible intensité, auxquels se superposent douze arcs de cercle d'environ 10°, très intenses et orientés par rapport au système de taches du graphite. Les distances correspondantes s'indexent dans un système carré (bidimensionnel). La multiplicité de 12 s'explique, comme pour le chlorure de césium, par les différentes orientations équivalentes qu'offre la symétrie de la structure plane des feuillets de graphène.

Le premier anneau auquel se superposent les douze renforcements est indexé comme 10 du système carré, ce qui conduit à un paramètre de maille bidimensionnelle a = 3,48 Å. Les ponctuations de ce premier anneau sont décalées de 15° par rapport aux taches 100 ou 110 du système graphitique, et sont décalées entre elles sur un même anneau d'un angle de 30°.

Le second anneau est indexé comme 11 du système bidimensionnel et ses ponctuations à 15° ou 45° des précédentes se retrouvent face à celles du graphite. La maille carrée est tournée de 15° par rapport au réseau graphitique. La multiplicité 12 correspond à trois réseaux carrés bidimensionnels de même paramètre dont les axes $\vec{a}$ sont tournés de 120° entre eux.

La figure 42 représente les noeuds hk de trois réseaux carrés tournés de 120°. En accord avec cette figure, les taches de l'anneau 20 sont bien face à celles de l'anneau 10, tandis que sur l'anneau indexé 21, les ponctuations plus allongées présentent deux maximums d'intensité proches qui conduisent à une multiplicité de 24, attendue pour cette réflexion (12 et 21).

Compte tenu de ce qui a été dit plus haut, et du fait qu'à la température de réduction de 100°C la formation de carbures de fer est exclue, il paraît légitime *d'attribuer la maille*

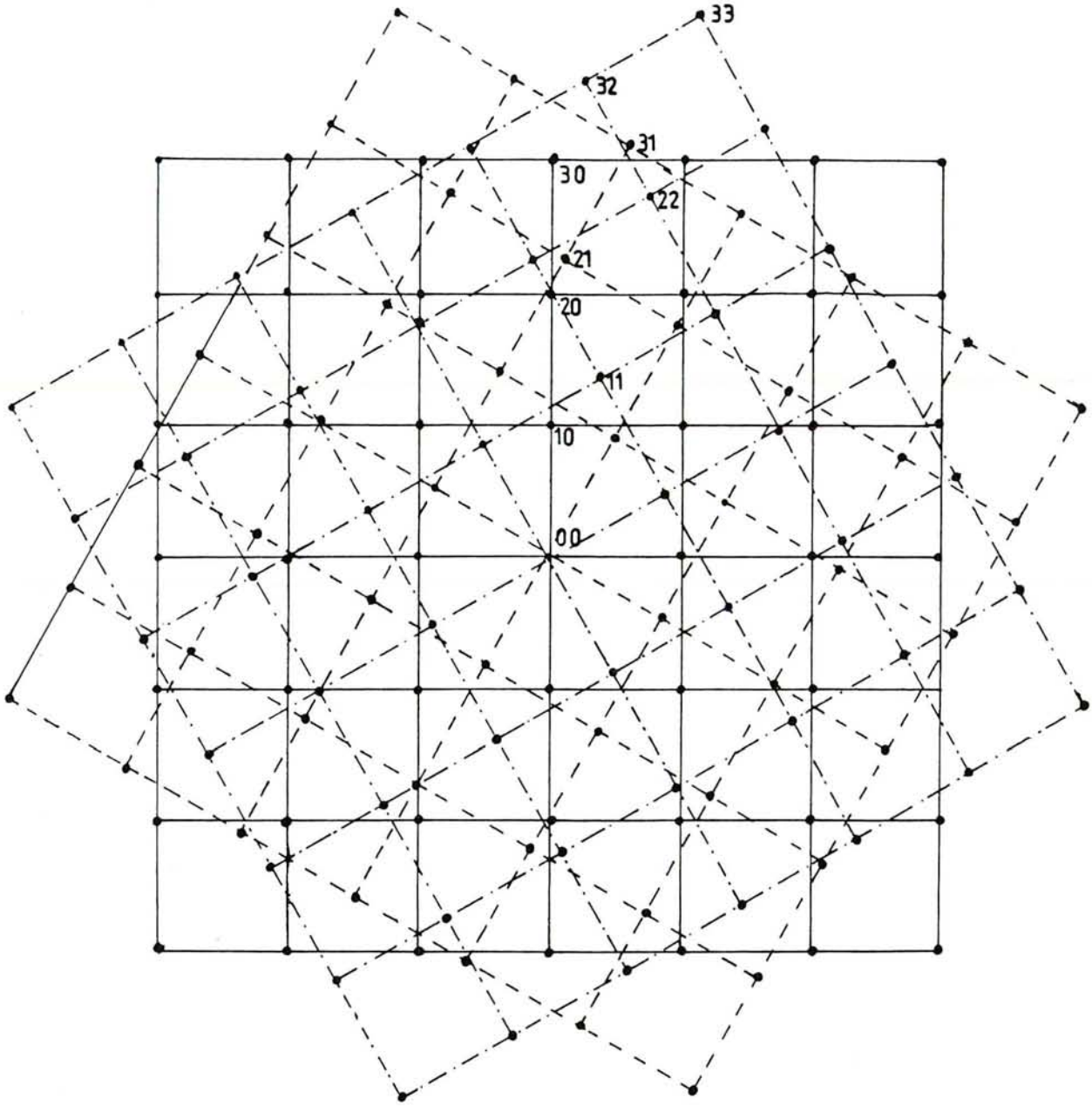


Figure 42 - Noeuds hk de trois réseaux carrés tournés de 120° l'un par rapport à l'autre.

carrée précédemment décrite, de paramètre 3,48 Å, à une phase bidimensionnelle de fer. Celle-ci sera notée *fer c1*.

Cette maille qui est la plus stable, n'est cependant pas la seule. En effet, lorsque cette maille est dessinée sur le réseau hexagonal d'un feuillet de graphène, en tenant compte des orientations révélées par la position des ponctuations, il apparaît que la diagonale du carré correspond au double de la maille du graphite:

$$3{,}48 \times \sqrt{2} = 4{,}921 \approx 2 \times 2{,}46.$$

Or, sur certains clichés, comme le n° 18, apparaît un anneau présentant douze renforcements et qui correspond à une distance réticulaire de 4,92 Å. Il pourrait donc appartenir à la phase carrée.

L'observation détaillée de l'orientation des ponctuations, en accord avec le modèle de la figure 42, conduirait à considérer *une maille carrée de paramètre a = 4,92 Å* (réflexion 10). Les réflexions suivantes qui s'indexent dans cette maille sont indiquées entre parenthèses dans le tableau de l'annexe II se rapportant au cliché 18. Etant donnée la faible intensité de la première réflexion (indexation 10), les réflexions supplémentaires, inhérentes à l'agrandissement de la maille, qui ne se superposent pas à celles de la maille carrée de plus petit paramètre (3,48 Å), sont difficilement visibles (21: 2,20 Å; 30: 1,64 Å; 32: 1,36 Å).

Par conséquent, dans certains domaines, la maille carrée de paramètre 3,48 Å, observée très systématiquement, présenterait des "défauts" qui se traduiraient par l'agrandissement de la maille suivant la diagonale du carré qui devient alors côté du carré de la maille de plus grand paramètre. Ces deux mailles sont donc tournées l'une par rapport à l'autre d'un angle de 45°.

La maille de paramètre 4,92 Å est commensurable avec le réseau graphitique selon une direction. La figure 43 représente, dans le réseau direct, les deux réseaux à maille carrée, superposés au réseau hexagonal d'un feuillet de graphène.

Comme l'indique l'orientation des ponctuations sur le cliché 18, la direction 10 de la maille carrée peut être considérée parallèle au plan 100 du graphite, en tenant compte de ce que la direction 01 est parallèle au plan 110 indexé dans une seconde maille du graphite tournée de 120° par rapport à la précédente.

La microscopie électronique à haute résolution (même chapitre, paragraphe 3.5.) a révélé, sur un bord de particule replié, des colonnes atomiques bien organisées distantes de 4,90 Å parallèlement aux feuillets de graphène. Etant donnée la préparation des échantillons, cette observation ne peut être réalisée qu'en périphérie des particules, dans des domaines très peu épais, vraisemblablement beaucoup plus perturbés que le coeur d'une particule. L'étendue de ces domaines ne dépasse pas 200 Å, sur quelques couches

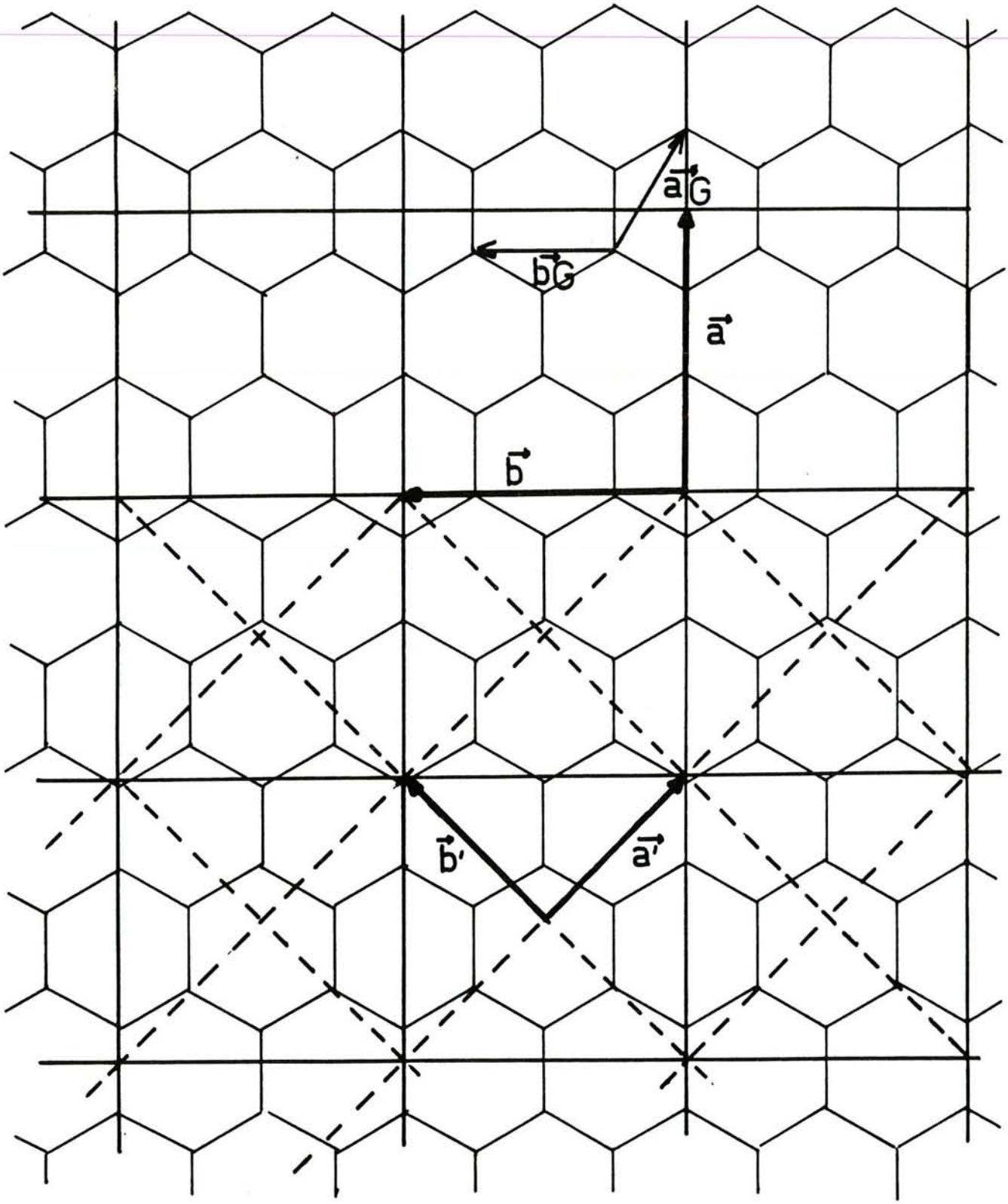


Figure 43 - Relations entre les mailles carrées de paramètres 3,48 Å et 4,92 Å, et le réseau hexagonal d'un feuillet de graphène.

d'épaisseur (une dizaine au maximum). Les clichés de microscopie électronique à haute résolution obtenus avec un faisceau d'électrons parallèle aux feuillets de graphène permettent de mesurer les distances entre plans de graphène ainsi que les distances entre colonnes atomiques contenues dans les espaces interfeuillets. Ces dernières, soit 4,90 Å, sont proches du paramètre de la maille carrée (4,92 Å), précédemment mise en évidence par microdiffraction.

La phase carrée de paramètre 4,92 Å est présente dans les échantillons en faible quantité par rapport à celle de paramètre 3,48 Å. Elle peut correspondre à cette dernière maille perturbée, et serait donc majoritairement présente au voisinage de la surface des particules et surtout en périphérie de celles-ci. Ceci expliquerait que seule la phase carrée de plus grand paramètre ait été observée par microscopie électronique à haute résolution, sur des bords repliés.

D'autre part, la microscopie électronique à haute résolution a permis d'évaluer la distance interplanaire de cette phase qui vaudrait environ 5 Å. Cette distance est faible car elle correspondrait pour le fer, compte tenu de l'épaisseur des feuillets de graphite de 3,35 Å, à un diamètre atomique de 5 - 3,35 = 1,65 Å, soit un rayon de 0,82 Å. Le fer métallique en coordinence 8 dans la structure cubique centrée a un rayon de 1,26 Å. Pour comparaison, le rayon de l'ion Fe^{2+} vaut 0,76 Å et celui de Fe^{3+} 0,64 Å.

Le rayon atomique de 0,82 Å déduit des distances obtenues par la microscopie électronique à haute résolution se situerait grossièrement entre celui du fer métallique et celui de l'ion Fe^{2+} dont il est plus proche.

La spectroscopie Mössbauer a permis d'envisager la configuration électronique du fer présent dans les phases paramagnétiques, qui pourrait être $3d^6\ 4s^{0,6}$. Ce transfert de charge du fer vers le graphite ne serait pas en désaccord avec le rayon atomique du fer qui a pu être évalué.

L'ambiguïté entre composé d'insertion graphite-fer et complexe graphite-fer, rencontrée à la lecture de la bibliographie, se retrouve également ici. Peut-on encore parler de composé d'insertion dans un cas où le transfert de charge serait aussi important avec un métal relativement peu électropositif; ou faudrait-il plutôt utiliser le terme "complexe" qui serait plus caractéristique de ce type d'interactions?

La différence d'électronégativité entre fer et graphite, de 0,7, exclut la formation d'une liaison ionique telle qu'elle existe dans les composés graphite-métaux alcalins de stade supérieur à un. Cependant, elle est tout de même en faveur d'un transfert de charge du fer vers le graphite tel qu'on le trouve dans les complexes du type métallocène.

Par ailleurs, l'observation par microscopie électronique à haute résolution a également montré la séquence d'empilement ABCA, souvent observée dans les composés d'intercalation.

La limite entre les deux familles - complexes et composés d'insertion - est particulièrement mal définie. Le critère de transfert de charge n'est vraisemblablement pas suffisant. Si le graphite joue le rôle de ligand aromatique π, les réseaux métalliques ne devraient-ils pas être commensurables avec celui du graphite? Les premiers résultats structuraux qui viennent d'être décrits seraient plutôt caractéristiques de composés d'intercalation.

Dans un nombre restreint de particules, peuvent coexister la phase carrée, notée fer c1, et, en faible quantité, du fer α. Le cliché 18 représente le diagramme de diffraction de ce type de particules.
Les anneaux correspondant aux plus grandes distances du fer α sont présents. Ce cliché ne permet pas d'indexer les réflexions dues aux petites distances réticulaires. Les anneaux, continus, constitués de points régulièrement répartis n'indiquent pas d'orientation préférentielle par rapport au réseau graphitique. Leur faible intensité reflète la faible proportion de fer α par rapport au fer bidimensionnel.

Évolution du diagramme de diffraction au cours d'un traitement thermique.

L'utilisation d'une platine chauffante a permis d'observer les modifications du diagramme de diffraction au cours du traitement thermique d'un échantillon, sous le faisceau, avec contrôle de la température. Les clichés 18, 19 et 20 correspondent au diagramme de diffraction d'une même zone à température ambiante, à 340°C et 580°C.
Le cliché 18 a déjà été décrit: il met en évidence, outre le graphite, du chlorure de césium majoritairement orienté par rapport aux feuillets graphitiques, un réseau carré attribué au fer bidimensionnel (fer c1) et très peu de fer α.

A 340°C (cliché 19), le diagramme de diffraction comprend les mêmes phases mais avec quelques modifications:

- les distances réticulaires du réseau graphitique n'ont pas varié. Par contre, les distances du chlorure de césium, du fer 2D, et du fer α ont augmenté. Les réseaux se dilatent lorsque la température augmente.

- les anneaux du chlorure de césium sont moins régulièrement ponctués qu'à température ambiante. Leurs orientations par rapport aux taches du système graphitique restent semblables mais moins bien définies.

- les anneaux correspondant à la phase bidimensionnelle de fer sont toujours présents, avec les mêmes ponctuations, quoiqu'un peu moins marquées. L'orientation vis à vis du réseau graphitique a tendance à devenir moins régulière.

- les réflexions dues au fer α sont plus intenses qu'à température ambiante.

A 580°C (cliché 20), le diagramme est nettement modifié, essentiellement en ce qui concerne le chlorure de césium. En effet ce chlorure alcalin cristallise dans le réseau cubique centré mais adopte au-delà de 445°C une structure cubique à faces centrées, type NaCl. Quelques réflexions hk0 du chlorure de césium de structure basse température sont encore présentes et peuvent s'indexer dans une maille de paramètre 4,35 Å. Le réseau est très dilaté par rapport à la température ambiante.

Quelques anneaux du chlorure alcalin de structure cubique à faces centrées se superposent à ceux de la phase bidimensionnelle de fer. Cependant celle-ci est bien encore présente car un des anneaux (indexation 20) est parfaitement distinct du réseau du chlorure. Les ponctuations de cet anneau, bien que moins marquées qu'à plus basse température, indiquent qu'une certaine orientation par rapport au réseau graphitique est conservée.

Quant au système du fer α, l'intensité des anneaux correspondants a peu varié. La phase de fer bidimensionnel est bien stable jusqu'à cette température de 580°C, et n'a que très peu tendance à se réarranger pour former la phase stable à l'état tridimensionnel. Il faut rappeler que les contraintes de l'espace interfeuillet du réseau graphitique peuvent modifier fortement les conditions de stabilité des phases par rapport l'état 3D libre.

La phase bidimensionnelle serait bien stabilisée par l'environnement des feuillets graphitiques et du chlorure alcalin.

Cependant les distances réticulaires ont augmenté par rapport à celles calculées à température ambiante. Le paramètre de la maille carrée de fer est passé de 3,48 Å à 3,55 Å. La dilatation vaut:

$$\frac{\Delta l}{l} = 2{,}011 \times 10^{-2}$$

et conduit à un coefficient de dilatation entre la température ambiante et 580°C de:

$$\frac{\frac{\Delta l}{l}}{\Delta T} = 36 \times 10^{-6}.$$

Tandis que le coefficient de dilatation du fer α vaut $20{,}4 \times 10^{-6}$ et celui du chlorure de césium 94×10^{-6}. Ceci suggère que les forces de liaison fer - fer dans la maille carrée sont plus faibles que dans le fer α comme prévu compte tenu des distances interatomiques.

Pour limiter les risques de pollution dans la colonne du microscope par évaporation et condensation de chlorures, les échantillons n'ont été chauffés "in-situ" que jusqu'à 580°C.

Par contre, certains produits ont été portés à 730°C puis étudiés par microscopie électronique (image et diffraction).

5.1.2. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 730°C.

Un échantillon de composé graphite-chlorure ferrique réduit par la vapeur de césium à 100°C est transféré sous atmosphère d'argon dans une ampoule de silice, qui est alors scellée sous vide. Le produit est porté à 730°C pendant plusieurs heures. La grille de microscopie est préparée de la manière habituelle indiquée précédemment. Le cliché 21 représente le diagramme de diffraction d'un échantillon soumis à ce traitement.

Bien que le *graphite* ne soit pas rigoureusement monocristallin, l'observation du cliché dans son ensemble permet de constater la perte quasi totale des orientations préférentielles, qu'il s'agisse du chlorure de césium ou du fer bidimensionnel.

La plupart des réflexions du *chlorure de césium* sont visibles. Les anneaux constitués de petits points ne présentent plus d'arcs de cercle de plus forte intensité. Le chlorure a subi sa transition structurale au cours du chauffage et, lors du refroidissement, assez rapide (une heure trente pour passer de 730°C à 20°C), n'a pas recristallisé en s'orientant par rapport au réseau graphitique. Par contre, la finesse des points confirme l'augmentation de la taille des nodules mise en évidence en mode image .

Le fer bidimensionnel se manifeste toujours, mais par des anneaux ponctués quasi continus. Cette phase a donc une bonne stabilité thermique.
Les anneaux correspondant *au fer* α sont discontinus et constitués de points d'intensité moyenne. La proportion de fer α est un peu plus importante que pour les échantillons non chauffés. Celui-ci pourrait constituer - à coté du chlorure de césium majoritaire - une fraction des nodules présents dans les domaines restreints contenant des inclusions mis en évidence lors de l'observation des particules à un grandissement de 100 000 (clichés 7 et 8). Le léger accroissement de la teneur en fer α explique également la faible augmentation d'aimantation de ces échantillons après chauffage.

5.1.3. Réduction à 100°C suivie d'un lavage par une solution concentrée et chaude d'acide chlorhydrique.

La vitesse d'attaque du fer par une solution d'acide chlorhydrique croît rapidement en fonction de la concentration en acide, ainsi qu'en fonction de la température. La solution utilisée constitue un réactif particulièrement agressif vis à vis du fer. Le cliché 22 correspond au diagramme de diffraction d'un échantillon soumis à ce traitement.
La comparaison avec le diagramme d'un échantillon préparé dans les mêmes conditions, mais non lavé par HCl (cliché 18) permet d'affirmer que ce traitement ne perturbe pas le

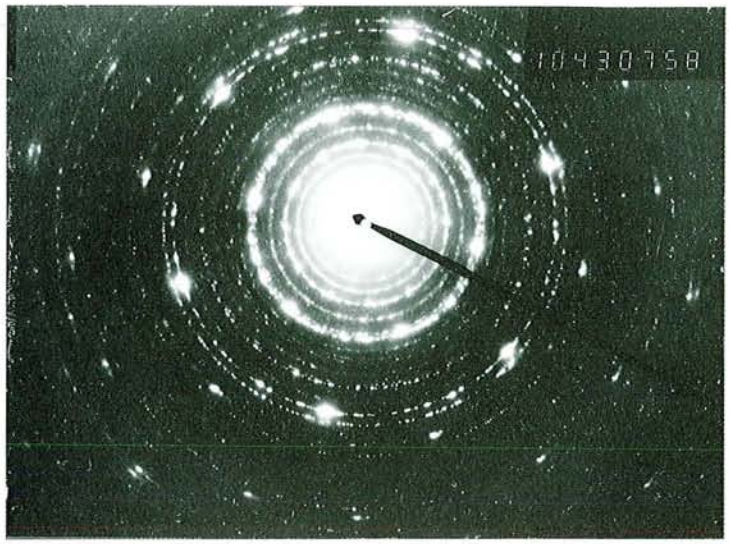
MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS

Cliché 21: G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C puis recuit à 730°C.

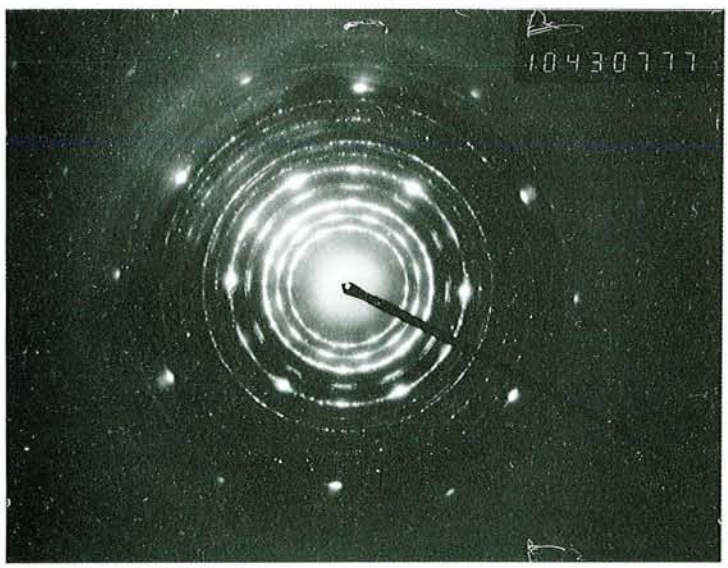
Cliché 22: G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C puis lavé par HCl.

Cliché 23: G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 300°C.

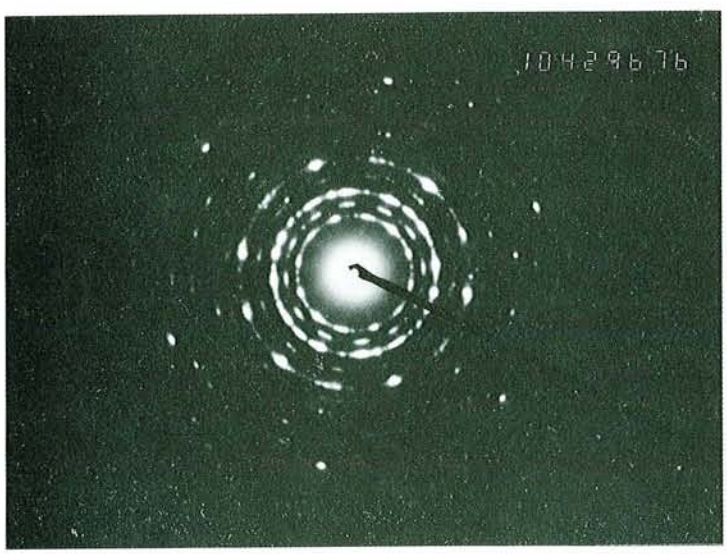
MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS



21



22



23

coeur des particules puisque ces diagrammes contiennent les mêmes informations. Ce lavage élimine bien entendu le fer présent à la surface et sur les bords des feuillets graphitiques, ainsi que le chlorure de césium situé en périphérie. Les analyses chimiques indiquent d'ailleurs une diminution non négligeable de la quantité de fer et de chlorure de césium. Mais l'espace interfeuillet est inaccessible en profondeur, ce qui est favorisé par la morphologie des particules (très étendues, avec un diamètre moyen de 10 µm).
Par conséquent, le chlorure de césium comme le fer bidimensionnel sont bien présents au coeur des particules, ce qui fournit au métal de transition une très bonne protection contre l'oxydation.

En résumé, le diagramme de diffraction d'un composé graphite-chlorure ferrique réduit par la vapeur de césium à 100°C est très reproductible. Il n'est que légèrement modifié par un recuit à 730°C et reste inchangé après un lavage par une solution concentrée et chaude d'acide chlorhydrique. Il contient le système à symétrie hexagonale du graphite monocristallin, les réflexions du chlorure de césium, fortement orienté par rapport au réseau graphitique, les réflexions du fer α généralement très peu intenses, et un réseau carré attribué à une phase bidimensionnelle de fer (fer c1). Ce nouvel arrangement du fer, très majoritaire par rapport à la forme α de cet élément dans le cas d'une réduction à 100°C, se retrouve-t-il pour d'autres températures de réduction?

5.1.4. Évolution des diagrammes de diffraction en fonction de la température de réduction.

La description de cette évolution restera obligatoirement très générale car elle est en fait liée à un problème de statistique. En effet, l'observation par microscopie électronique en mode image de différentes particules appartenant à un même échantillon met en évidence des inhomogénéités qui, dans certains cas, ne peuvent être négligées.
La proportion de particules contenant des nodules par rapport à celles n'en contenant pas ne peut être définie que grossièrement sans étude statistique sur un grand nombre de particules. D'autre part, l'identification des nodules par microanalyse X n'a été réalisée

que sur un échantillon et a montré que la forme arrondie ou géométrique des nodules ne peut être retenue comme critère de différenciation entre le chlorure de césium et le fer α.
Dans le cas de la réduction par le césium, la température de 100°C conduit aux produits les plus homogènes et les diagrammes de diffraction sont très reproductibles.

Pour une *réduction à 50°C*, l'organisation de la phase bidimensionnelle de fer, comme celle du chlorure de césium est généralement moins bonne qu'à 100°C. Sur certains clichés, des anneaux pourraient correspondre à des traces de composé d'insertion graphite-chlorure ferrique, la réduction ne serait pas toujours complète au coeur de chaque particule.

A partir de 100°C, aucun diagramme de diffraction enregistré n'a révélé la présence de chlorure ferrique ce qui confirme la réduction complète, déjà mise en évidence par spectroscopie Mössbauer et diffraction des rayons X.
Les diagrammes de diffraction obtenus à l'issue d'une réduction à 100°C correspondent aux produits les mieux organisés. Ils mettent en évidence, la plupart du temps, l'orientation du chlorure de césium ainsi que celle du fer bidimensionnel par rapport au réseau graphitique.

Lorsque *la réduction est menée à 200°C*, aucune modification significative des diagrammes de diffraction n'est observée. Par contre, lorsque la température de réduction est portée *à 300°C*, les clichés évoluent plus nettement. Les particules contenant des nodules sont en nombre croissant par rapport à celles qui en contiennent peu ou pas.
Le cliché 23 correspond au diagramme de diffraction d'un échantillon réduit à 300°C par la vapeur de césium, le tableau associé contient les indexations des différentes phases. Le volume diffractant contient très peu de nodules, majoritairement du chlorure de césium puisque les réflexions du fer α n'apparaissent pas.
Le *graphite* est monocristallin.
Les anneaux du *chlorure de césium* sont moins fins que dans le cas des réductions à plus basse température. Les ponctuations des anneaux hk0, quoique moins régulières, sont très marquées et indiquent que l'orientation du chlorure alcalin reste importante et tout à fait comparable à celle observée après réduction à 100°C. Les anneaux hkl témoignent du chlorure tridimensionnel non orienté spécifiquement par rapport au graphite.
Le réseau carré attribué au *fer bidimensionnel c1* est présent. Son orientation par rapport aux directions $\vec{a}$ et $\vec{b}$ du graphite est bien marquée: la maille est tournée de 15° par rapport à celle du graphite. Le paramètre de 3,48 Å est conservé. Par contre, les anneaux supplémentaires dont le premier, correspondant à une distance réticulaire de 4,92 Å et permettant l'indexation de la série de réflexions dans un système carré de paramètre 4,92 Å, n'ont pas été observés.

En conclusion, l'influence de la température de réduction sur les diagrammes de diffraction reste limitée. Ce paramètre n'influe pas fondamentalement sur l'organisation structurale des produits. Aucune phase nouvelle n'apparaît lorsque cette température augmente. Les phases majoritaires sont maintenues dans des proportions peu différentes et avec une organisation voisine de celles observées après réduction à 100°C.

5.2. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE RUBIDIUM.

5.2.1. Réduction à 100°C.

L'observation des particules a montré que la majeure partie d'entre elles contient des nodules de tailles très variées. Ils sont constitués de chlorure de rubidium ou de fer, ou éventuellement des deux.

Le cliché 24 représente le diagramme de diffraction d'un domaine contenant des nodules, le tableau associé rassemble les indexations correspondantes.

Au graphite correspond un système de taches à symétrie hexagonale qui permet de l'identifier sans ambiguïté: il est parfaitement monocristallin.

Le chlorure de rubidium manifeste sa présence par une série d'anneaux douze fois ponctués, dont les deux premiers, à savoir les 200 et 220 sont les plus intenses. Les ponctuations de l'anneau 220 sont face aux taches 100 et 110 du graphite, celles de l'anneau 200 sont décalées de 15° par rapport aux réflexions du réseau graphitique. Les deux autres réflexions bien visibles sont des hk0. Seule une réflexion hkl (422) apparaît très faiblement. Ceci indique que la majorité du chlorure de rubidium est orientée par rapport au réseau graphitique. On a affaire, comme pour le chlorure de césium à trois ensembles de domaines: dans chacun d'eux les mailles cubiques de RbCl ont deux faces parallèles aux feuillets de graphène. D'un domaine à l'autre, les bases carrées des mailles sont tournées d'un angle de 120°. Mais là où les bases carrées des mailles de CsCl ont dans chaque domaine, deux côtés parallèles aux directions principales des feuillets carbonés, dans le cas de RbCl, il y a décalage de 15°.

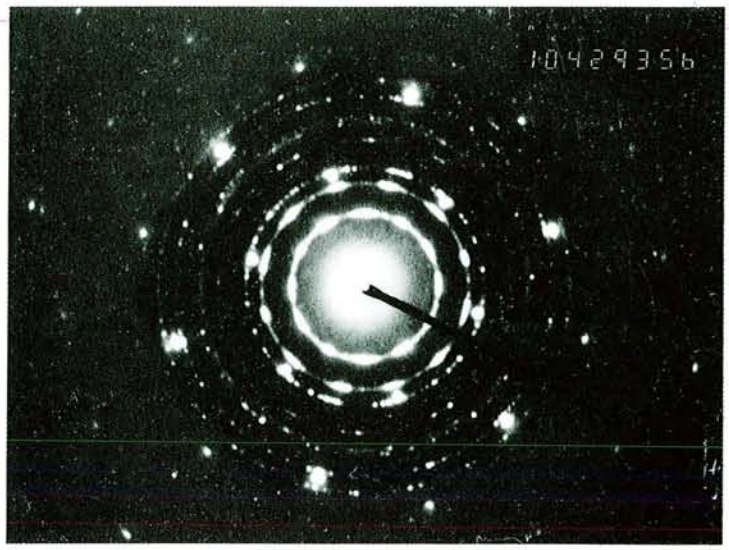
La *présence du fer* α se manifeste par une série d'anneaux presque continus, quoique légèrement ponctués: le volume diffractant contient des cristaux ayant la plupart des orientations possibles. Le fer α ne s'oriente donc pas par rapport aux feuillets de graphène.

MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS

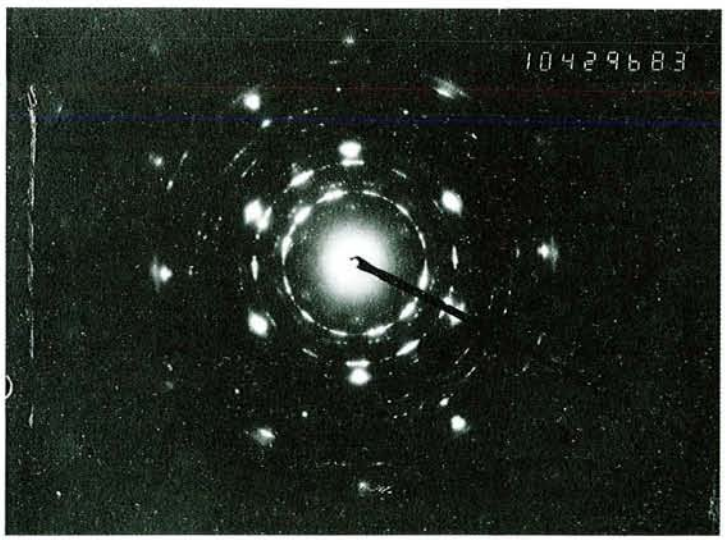
Cliché 24: G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C.

Cliché 25: G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C.

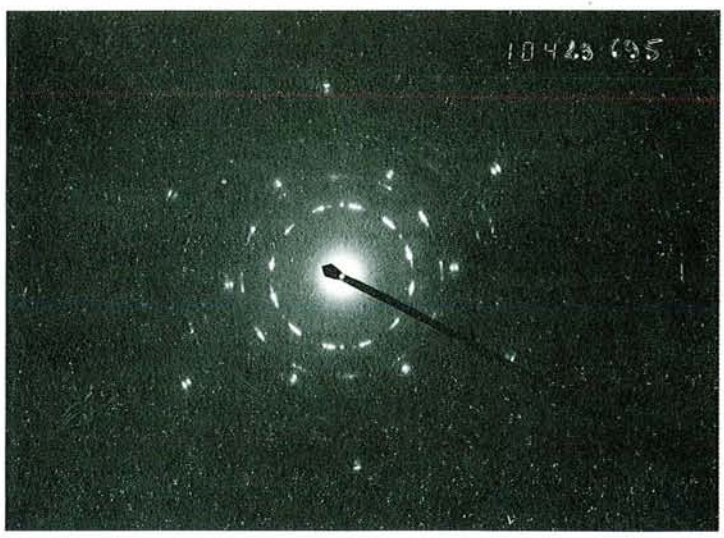
Cliché 26: G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C.



24



25



26

D'autres variétés de fer vont apparaître sur des clichés correspondant à des zones différentes des échantillons. Lorsque le volume diffractant contient moins de nodules tridimensionnels, le diagramme de diffraction présente une, voire deux phases supplémentaires. Les clichés 25 et 26 en sont des exemples.

Cliché 25

Le *graphite* est monocristallin. Le *chlorure de rubidium* est fortement orienté par rapport au réseau graphitique, de la même manière que dans le diagramme précédent (douze ponctuations de l'anneau 220 face aux taches 100 et 110 du graphite).
Les anneaux du système du *fer* α sont peu intenses.

En plus de ces trois phases apparaissent trois anneaux présentant chacun douze renforcements témoins d'une orientation préférentielle par rapport au réseau graphitique. Ces réflexions peuvent s'indexer dans une maille carrée de paramètre 4,10 Å. Les ponctuations du premier anneau, 10, sont face aux taches 100 et 110 du graphite. La multiplicité de 12 est à nouveau interprétée par trois mailles carrées tournées de 120° qui s'orientent selon les trois directions équivalentes des feuillets de graphène. Lorsque les droites 10 sont parallèles aux plans 100 indexés dans une première maille du graphite, les droites 01 sont parallèles aux plans 110 du graphite indexés dans une maille tournée de 120° par rapport à la précédente. L'intensité des anneaux du *fer* α a diminué au profit de celle de cette phase carrée.
Cette dernière est attribuée, comme dans le cas de la réduction par le césium, à une *phase bidimensionnelle de fer*, notée *fer c2*.

Vient s'ajouter à ce cliché, un système de ponctuations à symétrie hexagonale plus visible sur le cliché 26 et dont l'interprétation sera proposée au cours de la discussion concernant ce cliché.

Cliché 26

Comme dans les deux diagrammes de diffraction qui viennent d'être étudiés, celui-ci, correspondant au cliché 26, comporte les taches hk0 du *graphite* monocristallin, et une partie seulement des anneaux du *chlorure de rubidium*. Sont exclusivement visibles sur ce cliché des réflexions hk0 de RbCl, ce qui indique une très bonne orientation de deux faces des cubes élémentaires qui sont parallèles aux plans 00l du graphite. L'orientation par rapport aux axes des feuillets reste la même.

Les anneaux du *fer* α ont entièrement disparu. La phase bidimensionnelle *fer c2* est encore visible, mais l'intensité des anneaux correspondants a très fortement diminué.
Ces deux réseaux de fer ont quasiment disparu au profit du système de taches de multiplicité 6 déjà observé, moins nettement, dans le cliché 25. Ces taches sont très

proches de celles du graphite, mais situées sur un cercle de plus petit diamètre; les distances réticulaires correspondantes sont donc légèrement plus grandes que celles du graphite. En tenant compte également de leurs orientations relatives, ces ponctuations peuvent s'indexer dans un système hexagonal de paramètre 2,52 Å, dont seules les réflexions hk0 seraient présentes, peut-être un réseau bidimensionnel.

Deux types de structure reposent sur l'empilement compact: la structure cubique à faces centrées et la structure hexagonale compacte. Elles diffèrent par la séquence d'empilement des plans: ABC dans le premier cas, AB dans le second. Le plan 111 du réseau cubique à faces centrées est le plan de plus grande densité, à comparer avec les plans 00l du réseau hexagonal compact.

Lorsque le fer s'organise dans un empilement compact, il cristallise dans le système cubique à faces centrées. La remarque précédente nous autorise à calculer le paramètre de la maille du fer si celui-ci cristallisait dans le système hexagonal compact. Le paramètre de la maille du fer γ (structure cubique à faces centrées) vaut 3,63 Å; le paramètre de la maille du système hexagonal compact lui correspondant serait 2,56 Å.

Le paramètre de la phase hexagonale déduit du cliché 26 vaut 2,52 Å. Outre le rapprochement de ces deux valeurs, le fait que cette phase hexagonale ait tendance à apparaître lorsque les anneaux attribués au fer α et à la phase bidimensionnelle de fer c2 s'affaiblissent ou même disparaissent, incite à l'attribuer à du *fer bidimensionnel* dans un réseau hexagonal simple, orienté par rapport au réseau graphitique.

Deux explications pourraient être avancées quant à l'écart entre le paramètre calculé à partir de la structure cubique à faces centrées et celui déterminé expérimentalement à la lecture des diagrammes de diffraction:

- la structure cubique à faces centrées du fer n'apparaît qu'à une température élevée, à laquelle les réseaux sont dilatés; les distances fer - fer mesurées dans ces conditions sont plus grandes qu'elles ne le seraient à température ambiante.

- dans la structure cubique à faces centrées ou hexagonale compacte, le fer se trouve en coordinence 12. Or le diamètre atomique diminue quand la coordinence diminue. Puisque seules les réflexions hk0 sont visibles, soit le système est parfaitement orienté par rapport au réseau graphitique (plans 00l du graphite et de la phase hexagonale parallèles entre eux), soit l'ordre n'est que bidimensionnel.

Dans cette deuxième hypothèse, la coordinence du fer n'est plus que de six, par conséquent les liaisons fer - fer peuvent se raccourcir légèrement et le paramètre diminuer proportionnellement.

Il est d'ailleurs intéressant de noter que du fer hexagonal a déjà été mis en évidence, à l'issue de méthodes de préparation très différentes: la croissance par jet moléculaire de fer

en épitaxie sur une face (0001) de ruthénium conduit à un paramètre de 2,63 Å, dans un empilement hexagonal compact (107).

La phase hexagonale de paramètre 2,52 Å, attribuée à du fer bidimensionnel, sera notée *fer h1*.

5.2.2. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 720°C.

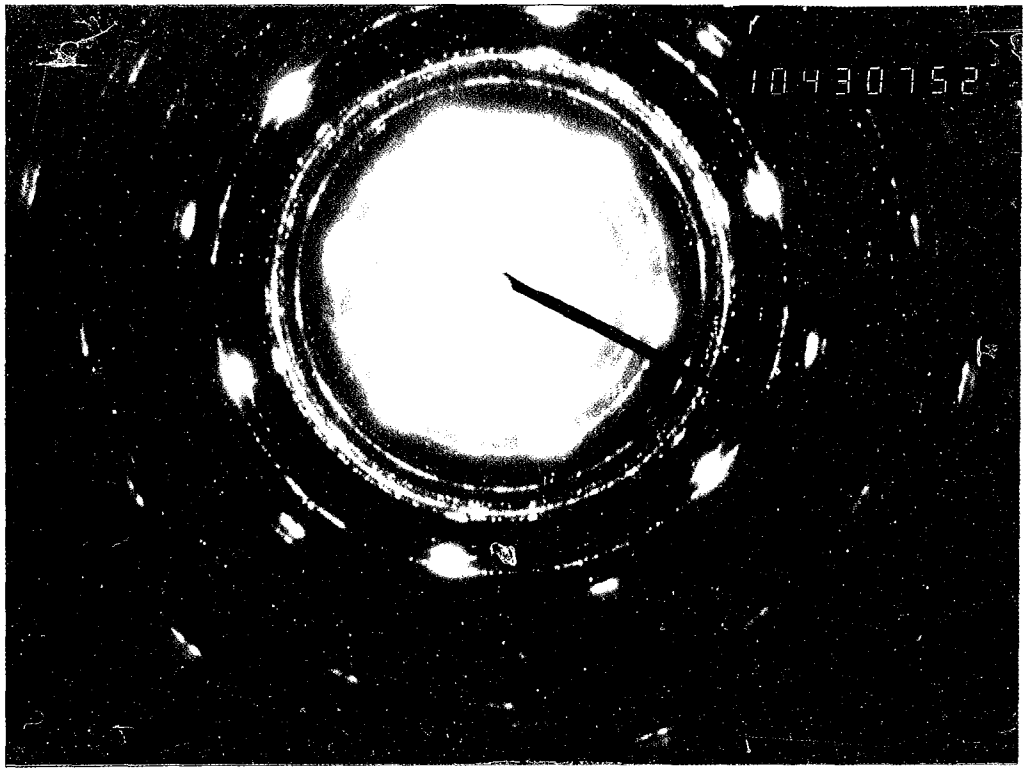
Le cliché 27 correspond à un échantillon de composé graphite-chlorure ferrique réduit par le rubidium à 100°C, transféré sous argon, puis recuit sous vide primaire à 720°C.

Le caractère quasi monocristallin du *graphite* permet d'apprécier les orientations par rapport au réseau graphitique, encore présentes dans certaines phases.

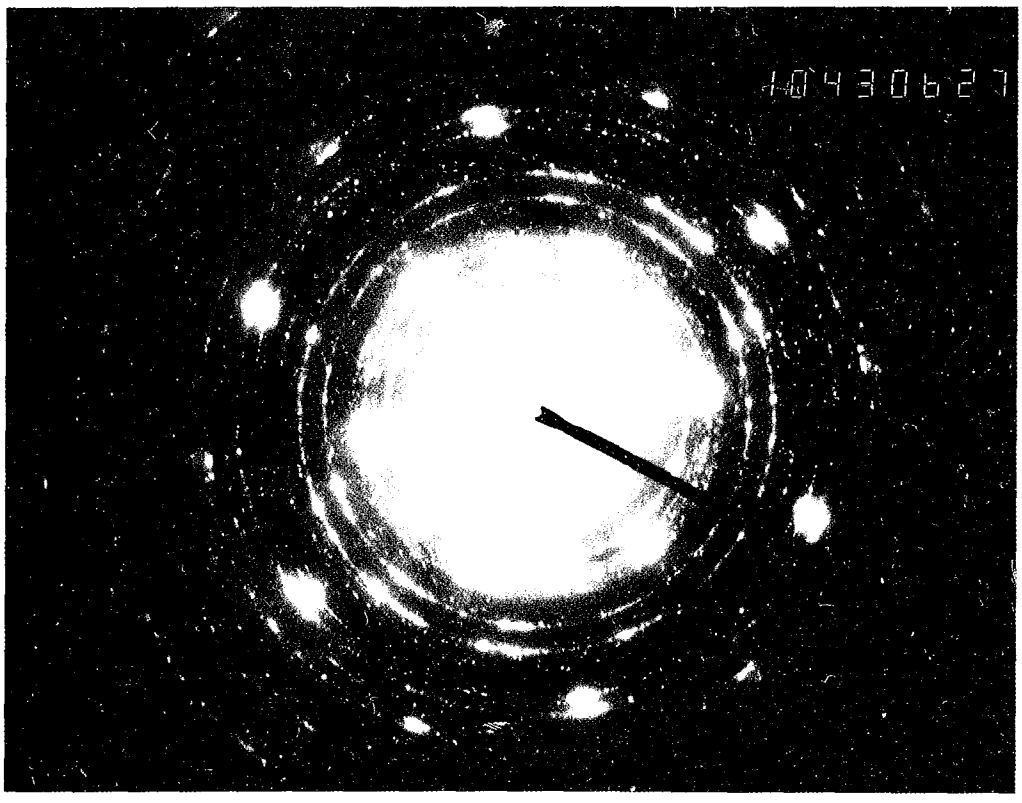
En ce qui concerne le *chlorure de rubidium*, les anneaux correspondant aux plans hk0 sont très intenses, et présentent encore douze "renforcements" dont l'orientation est identique à celle observée dans les échantillons non chauffés. Une seule réflexion hkl, très peu intense, peut être aperçue. Par conséquent le parallélisme entre faces des cubes élémentaires du chlorure de rubidium et plans 00l du graphite est bien maintenu et l'organisation par rapport aux axes de ces plans, bien que moins affirmée, est encore visible.

Les anneaux du système du *fer* α, constitués de petits points fins sont assez intenses, mettant ainsi en évidence une quantité de fer α non négligeable, sous forme de nodules cristallisés présentant un grand nombre d'orientations. L'apparition de fer α confirme les hypothèses avancées à partir des courbes thermomagnétiques qui mettaient en évidence un gain d'aimantation important à l'issue d'un cycle chauffage-refroidissement. Une partie du fer des phases c2 et h1 évolue vers le fer α.

Mises à part les trois phases qui viennent d'être citées (graphite, chlorure de rubidium, fer α), trois anneaux correspondent à des distances de la première phase de fer à maille carrée observée dans le cas d'une réduction par la vapeur de césium (fer c1), et qui seule semble stable jusqu'à cette température. La phase carrée fer c2, vraisemblablement présente dans de faibles proportions, et la phase hexagonale fer h1 n'évolueraient-elles, au cours du chauffage, pas uniquement vers le fer α, mais également vers la structure du réseau carré de paramètre 3,48 Å? L'observation des clichés des composés graphite-chlorure ferrique réduits par le potassium, puis chauffés à 700°C confirmera cette hypothèse.



27 : G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C puis chauffé à 720°C.



28 : G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 300°C.

5.2.3. Réduction à 300°C.

L'observation par microscopie électronique à transmission en mode image ne montre pas de différences notables entre les échantillons réduits par le rubidium à 100°C, 200°C ou 300°C, si ce n'est, parfois, une augmentation de la taille des nodules. Par contre, les diagrammes de diffraction de composés réduits à 300°C, dont le cliché 28 est un exemple, sont moins bien définis.

Les anneaux du *chlorure de rubidium,* très intenses, présentant douze renforcements, sont facilement repérables. Seules les réflexions hk0 sont visibles. Leur organisation n'est pas modifiée par rapport aux clichés précédents.

Le diagramme contient le système d'anneaux du *fer* α moyennement intenses.

Six ponctuations situées sur un cercle de diamètre légèrement supérieur à celui de la réflexion 110 du graphite, très proches de l'anneau 211 du fer α s'indexent difficilement car elles ne semblent pouvoir s'intégrer à aucune famille de plans.

Trois anneaux de faible intensité semblent correspondre à la phase carrée de paramètre 4,10 Å, attribuée à du fer bidimensionnel appelé *fer c2*.

Quant aux anneaux discontinus et finement ponctués qui apparaissent pour la première fois sur différents clichés relatifs à des composés graphite-chlorure ferrique réduits par le rubidium à 300°C, ils pourraient être attribués à un carbure de fer. Ce dernier, appelé ε-Fe_2C, cristallise dans un système hexagonal de paramètre 2,754 Å, et se décompose au-delà de 300°C en χ- Fe_2C (système monoclinique), puis rapidement à 550°C en cémentite Fe_3C et carbone libre.

En résumé, le diagramme de diffraction d'un composé graphite-chlorure ferrique réduit par le rubidium à 100°C est parfaitement reproductible en ce qui concerne le graphite et le chlorure de rubidium. Ce dernier se trouve fortement orienté par rapport au réseau graphitique: deux faces des cubes élémentaires sont parallèles aux feuillets de graphène, les quatre autres sont orientées par rapport aux directions principales $\vec{a}$,$\vec{b}$ de ces feuillets.

Dans ce type d'échantillon, le fer semble pouvoir se présenter sous différentes formes: outre le fer α, une phase carrée de paramètre 4,10 Å (fer c2) a été mise en évidence, ainsi qu'une phase hexagonale (fer h1) dont la valeur du paramètre coïncide avec celle calculée pour un système hexagonal compact à partir de la maille cubique à faces centrées du fer γ. La proportion de ces différentes phases est délicate à déterminer car elle relève d'une étude statistique difficile à mener rigoureusement.

Contrairement à la phase hexagonale, la phase à maille carrée se forme encore lors d'une réduction à 300°C. Son orientation par rapport au réseau graphitique est alors moins précise.
Il semble qu'il se forme à cette température de réduction un peu de carbure de fer hexagonal.

Lorsqu'un produit réduit à 100°C est chauffé jusqu'à 720°C, son diagramme de diffraction est modifié: le chlorure de rubidium reste partiellement orienté par rapport au graphite; les deux phases de fer, c2 et h1, disparaissent au profit d'une part du fer α, d'autre part de la phase bidimensionnelle de fer observée dans le cas des réductions par la vapeur de césium (fer c1).

5.3. COMPOSÉS G-$FECL_3$ RÉDUITS PAR LE POTASSIUM.

5.3.1. Réduction à 100°C.

Ce réducteur ayant été souvent utilisé, essentiellement à des températures supérieures ou égales à 200°C, notre étude se limitera aux réductions à 100°C.
Par rapport aux deux métaux alcalins précédents, le potassium est celui qui conduit au plus grand nombre de particules contenant des nodules, par conséquent à la proportion de fer α la plus importante.

Le cliché 29 représente le diagramme de diffraction correspondant à un domaine contenant des nodules. En le comparant à la majorité des clichés précédemment étudiés, la première constatation est la continuité des anneaux et l'absence d'orientation par rapport aux taches du réseau graphitique présentes, c'est à dire par rapport aux directions $\vec{a}, \vec{b}$ du graphite.

Au *chlorure de potassium* appartiennent les quatre anneaux les plus visibles, dont les deux premiers sont les plus intenses. Ils correspondent à des réflexions hk0. Deux anneaux difficilement visibles sur le cliché (reproduit en positif) mais présents sur le négatif s'indexent également en hk0. Seules les réflexions hk0 sont observables lorsque le graphite est bien orienté comme le montre le système de ponctuations lui correspondant (feuillets graphitiques perpendiculaires au faisceau d'électrons incidents).
Par conséquent, deux faces des cubes élémentaires du chlorure de potassium sont parallèles aux plans 00l du graphite, mais les anneaux étant continus, les cristallites

MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS

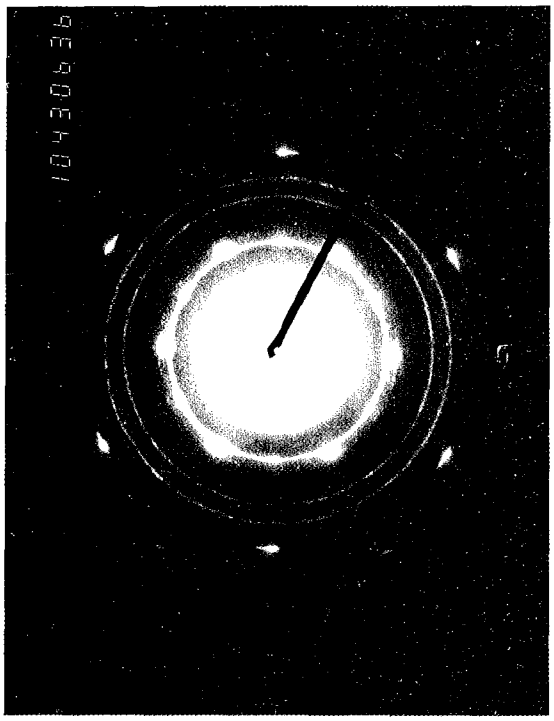
Cliché 29: G-$FeCl_3$ réduit par le potassium à 100°C.

Cliché 30: G-$FeCl_3$ réduit par le potassium à 100°C.

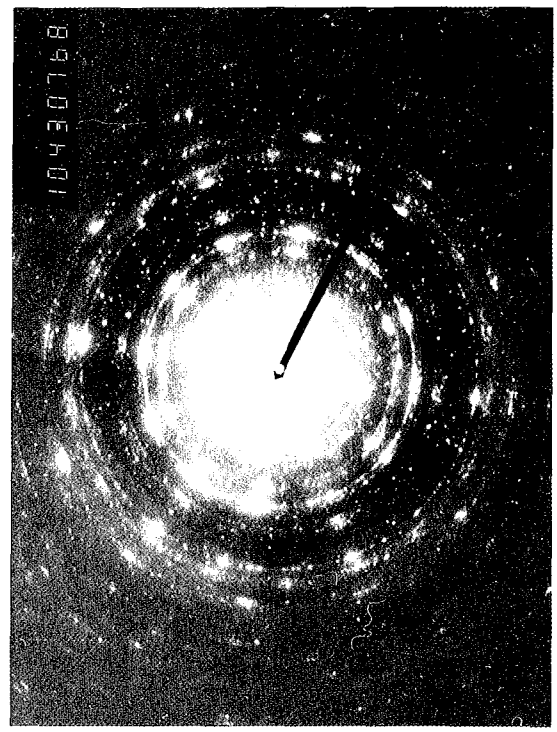
Cliché 31: G-$FeCl_3$ réduit par le potassium à 100°C, puis recuit à 700°C.

Cliché 32: Domaine extérieur aux particules.

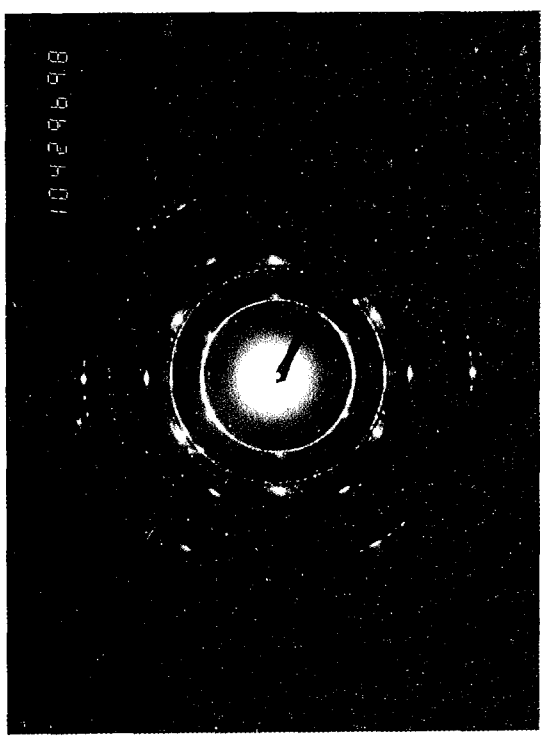
MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS



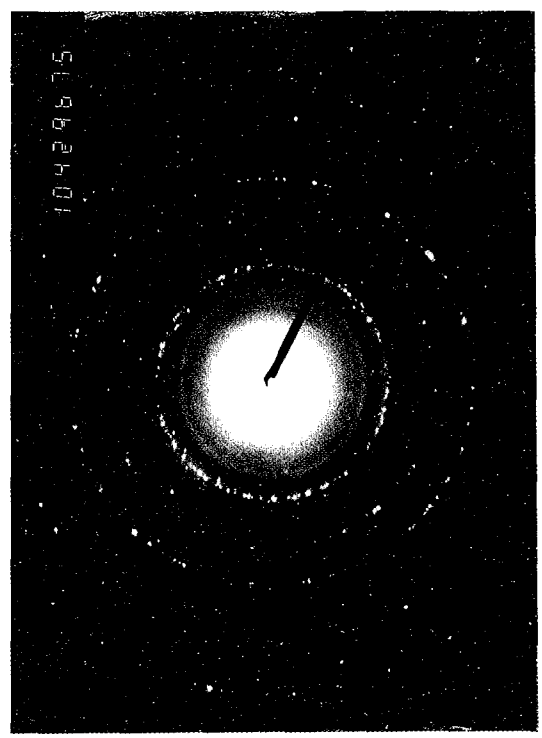
29



31



30



32

cubiques ne présentent pas d'orientation particulière par rapport aux directions $\vec{a}, \vec{b}$ du graphite.

Les anneaux du *fer* α, relativement peu intenses, sont également présents.

Le volume diffractant correspondant à ce diagramme contient essentiellement du chlorure de potassium, ainsi qu'un peu de fer α.

Certaines particules contiennent d'autres phases. Le cliché 30 en est un exemple.

Ce diagramme de diffraction comporte le système de ponctuations du graphite, qui n'est pas parfaitement monocristallin, les anneaux hk0 du chlorure de potassium et, très peu intenses les anneaux du fer α.

Au centre du cliché apparaissent deux anneaux de très faible intensité présentant six ponctuations fines. Les valeurs des distances correspondantes sont dans un rapport de $\sqrt{3}$ mais aucun autre anneau ne semble appartenir au même système.

Par contre, est également présent un système de ponctuations à symétrie hexagonale. Les distances et les orientations leur correspondant permettent de les indexer dans un système hexagonal de paramètre 3,53 Å qui pourrait être attribué à du *fer bidimensionnel*, noté *fer h2*. L'écart de cette valeur par rapport à 3,61 Å, paramètre a du composé G-$FeCl_2$, ainsi que les données de spectroscopie Mössbauer, permettent d'écarter l'hypothèse de la présence d'un tel composé.

5.3.2. Réduction à 100°C suivie d'un recuit à 700°C.

Les études magnétiques ont montré qu'un recuit à 700°C sous vide statique entraîne des modifications irréversibles des échantillons, notamment une perte d'aimantation, mais seulement dans le cas d'une réduction par le potassium.

Le diagramme de diffraction d'un tel échantillon est représenté sur le cliché 31. Le tableau associé rassemble les distances réticulaires et les indices qui ont pu leur être attribués. Ce diagramme diffère notablement de ceux obtenus pour les produits traités dans les mêmes conditions, mais réduits par le césium ou le rubidium, ce qui confirme bien l'évolution indiquée par le magnétisme.

Les taches intenses du système du *graphite* sont situées sur des anneaux quasi continus, ce qui indique la présence de nombreuses orientations hk0 dues soit à une particule polycristalline, soit à la superposition de particules de faible épaisseur.

Les anneaux hk0 *du chlorure de potassium* présentent douze renforcements, dont six plus marqués. Sur l'anneau 200 de KCl, les six ponctuations sont face aux taches 110 du graphite.

D'autre part, l'anneau 222 absent dans les clichés précédents, est très intense, et ponctué douze fois: les plans de plus grande densité atomique de la structure cubique à faces centrées sont en partie orientés perpendiculairement aux feuillets de graphène et présentent également une orientation par rapport aux directions $\vec{a}, \vec{b}$ de ces derniers.
Le chlorure de potassium possède donc de nouvelles orientations par rapport au réseau graphitique.

Le fer α est présent sous forme de son système d'anneaux quasi continus.

La phase hexagonale de paramètre 3,53 Å attribuée au *fer h2* a disparu, au profit de la phase carrée notée fer c1 de paramètre 3,48 Å mise en évidence dans les produits réduits par le césium. Dans ces derniers, cette phase est encore observée après un chauffage à 730°C. Dans le cas des échantillons réduits par le rubidium, le chauffage à 720°C entraîne la disparition des phases carrée fer c2 et hexagonale fer h1 au profit de la phase carrée fer c1. Cette dernière vers laquelle tendent les différentes phases bidimensionnelles serait donc la plus stable.

En plus des taches et des anneaux déjà décrits, le diagramme 31 (composé graphite-chlorure ferrique réduit à 100°C par la potassium et recuit à 700°C) présente un nombre élevé de ponctuations. La symétrique par rapport au centre de chacune d'entre elles ne se retrouve pas toujours, ce qui ne facilite pas les indexations.
Cependant, une série d'anneaux ponctués semblent appartenir à une même phase, différente de celles qui viennent d'être citées. En effet, les distances correspondantes permettraient une indexation dans un système hexagonal de paramètre 7,02 Å, dont seules les réflexions hk0 seraient présentes. Compte tenu également des données du magnétisme, cette phase hexagonale pourrait vraisemblablement être attribuée à un *carbure de fer*. Celui-ci n'apparaît que dans le cas des produits réduits par le potassium.

En résumé, le diagramme de diffraction d'un composé G-$FeCl_3$ réduit par le potassium à 100°C est relativement simple. Seuls les anneaux hk0 du chlorure de potassium sont présents. Ces anneaux continus ne présentent pas d'orientation particulière par rapport aux taches du graphite.

Le fer peut se rencontrer sous deux formes, majoritairement des nodules tridimensionnels de fer α. Mais une phase hexagonale bidimensionnelle de paramètre 3,53 Å a également été mise en évidence (fer h2).

Après recuit des échantillons à 700°C, le diagramme de diffraction est profondément modifié. Le chlorure de potassium est partiellement orienté par rapport au graphite. Le fer α est encore présent, par contre la phase hexagonale fer h2 a disparu au profit de la phase carrée fer c1 de paramètre 3,48 Å qui semble par conséquent la phase bidimensionnelle la plus stable. D'autre part, une série d'anneaux s'indexant dans un système hexagonal serait attribuée à un carbure de fer.

5.4. DOMAINES EXTÉRIEURS AUX PARTICULES.

L'observation par microscopie électronique en mode image a mis en évidence la présence d'agrégats de forme souvent dendritique à l'extérieur des feuillets graphitiques. La microanalyse X, réalisée au laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, a montré que ces agrégats sont principalement constitués de fer (chapitre V, paragraphe 4).
Le cliché 32 représente le diagramme de diffraction correspondant à ce type de domaine.
Ce diagramme ne possède effectivement aucun élément pouvant être attribué au réseau graphitique.
Les anneaux larges et peu intenses sont dus au dépôt de carbone amorphe, nécessaire à la préparation des échantillons.
La série d'anneaux ponctués s'indexe dans le système du fer α. Leur discontinuité indique que les cristallites contenues dans le volume diffractant ne présentent pas toutes les orientations par rapport au faisceau incident.

Ces agrégats présents en quantité relativement importante proviendraient du fer situé en surface et à la périphérie des particules de graphite et qui serait arraché lors de la dispersion de ces dernières par sonde à ultra-sons. Le fer n'étant pas soluble dans l'éthanol, ces clusters se retrouvent sur la membrane carbonée après la filtration.

Ce fer, à l'état relativement divisé serait particulièrement sensible à l'oxydation et celle-ci pourrait expliquer la diminution de l'aimantation des échantillons lorsqu'ils sont transférés à l'air.
Par contre, lorsque les produits sont transférés sous atmosphère d'argon, ces agrégats de fer α pourraient contribuer pour une part importante au ferromagnétisme des produits.

DISCUSSION ET CONCLUSION.

La microscopie électronique à balayage donne après réduction des images de particules peu déformées, semblables à celles du GMP initial. Leur texture finale semble indépendante du métal alcalin.

L'observation des divers produits par *microscopie électronique à transmission* en mode image a fourni un certain nombre d'informations:

- la nature du réducteur a une grande influence sur le produit réduit. En effet, à l'issue d'une réduction à 100°C, les particules de composés graphite-$FeCl_3$ réduits par le césium, présentent de grandes plages peu contrastées ne renfermant que très peu de nodules tridimensionnels, tandis que dans le cas des réductions par le rubidium et le potassium, les particules contiennent un grand nombre d'inclusions. La proportion de particules contenant des nodules augmente notablement du césium au potassium.

- l'accroissement de la température de réduction favorise la formation de nodules en inclusion.

- le recuit des échantillons entre 700°C et 730°C a principalement pour effet d'augmenter la taille des nodules, en particulier ceux de chlorure alcalin. Leur diamètre peut atteindre 5000 Å. En effet, à ces températures, les chlorures sont fondus (CsCl et RbCl) ou proches de l'état liquide (KCl), leur grande mobilité facilite leur migration et leur rassemblement, surtout en périphérie des particules. Ils peuvent également entraîner une partie du fer qui se réarrange alors plus facilement.

La microscopie électronique à balayage en transmission couplée à la microanalyse X s'est avérée une méthode de choix pour créer le lien entre l'observation des échantillons à l'échelle des particules de GMP, leur composition chimique et le diagramme de diffraction des zones correspondantes.

La microdiffraction des électrons a beaucoup contribué à la compréhension de l'organisation des échantillons. Elle a permis la mise en évidence de nouvelles phases de fer.

- Sur les clichés, le graphite micronique plat est bien visible sous sa forme monocristalline.

- Les chlorures de rubidium et de césium sont très majoritairement orientés par rapport aux trois axes $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ du graphite tandis que le chlorure de potassium n'est orienté que par rapport à l'axe $\vec{c}$.

- Le fer α, dont la proportion augmente lorsque l'on passe du césium au potassium, existe sous forme de nodules tridimensionnels en inclusion dans la matrice

graphitique ou situés en périphérie des particules. Les anneaux lui correspondant sur les clichés, régulièrement ponctués, ne révèlent aucune orientation particulière par rapport au réseau graphitique.

- Différentes phases bidimensionnelles de fer ont pu être mises en évidence: deux phases carrées c1 et c2 ainsi que deux phases hexagonales h1 et h2. Leurs conditions d'obtention, les paramètres des mailles et les "formules cristallographiques" correspondantes, déterminées à partir du rapport inverse des carrés des surfaces des mailles, sont rassemblés dans le tableau 14.

Tableau 14 - Conditions d'obtention des phases de fer, paramètres des mailles bidimensionnelles et "formules cristallographiques".

Phase	c1	c2	h1	h2
Réducteur	césium	rubidium	rubidium	potassium
Températures	100 - 300 °C	100 - 300 °C	100°C	100°C
Paramètre (Å)	3,48	4,10	2,52	3,53
$\frac{C}{Fe}$	4,62	6,41	2,1	4,12

Le graphite micronique plat a permis d'obtenir des informations précises sur l'organisation des chlorures alcalins et du fer dans les directions parallèles aux feuillets de graphène. En contrepartie, aucune réflexion 00l n'a pu être observée. Notre situation est tout à fait inverse de celle généralement rencontrée dans la littérature où les informations sur l'organisation suivant l'axe $\vec{c}$ sont relativement nombreuses tandis que les propositions de structure dans le plan perpendiculaire sont rares. Différentes raisons peuvent être avancées pour expliquer ces différences. Il est vraisemblable, qu'en accord avec les observations en microscopie électronique à haute résolution, les séquences régulières de plans de fer et de plans de graphène dans la direction $\vec{c}$ soient limitées à un petit nombre de couches. La faible épaisseur (< 1000 Å) des particules de GMP, la présence dans les espaces interfeuillets de volumes importants d'halogénures alcalins qui ont tendance à s'étaler parallèlement aux plans de graphène rendent improbable l'existence de domaines contenant une alternance régulière de couches de fer et de plans de graphène sur une épaisseur dépassant la centaine d'Angströms. Dans ces conditions, les réflexions 00l obtenues par diffraction des rayons X, très fortement élargies, sont difficilement observables, surtout si l'on tient compte du fort pouvoir absorbant des halogénures présents dans la matrice graphitique et de l'existence d'un fond continu important.

Les résultats de spectroscopie d'absorption des rayons X peuvent être confrontés à ceux obtenus par microdiffraction électronique dans le cas des composés graphite-$FeCl_3$ réduits à 100°C par le rubidium. L'incommensurabilité des mailles de fer avec le réseau graphitique est mise en évidence par une distribution de distances fer - carbone. Les distances fer - fer obtenues par ajustement des pics de la transformée de Fourier (2,52 Å, 4,48 Å, et 4,9 Å) appartiendraient pour les deux premières à la phase hexagonale fer h1, la troisième pouvant correspondre à une distance fer - fer parallèle à l'axe $\vec{c}$.

Les données de la spectroscopie Mössbauer s'accordent avec celles de la microscopie électronique à haute résolution. Elles indiquent toutes deux un transfert électronique du fer vers le graphite. Celui-ci entraîne une diminution de la force des liaisons fer - fer parallèlement aux feuillets. Cette diminution se manifeste par un accroissement de la distance fer - fer, qui, dans la maille de la phase c1 est de 38 % supérieure à celle du fer α. La valeur élevée de son coefficient de dilatation manifeste aussi la faiblesse relative de la liaison dans la phase c1 par rapport au fer α. La force des liaisons dans le réseau carré de c1 reste néanmoins suffisante pour assurer sa stabilité jusqu'au-delà de 700°C, et pour lui permettre de se dilater (puis de se contracter) indépendemment des plans de graphène.

Toutes les mailles planes évoluent par recuit vers la maille carrée bidimensionnelle c1. Cette évolution est logique pour les mailles c2 et h2, caractérisées par des distances fer - fer supérieures à celle de c1 (3,48 Å). L'instabilité de h1 doit sans doute être attribuée aux contraintes que lui impose le réseau carboné avec lequel elle n'est commensurable dans aucune direction (l'ajustement correspondrait à une distance fer - fer de 2,46 Å au lieu de 2,52 Å).

La dépendance étroite des produits de réduction vis à vis du réducteur et des produits secondaires, mise en évidence dans l'étude bibliographique, est également très marquée ici bien que les réducteurs employés appartiennent à une même famille d'éléments. Du potassium au césium, les paramètres des mailles carrées et hexagonales de fer diminuent. Le césium étant le plus gros des trois métaux alcalins considérés, l'écartement des feuillets au cours de son insertion est probablement plus important et par conséquent la contrainte du réseau graphitique est plus faible. On peut penser qu'il favorise davantage que le potassium le mouvement des atomes de fer en déformant localement les feuillets de graphène, et qu'il conduit ainsi à la phase la plus stable.

CHAPITRE VI

COMPARAISON FER - COBALT

INTRODUCTION 177

1. DIFFRACTION DES RAYONS X 177

2. MAGNÉTISME 179

3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION 182

4. MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS 183

CONCLUSION 184

INTRODUCTION

Les recherches expérimentales qui viennent d'être décrites ont principalement porté sur la réduction des composés graphite-chlorure ferrique et la caractérisation des produits qui en sont issus. A titre de comparaison, et en vue d'observer l'influence du métal de transition, des composés G-$CoCl_2$ réduits par le césium on fait l'objet de quelques études.

Seul le césium a servi de réducteur. Il conduit, dans le cas du fer, à des produits bien organisés, stables thermiquement. D'autre part, à notre connaissance, ce métal alcalin n'a jamais été utilisé comme réducteur des halogénures métalliques insérés dans le graphite. Plusieurs études ont porté sur la réduction des composés G-$CoCl_2$ par le potassium, le plus souvent à des températures assez élevées (300°C); les auteurs (27, 28, 29, 30, 80, 66) obtiennent majoritairement des clusters métalliques tridimensionnels. Seul Novikov (7) travaillant à plus basse température (100-150°C) obtient, dans ces conditions, un composé d'insertion graphite-cobalt.

Comme précédemment, la diffraction des rayons X et le magnétisme ont permis une caractérisation "globale" des échantillons, tandis que la microscopie électronique à transmission en mode image ainsi que la microdiffraction des électrons ont fourni des renseignements à beaucoup plus petite échelle.

Les composés G-$CoCl_2$ précurseurs, de formule moyenne $C_{5,3}$ $CoCl_{2,2}$, dont le taux d'occupation des espaces interfeuillets ne dépasse pas 80 %, présentent des espaces libres qui facilitent la diffusion du métal alcalin au coeur des particules. A l'issue de la réduction, la couleur mordorée des échantillons témoigne, comme dans le cas du fer, de la présence d'un composé d'insertion CsC_8, qui "cohabite" avec les produits de la réaction. Les problèmes de conditionnement des échantillons (transfert à l'air ou sous atmosphère d'argon) sont donc les mêmes que pour les produits de réduction des composés G-$FeCl_3$.

1. DIFFRACTION DES RAYONS X.

La figure 44 représente les diagrammes X enregistrés en positions 00l et hk0 d'un composé G-$CoCl_2$ réduit par le césium à 200°C, transféré à l'air. La poudre est, comme dans la plupart des études de diffraction des rayons X présentées au chapitre IV, orientée sur une mince plaque de béryllium.

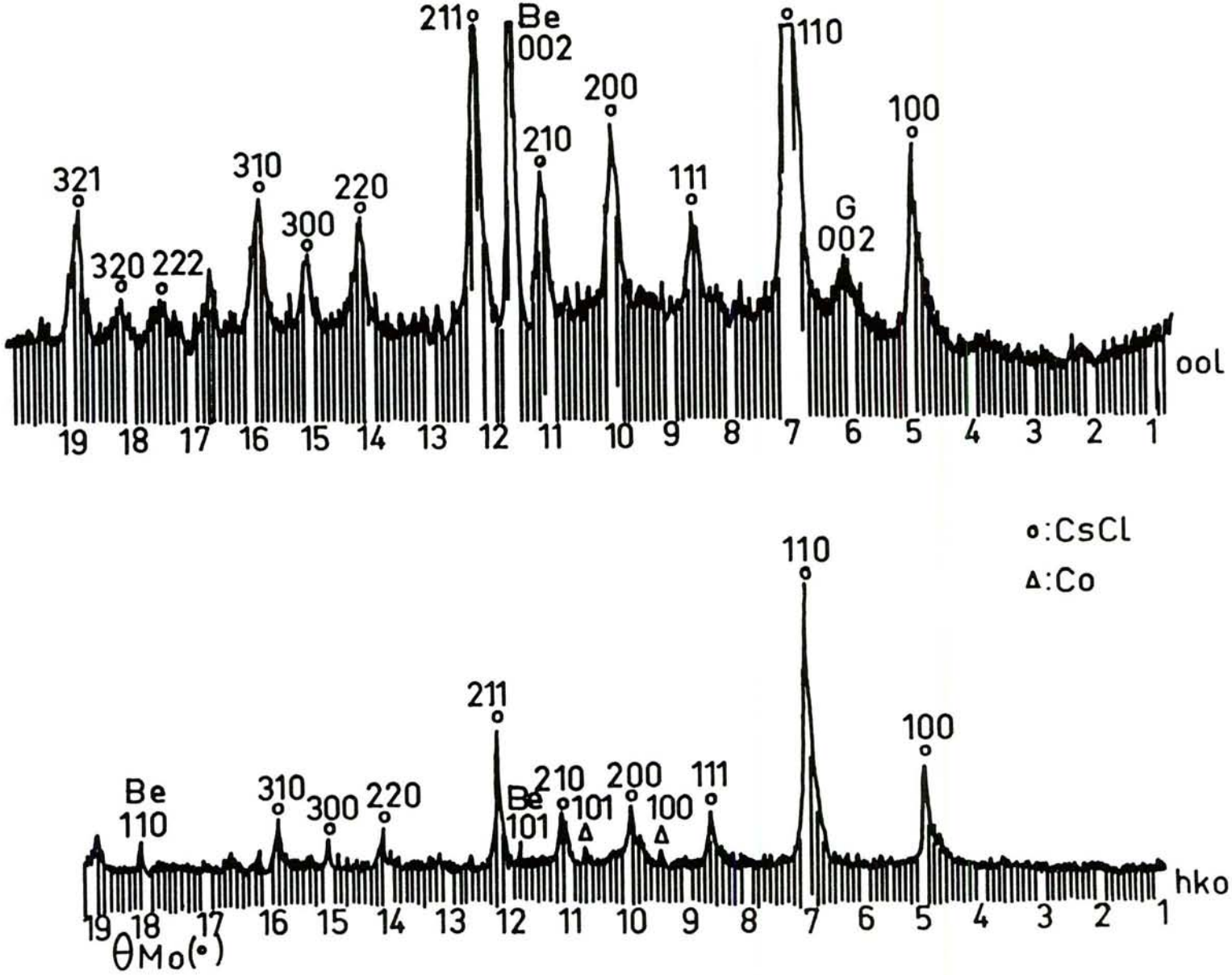


Figure 44 - Composé G-$CoCl_2$ réduit par le césium à 200°C - Diffractogrammes X en positions "00l" et "hk0".

Ces deux diffractogrammes contiennent principalement les réflexions du chlorure de césium, avec quelques différences.

Toutes les réflexions hkl de CsCl sont présentes avec des intensités comparables à celles indiquées dans le fichier A.S.T.M. La comparaison des diagrammes montre que les raies de CsCl sont plus fines en position "hk0" qu'en position "00l". Comme dans le cas du fer, le chlorure de césium se trouverait principalement sous forme de lentilles allongées parallèlement aux feuillets de graphène. L'évaluation des tailles de grains par la relation de Laue-Scherrer, dans la direction de l'axe $\vec{c}$ à partir du diagramme en position "00l", dans les directions perpendiculaires, à partir du diagramme en position "hk0", fournit un rapport $\frac{\text{diamètre}}{\text{épaisseur}} \approx \frac{400}{200} \approx 2$.

Outre les réflexions du chlorure de césium et du béryllium, le diagramme en position "00l" possède la raie 002 du graphite qui indique la présence de domaines ne contenant ni inclusions, ni intercalats.

Sur le diagramme enregistré en position "hk0" pour lequel le fond continu est moins important, apparaissent deux pics de faible intensité attribués au cobalt α. Seules ces réflexions peuvent correspondre à une phase contenant du cobalt.
Comme dans les composés G-$FeCl_3$ réduits par le césium, le métal de transition se trouve principalement sous une forme autre que sa forme stable à l'état libre.

La diffraction des rayons X montre donc une grande similitude entre les produits contenant du fer et ceux contenant du cobalt.

2. MAGNÉTISME.

Seuls les composés G-$CoCl_2$ réduits à 100°C et transférés sous argon ont été étudiés.

La courbe de première aimantation représentée figure 45 (a) indique une croissance régulière de l'aimantation en fonction du champ, sans qu'il y ait tendance à la saturation. D'autre part, les valeurs de l'aimantation restent faibles même pour un champ de 15 000 Oe pour lequel elles ne dépassent pas 50 uem/gCo.

La courbe thermomagnétique n'a pu être enregistrée que jusqu'à 750°C, température bien inférieure au point de Curie du cobalt (1131°C).

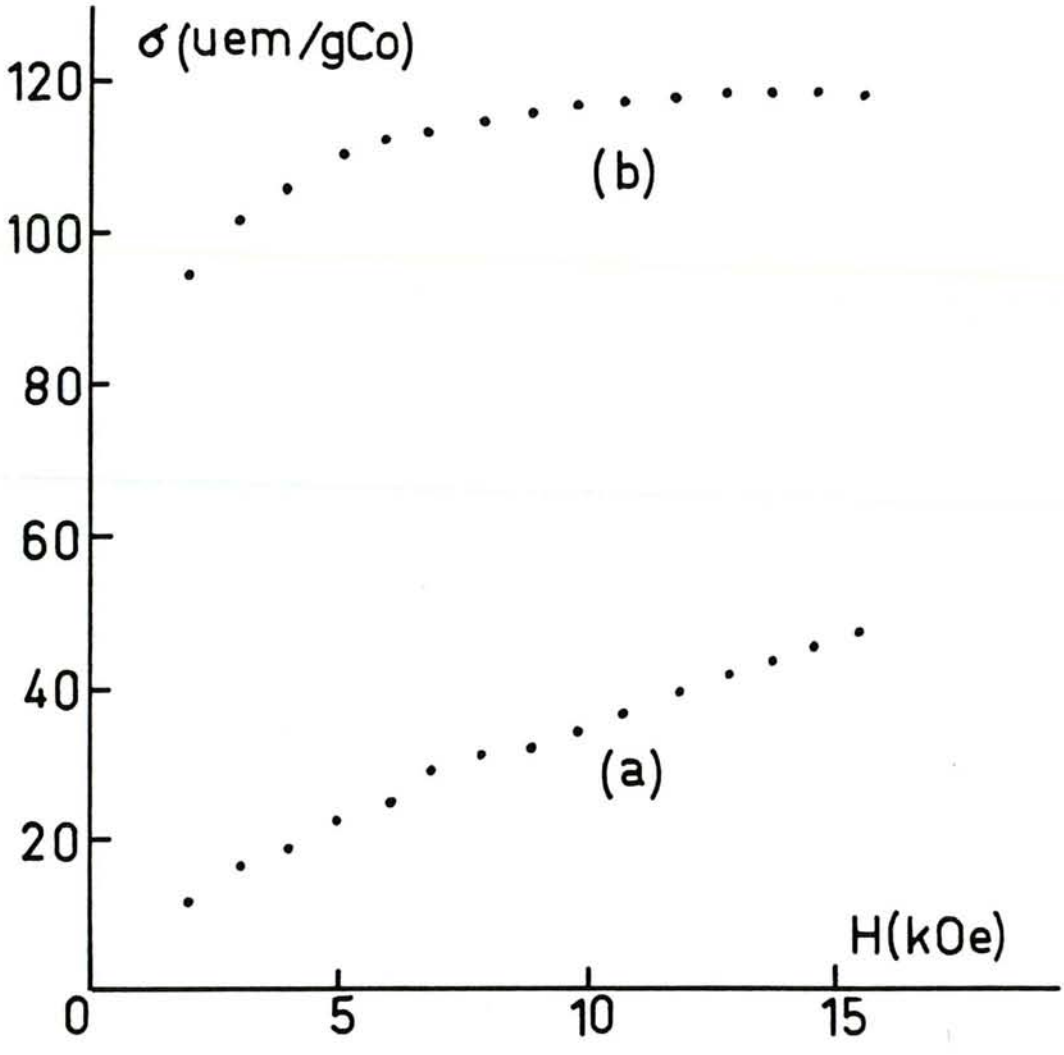


Figure 45 - Composé G-$CoCl_2$ réduit par le césium à 100°C, transféré sous argon.
(a) $\sigma = f(H)$ à 25°C.
(b) $\sigma = f(H)$ à 25°C après recuit à 750°C.

Dans le domaine de températures étudié (entre la température ambiante et 750°C), le comportement du composé G-$CoCl_2$ réduit à 100°C par le césium et transféré sous argon, est tout à fait similaire à celui d'un composé G-$FeCl_3$ réduit et transféré dans les mêmes conditions. L'aimantation diminue régulièrement jusque vers 230°C, température à laquelle elle commence à augmenter rapidement pour atteindre un maximum aux environs de 550°C avant de décroître jusqu'au point de Curie. Dans le cas du fer, ce maximum se situait à 440°C et le point de Curie, à 760°C, pouvait être atteint.
Pour les deux métaux de transition, les courbes relatives aux cycles (chauffage-refroidissement) ultérieurs suivent rigoureusement la courbe de refroidissement du premier cycle. Seul le premier chauffage conduit à un gain d'aimantation dont l'importance est mise en évidence par la figure 45 qui permet la comparaison entre les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué avant et après recuit (chauffage pendant quelques heures jusqu'à 750°C).
L'allure de la courbe (b) diffère de celle de (a) puisque la saturation est atteinte pour un champ d'environ 12 000 Oe. La valeur de l'aimantation à saturation, 118 uem/gCo, reste inférieure à celle du cobalt pur qui vaut 161 uem/gCo.
La courbe (a) devient linéaire pour les champs élevés, lorsque la courbe (b) est horizontale: ceci suggère que la courbe (a) pourrait correspondre à la superposition de deux comportements. La courbe (a) peut en effet se décomposer en une droite passant par l'origine et en une courbe d'allure identique à la courbe (b). La première pourrait correspondre à une phase paramagnétique (de susceptibilité importante), tandis que la seconde serait attribuée à des domaines ferromagnétiques, le ferromagnétisme du produit avant chauffage ne représenterait que 12 % du ferromagnétisme mesuré sur le produit recuit.

La diffraction des rayons X a montré que la majorité du cobalt ne se trouve pas sous forme de cobalt α, hexagonal, ce qui est confirmé par la courbe de première aimantation, très différente de celle qui correspondrait au cobalt α.

La comparaison des courbes thermomagnétiques des produits G-$FeCl_3$ réduits par la vapeur de césium, transférés sous argon ou transférés à l'air, a montré que seuls les échantillons n'ayant pas été au contact de l'air sont sujets à des réarrangements. Dans le cas des composés G-$CoCl_2$ réduits par le césium, les échantillons transférés à l'abri de l'air se transforment également, avec un gain d'aimantation correspondant probablement au réarrangement d'une partie du cobalt présent sous une forme particulière, en cobalt α. Cette transformation semble toucher une fraction plus importante de métal dans le cas du cobalt que dans celui du fer, peut-être à cause des lacunes laissées par le dichlorure de cobalt. Mais les phases de métal de transition sont-elles comparables?

3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION.

Les grilles de microscopie électronique sont préparées selon la méthode décrite au paragraphe 1 du chapitre V. Les particules sont déposées à plat entre deux couches de carbone amorphe, le faisceau d'électrons incidents est parallèle à l'axe $\vec{c}$ du graphite.

L'observation des grilles en mode image à un grandissement peu élevé (20 000) permet d'apprécier l'homogénéité des particules dans l'ensemble de la préparation. A plus fort grandissement (> 100 000), comme dans les composés G-$FeCl_3$ réduits, trois types de zones peuvent être distinguées:

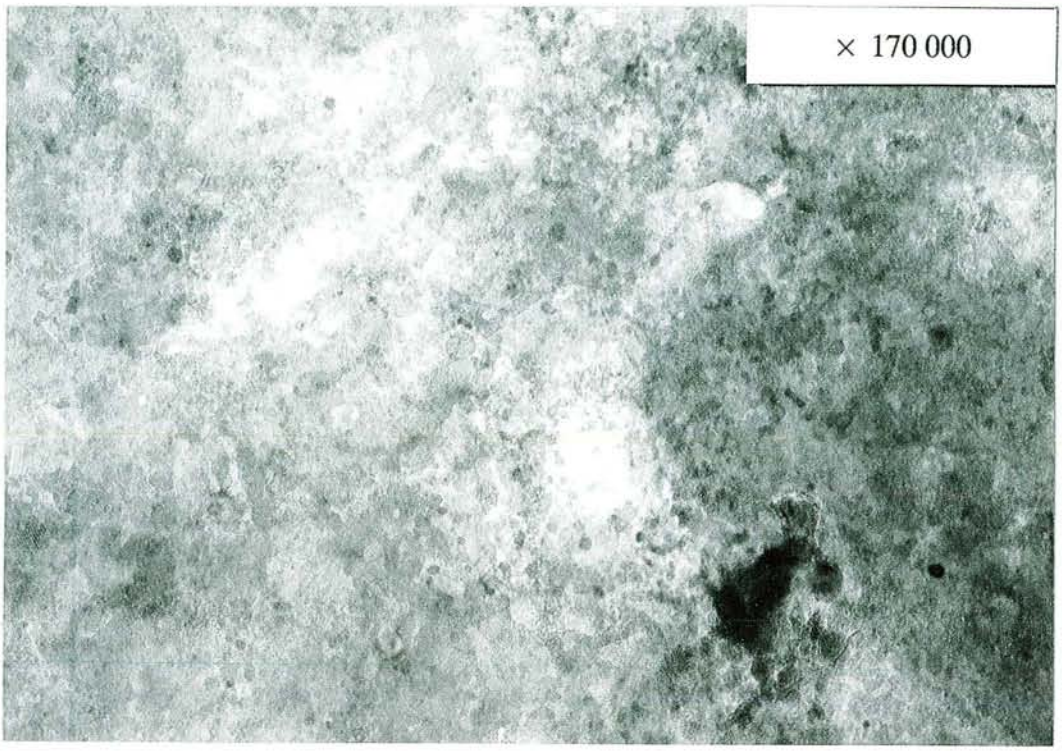
- domaines de particules contenant des nodules
- domaines de particules ne renfermant quasiment aucun nodule
- agrégats extérieurs aux particules.

Ces derniers, caractérisés par microdiffraction des électrons, semblent constitués exclusivement de cobalt α. Comme dans le cas du fer, le métal de transition en périphérie des particules est arraché lors de leur dispersion dans l'éthanol par ultra-sons et les clusters métalliques, n'étant pas solubles, se déposent sur la membrane carbonée au cours de la filtration.

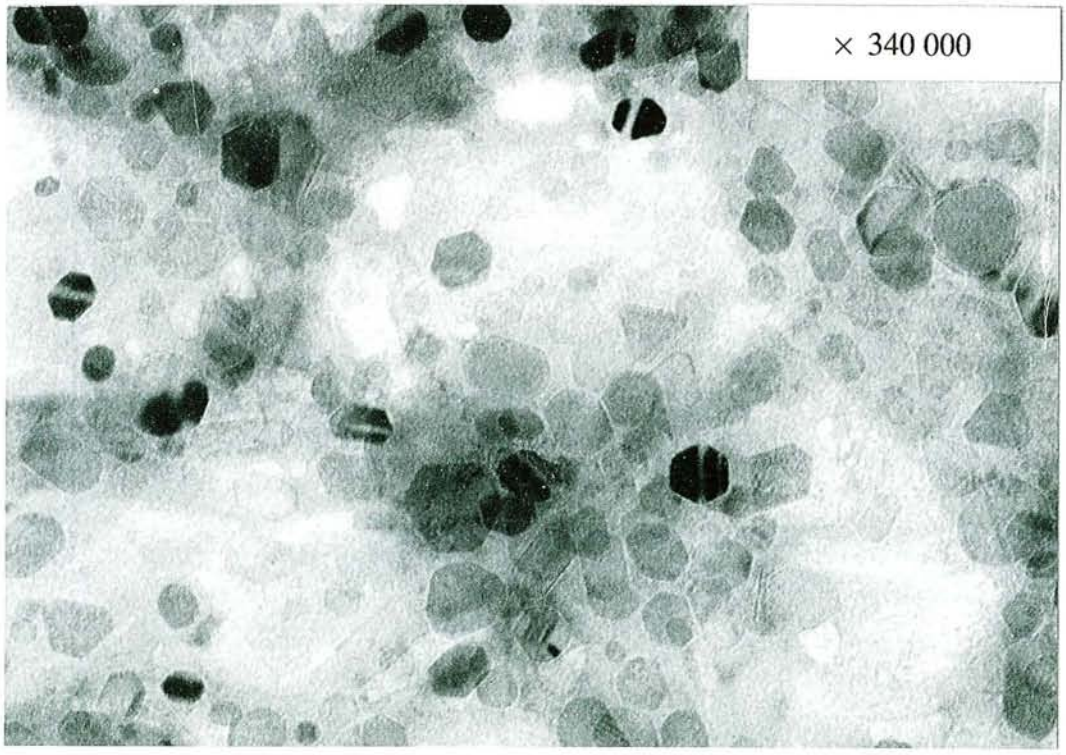
Les clichés photographiques 33 et 34 représentent les deux types de zones pouvant être observées sur les particules. Leur proportion dans les différents échantillons est difficile à déterminer. Pour les deux produits étudiés, le nombre de particules contenant des nodules semble plus important dans les composés G-$CoCl_2$ réduits à 100°C. Cependant, seule l'étude d'une série d'échantillons, comme cela a été fait dans le cas du fer, permettrait d'indiquer une évolution sûre.

Les plages grisées du cliché 33 (à un grandissement de 170 000) sont tout à fait comparables à celles observées dans les composés G-$FeCl_3$ réduits par le césium (cliché 5). Ces zones contenaient principalement du fer bidimensionnel et du chlorure de césium sous forme de domaines allongés parallèlement aux feuillets de graphène, de très faible épaisseur, et orientés par rapport aux axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ du graphite. La microdiffraction des électrons permettra d'établir des liens très étroits entre les deux produits.

Le cliché 34 représente une zone de particule contenant des plages grisées identiques à celles qui viennent d'être décrites, auxquelles se superposent des nodules, pour la plupart de formes géométriques régulières. La nature de ces nodules inclus se



33 : G-$CoCl_2$ réduit par le césium à 200°C.



34 : G-$CoCl_2$ réduit par le césium à 100°C.

partage très certainement entre chlorure de césium et cobalt α. En ce qui concerne ce dernier, sa structure hexagonale favorise peut-être la formation de nodules de cette forme. La taille des nodules varie entre environ 50 Å et 300 Å.

4. MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS.

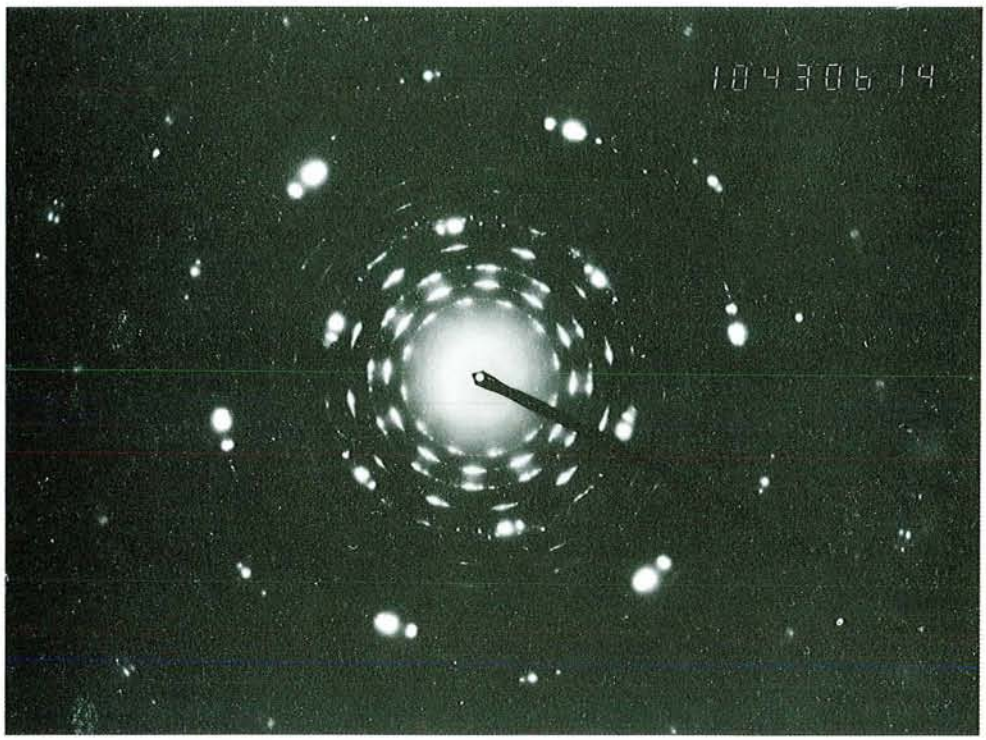
Les clichés 35 et 36 correspondent respectivement aux diagrammes de diffraction des composés G-$CoCl_2$ réduits par le césium à 100°C et 200°C. Les volumes diffractant choisis contiennent peu de nodules. Les deux diagrammes présentent peu de différences, si ce n'est une orientation meilleure dans le cas du cliché 35.

Le graphite est facilement repérable par son système de taches de forte intensité, à symétrie hexagonale. Il n'est pas rigoureusement monocristallin sur ces diagrammes, mais présente une série de taches nettement plus intenses que les autres, qui servent de référence pour repérer les orientations des autres constituants par rapport aux axes des feuillets de graphène.

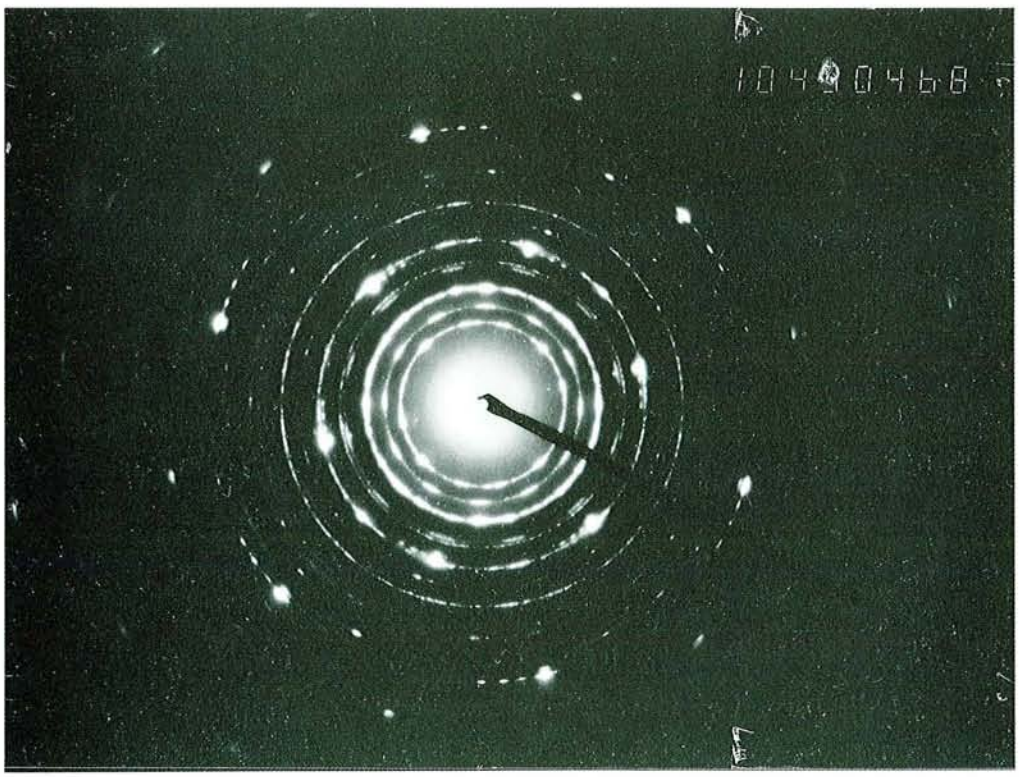
Le chlorure de césium manifeste sa présence, sur le cliché 36, par un système d'anneaux dont les rayons correspondent à toutes les distances réticulaires du réseau cubique centré de CsCl. Les anneaux quasi-continus s'interprètent facilement comme des réflexions hkl dues à des inclusions de chlorure formées de cristallites présentant toutes les orientations possibles. Mais, comme dans les diagrammes relatifs aux composés G-$FeCl_3$ réduits par le césium à 100°C (clichés 17 et 18), certains anneaux portent douze renforcements distants de 30° les uns des autres et orientés par rapport aux taches du graphite.

Sur le cliché 35, le chlorure de césium est exclusivement représenté par ces arcs de cercle, l'anneau les supportant n'apparaissant plus. Les anneaux ne présentant pas de ponctuations sont également absents. Le volume diffractant correspondant au diagramme de diffraction du cliché 35, contient donc du chlorure de césium parfaitement orienté par rapport aux trois directions du graphite:

- seules les réflexions hk0 apparaissent
- ces réflexions hk0 sont constituées elles-mêmes de ponctuations orientées par rapport aux taches du graphite: les ponctuations 100 et 200 sont face aux 100 et 110 du graphite, tandis que les ponctuations 110 et 220 sont décalées de 15° par rapport aux précédentes. L'orientation du chlorure est rigoureusement identique à celle observée dans les composés G-$FeCl_3$ réduits par le césium. Pour des raisons de symétrie du réseau



35: G-$CoCl_2$ réduit par le césium à 100°C.



36: G-$CoCl_2$ réduit par le césium à 200°C

hexagonal des plans de graphène, il existe trois ensembles de domaines, tournés les uns par rapport aux autres d'un angle de 120°, dans lesquels les mailles cubiques de CsCl ont leurs bases carrées parallèles aux feuillets de graphène et deux faces parallèles à l'une des trois directions principales de ces plans.

Sur les deux diagrammes, apparaissent faiblement quelques réflexions hk0 du *cobalt* α, qui ne peuvent correspondre à la totalité du métal contenu dans les échantillons.

C'est logiquement *au cobalt présent entre les feuillets* que seront attribués les anneaux et les taches qui n'appartiennent pas aux systèmes qui viennent d'être décrits. Sur les deux diagrammes, apparaît très nettement une série de réflexions constituées chacune par douze ponctuations portées ou non par un anneau. Les distances correspondantes et les orientations des ponctuations par rapport au réseau graphitique sont identiques à celles de la phase de fer appelée fer c1, mise en évidence dans les composés G-$FeCl_3$ réduits par le césium. Ces réflexions s'indexent par conséquent dans une maille carrée de paramètre 3,48 Å, qui est attribuée, par analogie avec le fer, à une phase bidimensionnelle de cobalt. Il existe également trois domaines, tournés les uns par rapport aux autres d'un angle de 120°, et dont les directions $\vec{a}$ sont décalées de 15° par rapport à celles du graphite.

CONCLUSION

Cette très forte analogie entre composés G-$FeCl_3$ et G-$CoCl_2$ de premier stade réduits par le césium en phase vapeur est probablement due à la ressemblance d'un grand nombre de propriétés des deux métaux de transition.
En particulier, en ce qui concerne la structure de la phase bidimensionnelle, le rayon atomique du cobalt de 1,25 Å est très proche de celui du fer qui vaut 1,26 Å. Il ne semble donc pas aberrant que les paramètres d'une telle maille, qui dépendent également du métal alcalin, soient identiques pour le fer et le cobalt.
D'autre part, les électronégativités de ces deux métaux de transition sont égales, leurs structures électroniques étant peu différentes, les liaisons fer-carbone et cobalt-carbone sont probablement du même type.

En fin de compte, les produits issus de la réduction des composés G-$CoCl_2$ par le césium sont tout à fait comparables à ceux provenant de la réduction des composés G-$FeCl_3$ dans des conditions équivalentes.

Cette étude partielle complète et confirme donc les résultats obtenus dans le cas des produits contenant du fer.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre travail fait suite à une série de recherches qui ont commencé au début des années 60, et visent à introduire des éléments de transition dans une matrice graphitique, par réduction in situ de leurs chlorures intercalés.

L'analyse des travaux publiés sur le sujet - une centaine environ - a montré la diversité et la complexité des produits de réduction. Elle a révélé, particulièrement dans le domaine structural, certaines lacunes que nous avons cherché à combler.

Les recherches expérimentales ont porté sur la réduction des composés de premier stade du graphite avec le trichlorure de fer et le dichlorure de cobalt.

Le graphite précurseur dit "graphite micronique plat", élaboré dans notre laboratoire, est formé de particules monocristallines dont le diamètre moyen est de l'ordre de dix microns et l'épaisseur inférieure au dixième de micron, faciles à orienter sur un support plan. Les réducteurs sont les métaux alcalins lourds en phase vapeur, plus particulièrement le rubidium et le césium, qui n'avaient jamais été employés dans ce type de réaction.

Comme l'indiquent les données des analyses chimiques et celles de la spectroscopie Mössbauer, les chlorures intercalés ont pu être réduits complètement.

Du fait des métaux alcalins intercalés et adsorbés en surface des particules, les échantillons réduits sont pyrophoriques. Oxydés de façon ménagée puis dispersés aux ultra-sons dans l'éthanol, ils perdent une fraction importante du chlorure alcalin. Mais l'action d'une solution concentrée et chaude d'acide chlorhydrique laisse inaltéré environ 70 % du fer, dissimulé entre les feuillets qui ont repris sur les bords leur écartement normal.

La réduction des chlorures ayant été complète, les produits formés sont constitués essentiellement de graphite, de chlorure alcalin et de fer.

Les particules de GMP observées au microscope électronique à balayage montrent peu de modifications après intercalation puis réduction des chlorures de fer et de cobalt. La microscopie électronique à transmission, en mode image, y fait apparaître plusieurs types de plages différant par leur transparence et leur homogénéité, et sur la composition desquelles le STEM a fourni des indications semi quantitatives.

Certaines de ces plages ne contiennent que du graphite: il y a donc eu libération de certains espaces interfeuillets par migration du chlorure alcalin et du fer. Ces plages de graphite pur sont peu épaisses, comme le montre la largeur des réflexions X *00l* qui leur correspondent.

D'autres plages contiennent des nodules, parmi lesquels il est difficile de distinguer le chlorure alcalin du fer α.
Les diagrammes de diffraction X montrent la présence de particules de chlorure et parfois de fer α. Toutes les réflexions sont présentes, mais la comparaison des largeurs de raies en positions "hk0" et "00l" suggère que les chlorures forment des lentilles dont les grandes dimensions sont parallèles aux feuillets de graphène.

Enfin il existe des plages sans nodules contenant du chlorure alcalin et du fer en proportions variables.

Le chlorure alcalin contenu dans les plages sans nodules diffracte un faisceau d'électrons normal aux plans de graphène, en donnant majoritairement des anneaux hk0. On en conclut que les cristallites de chlorure en inclusion entre les feuillets ont deux faces parallèles à ces derniers (donc normales à l'axe $\vec{c}$). Les anneaux hk0 des chlorures de césium et de rubidium sont fortement ponctués, ce qui révèle une orientation, d'ailleurs différente d'un chlorure à l'autre, des quatre autres faces des cristallites par rapport aux axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ des feuillets graphitiques.

L'organisation du fer dans les plages ne contenant pas ou peu de nodules dépend fortement du réducteur. Les mesures magnétiques et les données de la spectroscopie Mössbauer ont montré qu'une fraction importante du métal se trouve sous une forme différente du fer α. Celle-ci diffracte un faisceau d'électrons normal aux feuillets en donnant naissance à des anneaux hk0 faibles mais fortement ponctués, qui permettent de conclure à l'existence de mailles planes de fer intercalé. La maille carrée c1, de paramètre 3,48 Å, observée après réduction par le césium est la plus stable, vraisemblablement parce que le fort diamètre du césium favorise le mouvement des atomes de fer en écartant les feuillets carbonés. Les mailles c2 et h1 relatives au rubidium et h2, relative au potassium, n'évoluent vers cette maille stable que par recuit à température élevée.

Sur un produit issu d'une réduction par le rubidium, les données de l'E.X.A.F.S. recoupent de façon satisfaisante celles de la microdiffraction électronique.

La microscopie électronique à haute résolution sur un bord de particule aux feuillets parallèles au faisceau d'électrons a donné une distance interplanaire de 5 Å pour un produit réduit par le césium. Cette distance, relativement faible, suggère - en accord avec la spectroscopie Mössbauer - un recouvrement des orbitales s du fer et p du graphite. Il en résulte un affaiblissement des liaisons fer - fer parallèles aux plans de graphène, qui explique leur grande longueur et la valeur élevée du coefficient de dilatation thermique de la phase c1. Celle-ci n'en reste pas moins stable jusqu'au-delà de 700°C.

En fin de compte, l'utilisation du "graphite micronique plat" aux particules facilement orientables, et l'association de plusieurs techniques physiques a permis d'aboutir à une description assez précise et complète des produits de réduction des composés G-$FeCl_3$ et G-$CoCl_2$ par les métaux alcalins lourds en phase vapeur.

Notre étude confirme divers aspects des travaux antérieurs, en particulier le caractère polyphasé des matériaux obtenus et l'existence de composés graphite-métal de transition. Elle apporte, en plus, des informations nouvelles: l'orientation des chlorures de césium et de rubidium en inclusion par rapport aux axes cristallographiques des monocristaux de graphite constituant la matrice des produits de réduction; la caractérisation de mailles planes dépendant du réducteur pour le fer intercalé; leur évolution par recuit vers une maille carrée unique de paramètre a = 3,48 Å; l'existence de cette même maille pour le cobalt intercalé, sont autant de données entièrement inédites.

Enfin les produits de réduction décrits dans notre travail présentent des différences très marquées d'un métal alcalin lourd à l'autre. Ceux-ci formant une famille très homogène, ces différences sont surprenantes. Elles montrent à quel point le réducteur influe sur l'orientation de la réduction. Ainsi s'explique, au moins en partie, la diversité des résultats décrits dans la littérature pour la réduction d'un même chlorure intercalé.

ANNEXES

ANNEXE I

TRAITEMENT DES SPECTRES EXAFS

Le traitement des spectres EXAFS a été effectué à l'aide des programmes mis au point par D.Bonnin, P.Kaiser, C.Fretigny et J.Desbarres, sur micro-ordinateur IBM-PC. Les fichiers bruts issus du poste EXAFS II du LURE contiennent l'intensité avant (I_0) et après (I_1) l'échantillon en fonction de l'énergie. Les spectres correspondants sont représentés sur la figure 46. Ils présentent un gros défaut ("glitche") dû au monochromateur. Le premier traitement consiste à supprimer les quelques points ainsi affectés sur chacun des deux fichiers. Le logarithme népérien du rapport des valeurs de ces deux fichiers, Log $(\frac{I_0}{I_1})$, fournit l'absorption en fonction de l'énergie (figure 47).

Les phénomènes que l'on observe sont superposés à un fond de variation de l'absorption en fonction de l'énergie, dû aux autres éléments présents dans l'échantillon. On va donc extrapoler cette variation en fonction de l'énergie, déjà visible avant le seuil, à l'ensemble du spectre. L'absorption avant le seuil peut être décrite par une fonction polynomiale de degré 1 qui est retranchée de la courbe d'absorption. La figure 48 représente le spectre d'absorption après soustraction de la contribution avant seuil.

Le traitement EXAFS proprement dit va pouvoir commencer.
L'échelle des énergies est transformée en une échelle de vecteurs d'onde. L'on est amené à s'éloigner du seuil pour éliminer la partie de la courbe correspondant au XANES. La portion de courbe suivante, limitée par des bornes en k choisies (3,90 à 6,10 $Å^{-1}$), et appelée zone de pondération, n'est prise en compte que pour partie de son amplitude par l'intervention d'un coefficient de pondération de 0,15. Les fonctions splines cubiques font l'interpolation et le lissage du spectre en k. La valeur du coefficient de spline S choisi est 0,25. Le lissage permet d'obtenir l'absorption correspondant à l'atome libre, appelée μ_0. Les variations de μ et μ_0 en fonction du vecteur d'onde sont représentées sur la figure 49.
La fonction χ (k) peut être calculée. La courbe χ (k) en fonction de k est représentée figure 50. La multiplication par une fenêtre limite la partie de courbe prise en compte pour les opérations suivantes. Après multiplication par k, l'effet d'une fenêtre de Hamming

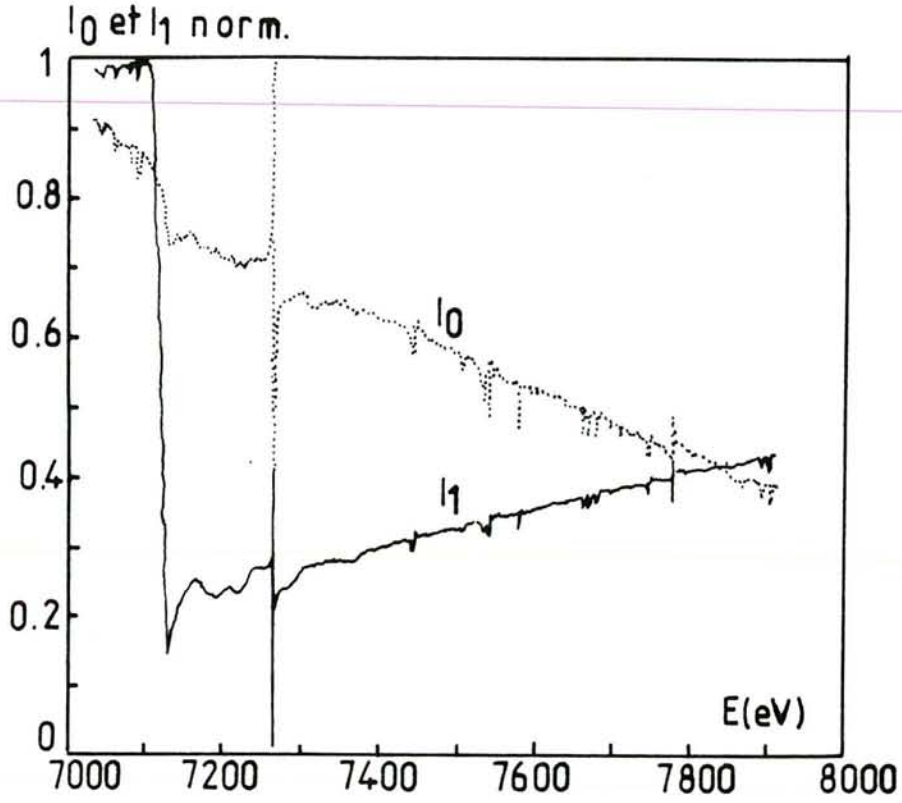


Figure 46 - Intensités expérimentales avant (I_0) et après (I_1) la traversée de l'échantillon en fonction de l'énergie.

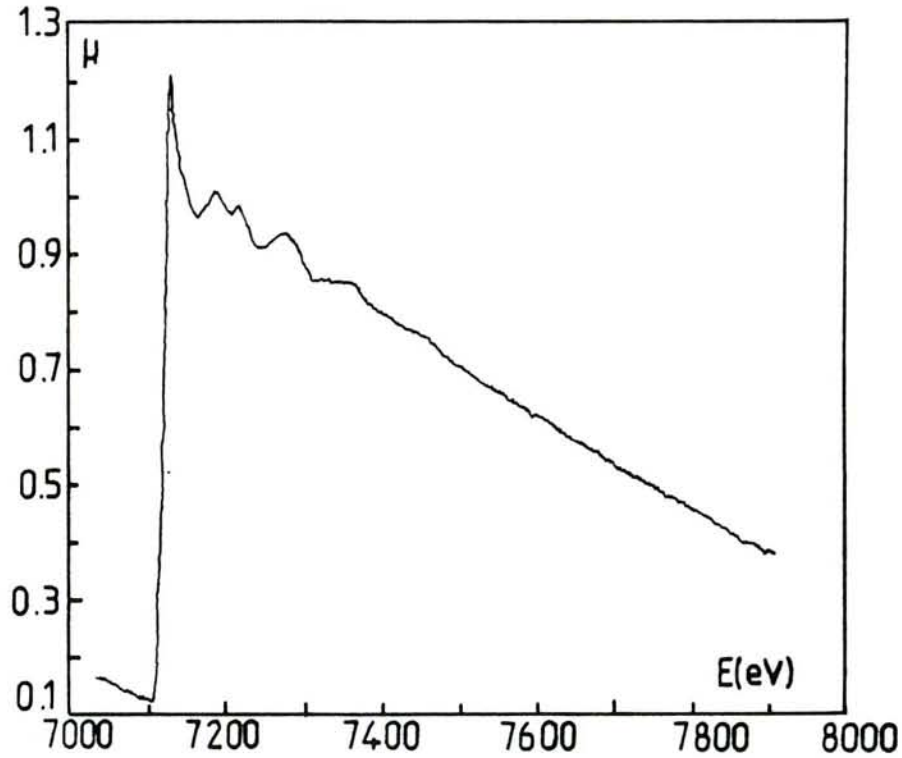


Figure 47 - Spectre d'absorption après élimination des valeurs incorrectes.

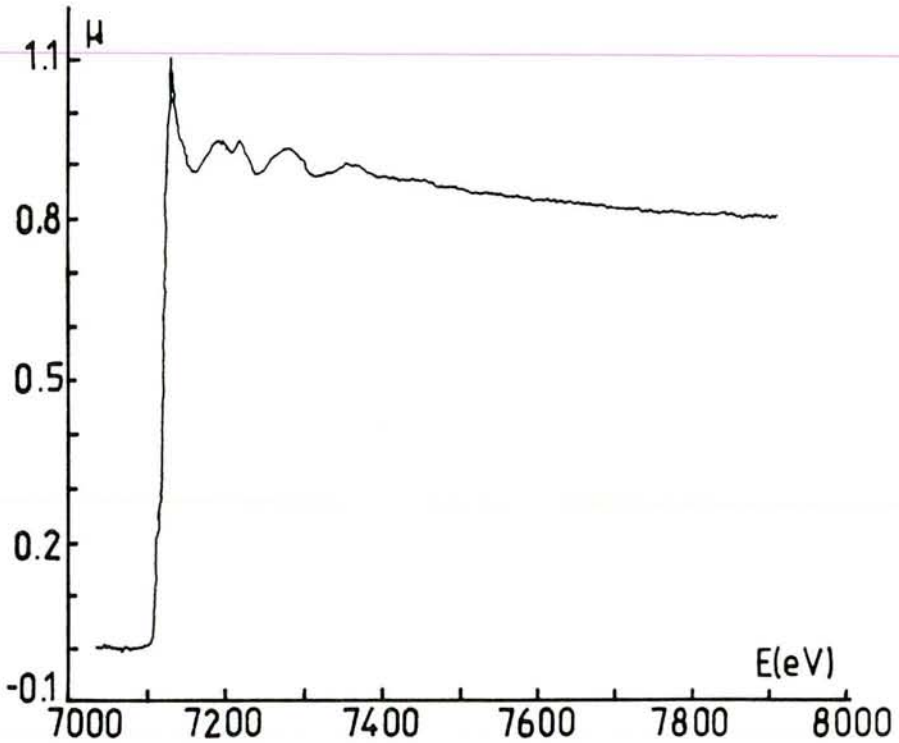


Figure 48 - Spectre d'absorption après soustraction de la contribution avant seuil et normalisation.

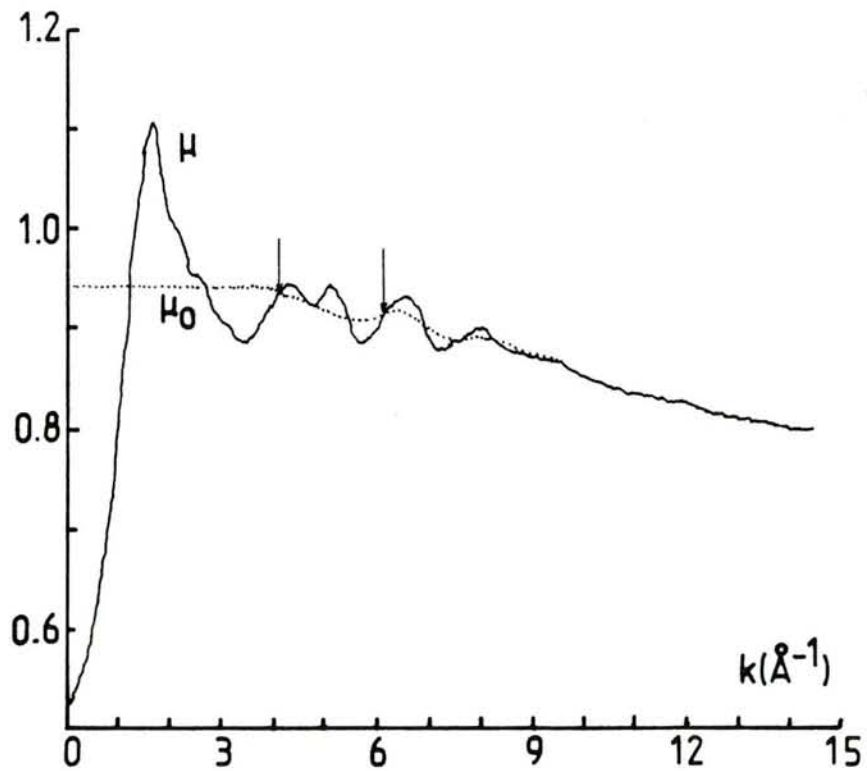


Figure 49 - Spectres d'absorption μ et μ_0 (atome libre). La zone pondérée est située entre les flèches.

dont on a fixé les bornes au plus près de l'axe des k est mis en évidence par comparaison des courbes χ (k) avant et après multiplication par cette fenêtre (figure 51).
Les bornes en k entre lesquelles la transformée de Fourier va être calculée sont alors fixées: 4,1 $Å^{-1}$ et 14 $Å^{-1}$.

La transformée de Fourier obtenue est représentée sur la figure 52. Elle comprend deux pics principaux, d'amplitude inégale centrés sur 2,2 et 4,7 Å. Ces distances doivent être corrigées de 0,3 environ pour se rapprocher des distances réelles.

Etant donnée la complexité de nos produits liée principalement à la présence de plusieurs phases, donc de plusieurs distances proches les unes des autres, nous avons choisi, pour l'ajustement, de travailler sur chaque pic séparément. Ces deux pics sont isolés avant de faire la transformée de Fourier inverse de chacun d'eux. Celle-ci sera comparée à celle calculée pour un modèle théorique proposé.
Les déphasages théoriques de Mc Kale et al. (Herman-Skillman) sont utilisés pour le seuil K du fer.

Ajustement du premier pic de la TF

Un modèle à quatre couches est proposé dont les paramètres sont reportés dans le tableau ci-dessous: dans l'ordre des distances croissantes, d'abord deux couches de carbone, puis une de fer et enfin une dernière de carbone.

Voisin	r (Å)	σ (Å)	λ (Å)	Nbre voisins	D (eV)
Carbone	2,109	0,046	4,00	2,00	- 7,50
Carbone	2,408	0,046	4,00	2,46	- 3,50
Fer	2,519	0,087	4,00	4,40	- 2,55
Carbone	2,954	0,046	4,00	4,12	- 3,62

r correspond à la distance de l'atome central à son voisin considéré
σ correspond au facteur d'agitation thermique (Debye Waller)
λ est le libre parcours moyen. Le facteur d'amortissement choisi en $\exp\left(\frac{-2r}{\lambda}\right)$ est compatible avec les libres parcours moyens envisagés.
D est le décalage donné, pour chaque type de voisins, au spectre théorique calculé. Ce paramètre prend en compte le fait que la valeur de E_{seuil} à l'origine est mal connue (décalages de seuil, déphasages).

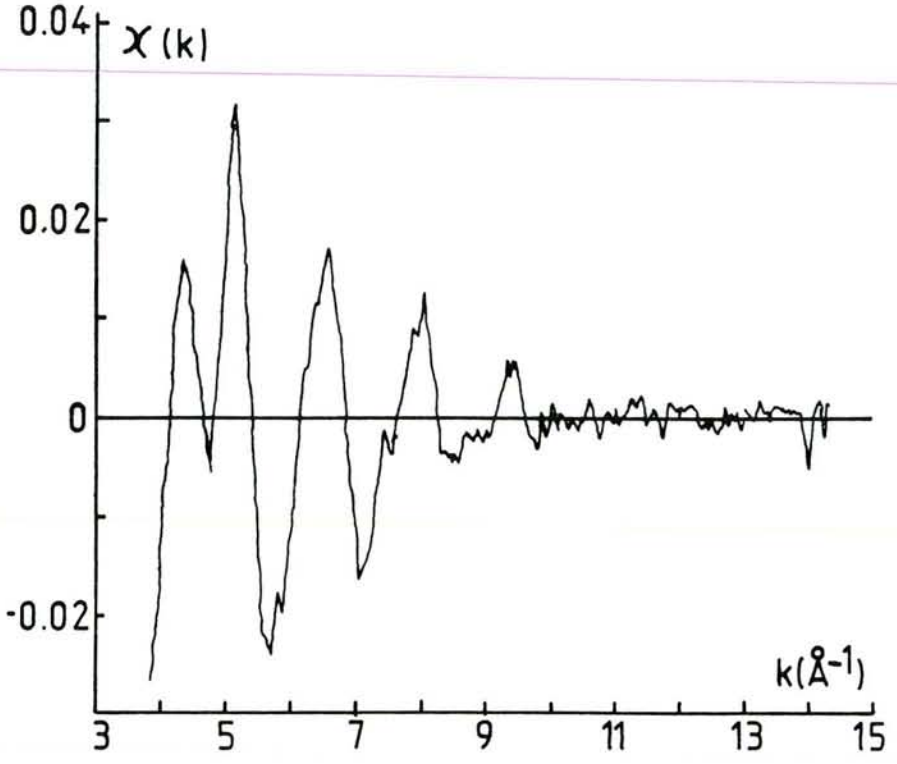


Figure 50 - Fonction d'absorption normalisée en fonction du vecteur d'onde.

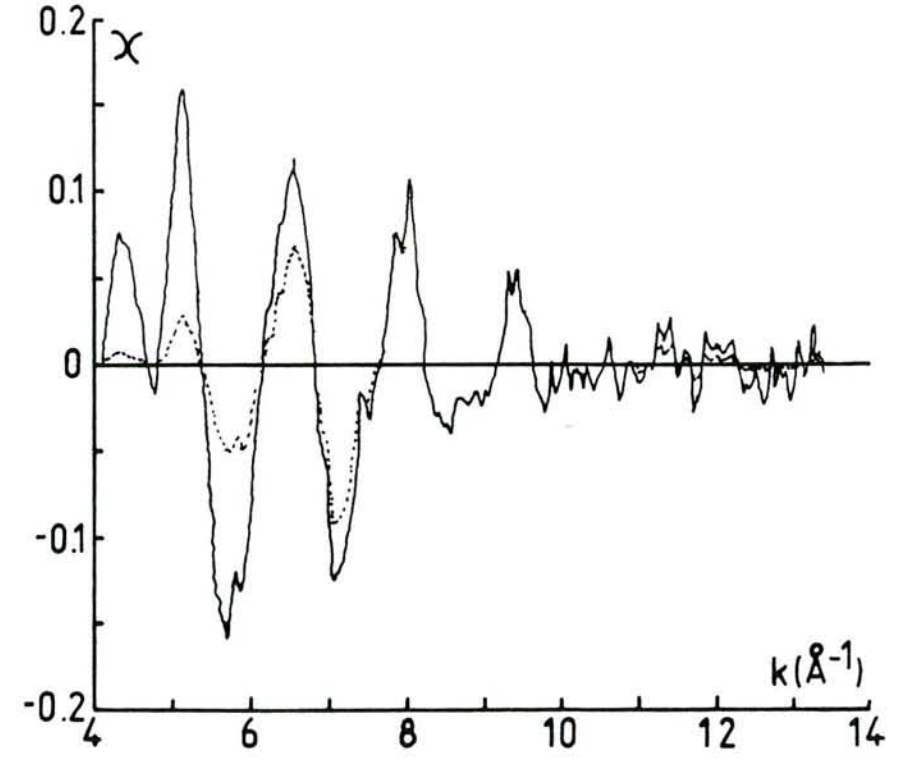


Figure 51 - Effet de la fenêtre sur la fonction d'absorption.

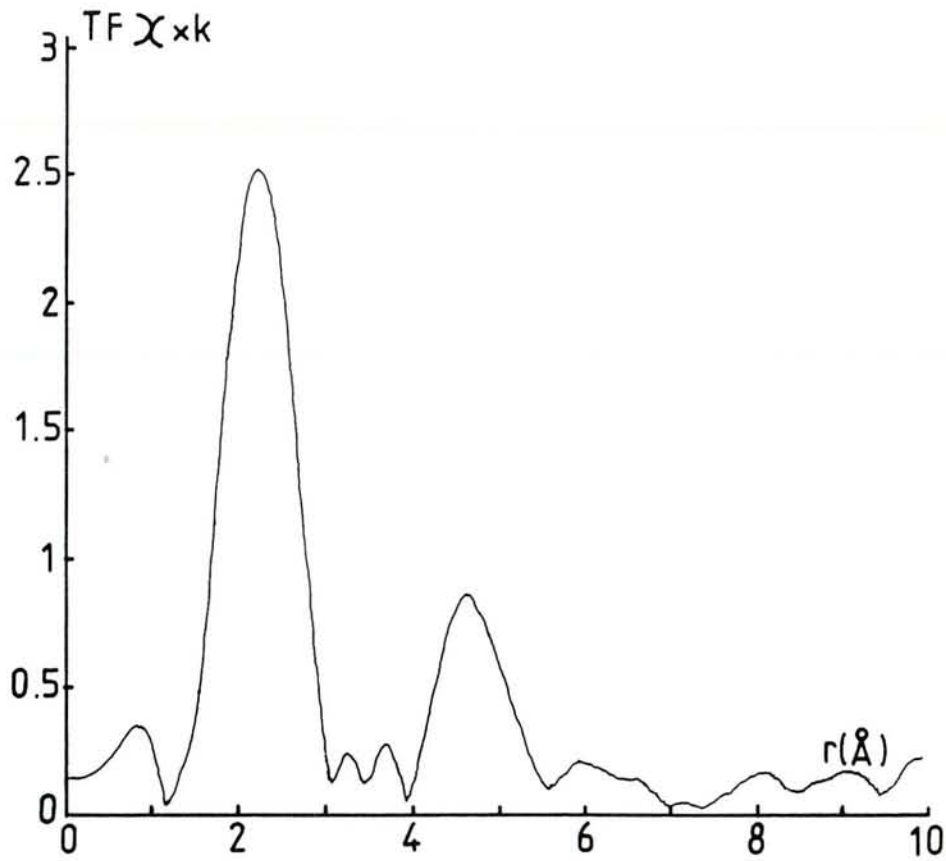


Figure 52 - Transformée de Fourier de la courbe 51.

Les paramètres proposés dans le tableau correspondent à un ajustement que l'on peut apprécier sur la figure 53 qui représente les courbes χ (k) expérimentale et théorique. Cet ajustement n'est pas parfait, le rapport de la somme des carrés des écarts sur la somme des carrés des valeurs du spectre ajusté est égal à 0,002. La transformée de Fourier réciproque (figure 54) présente peu d'écart entre les valeurs expérimentales et calculées.

Ajustement du second pic de la TF

En ce qui concerne le second pic de la TF, que nous supposons dû essentiellement à des interactions fer-fer, le travail d'ajustement est moins avancé. Des modèles à une couche de fer et à deux couches de fer ont été essayés. Le modèle actuel comporte deux couches dont les paramètres sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Voisin	r (Å)	σ (Å)	λ (Å)	Nbre voisins	D (eV)
Fer	4,485	0,060	4,60	3,00	- 4,30
Fer	4,889	0,060	4,60	6,40	- 2,90

L'ajustement reste médiocre (avec un facteur d'ajustement de 0,03), ce qui est facilement mis en évidence par les courbes χ (k) théorique et expérimentale représentées figure 55, ainsi que par les transformées de Fourier correspondantes (figure 56) dont les positions sont décalées.

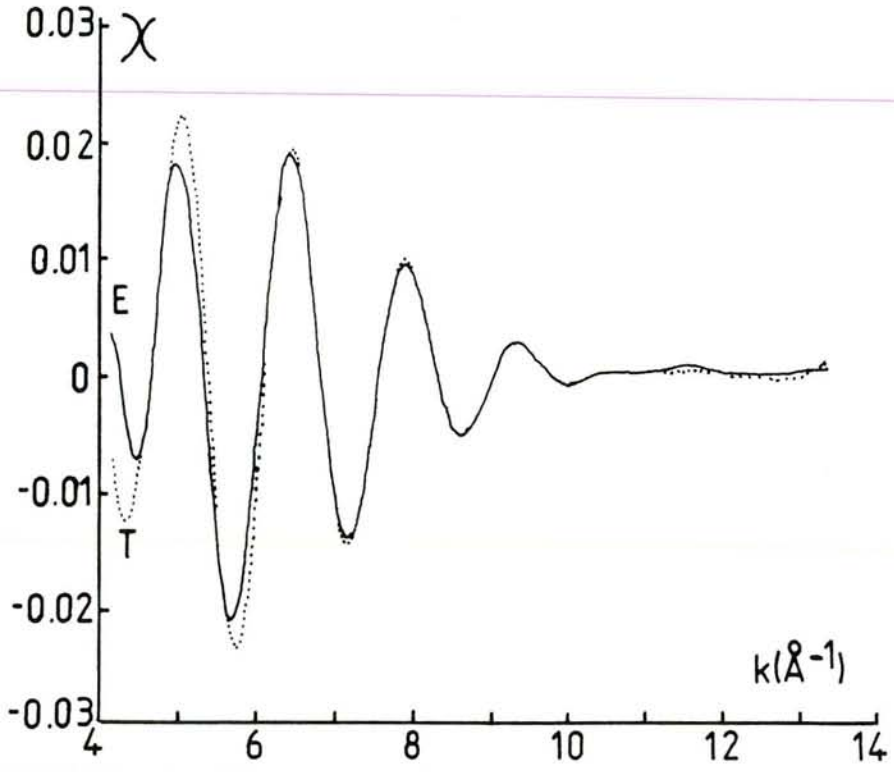


Figure 53 - Ajustement du premier pic de la TF.
E: courbe expérimentale; T: courbe théorique.

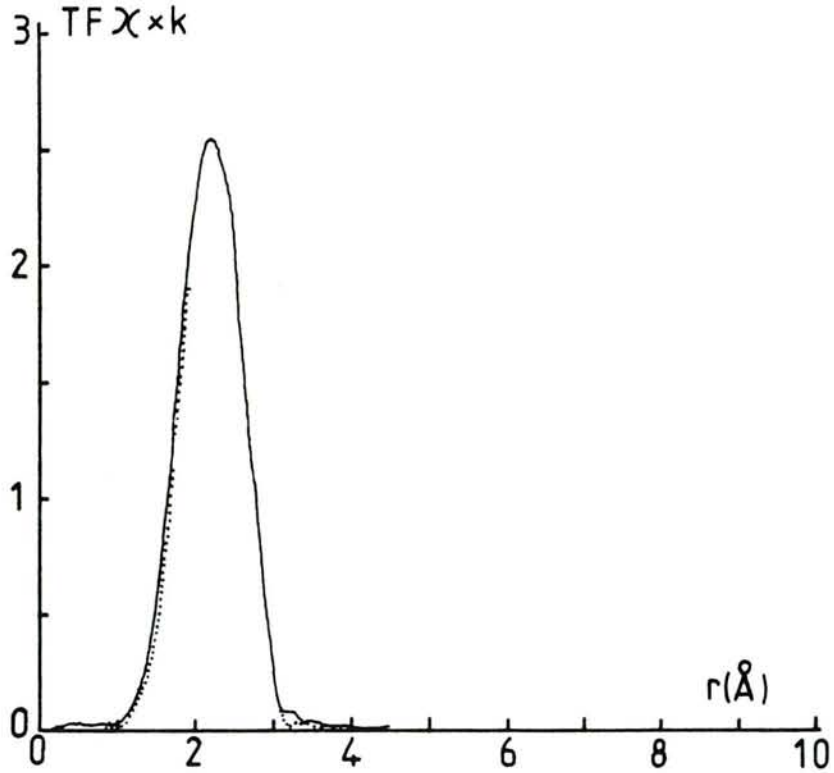


Figure 54 - Transformées de Fourier correspondant à la figure 53.

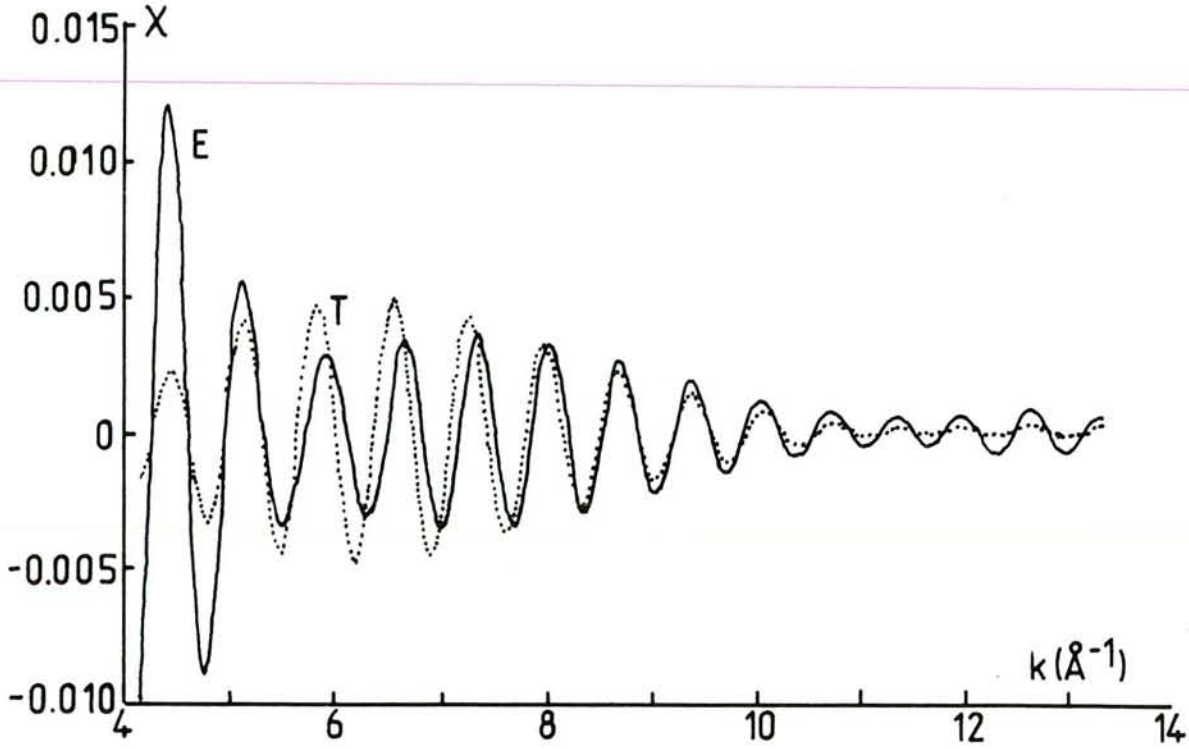


Figure 55 - Ajustement du second pic de la TF.
E: courbe expérimentale; T: courbe théorique.

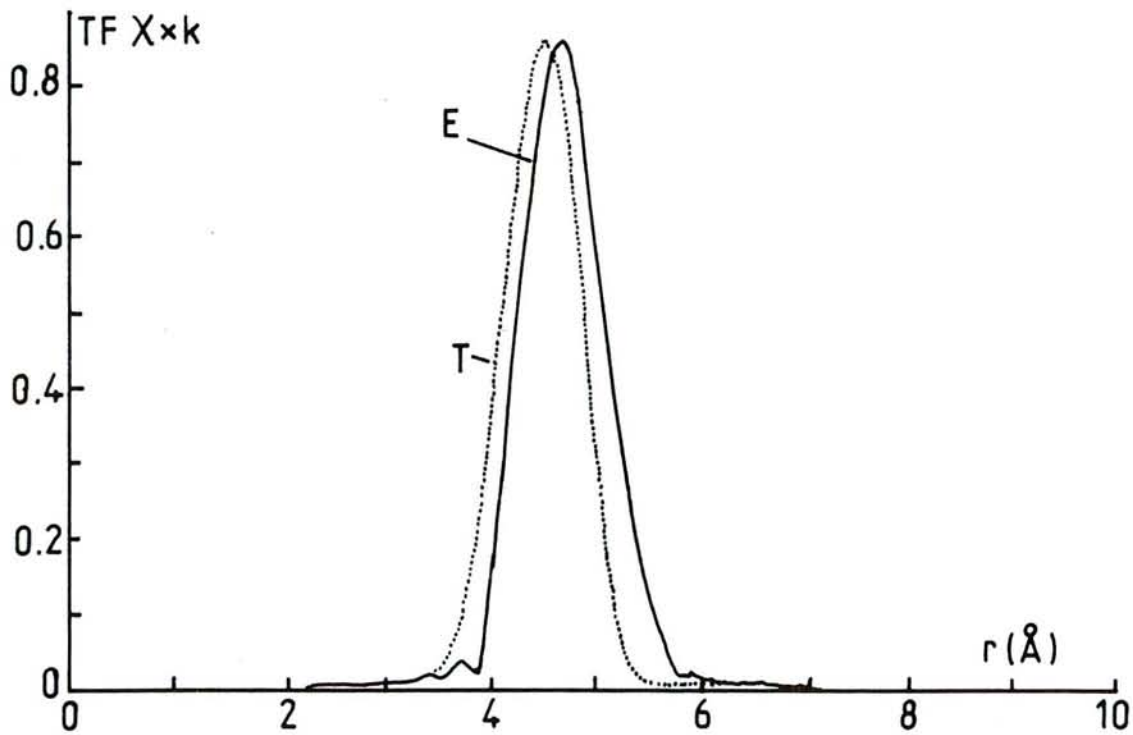


Figure 56 - Transformées de Fourier correspondant à la courbe 55.
E: courbe expérimentale; T: courbe théorique.

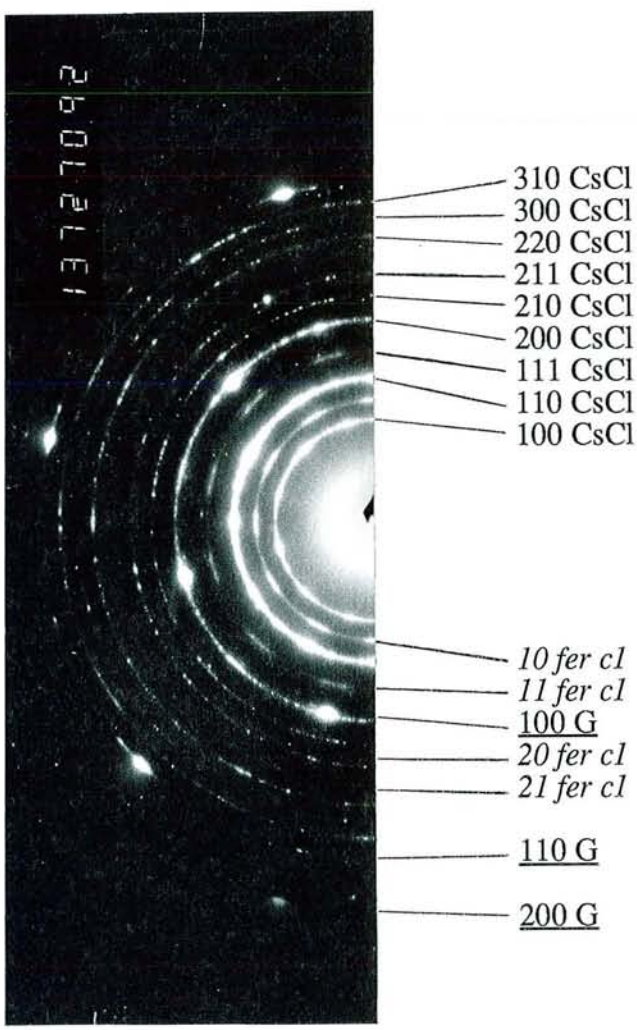
ANNEXE II

INDEXATION DES CLICHÉS DE MICRODIFFRACTION DES ÉLECTRONS

Les négatifs des clichés photographiques fournissant le plus grand nombre d'informations, l'étude des diagrammes de diffraction a donc été menée à partir de la source principale. Les tableaux présentés dans les pages qui vont suivre rassemblent les indexations proposées pour chacun des diagrammes décrits dans le paragraphe 5 du chapitre V.

Le tirage des positifs entraîne souvent une perte d'information. Les indexations portées sur les clichés sont donc moins nombreuses que celles indiquées dans les tableaux correspondants.
Par ailleurs, au cours des tirages, le centre des négatifs doit être exposé beaucoup plus longtemps que la périphérie; l'utilisation d'un diaphragme fermé progressivement au cours de l'exposition a permis d'obtenir un contraste suffisant au centre des clichés, mais la forme du diaphragme apparaît sur certains d'entre eux.

Cliché 17: G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C



G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C
Cliché 17: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	CsCl	Fer c1
4,14		100	
3,48			10
2,92		110	
2,46			11
2,39		111	
2,12	100		
2,07		200	
1,85		210	
1,74			20
1,69		211	
1,55			21
1,46		220	
1,37		300	
1,31		310	
1,23	110		22
1,190		222	
1,145		320	
1,103		321	
1,064	200		
0,999		410	
0,972		411	
0,921		420	
0,800	210		

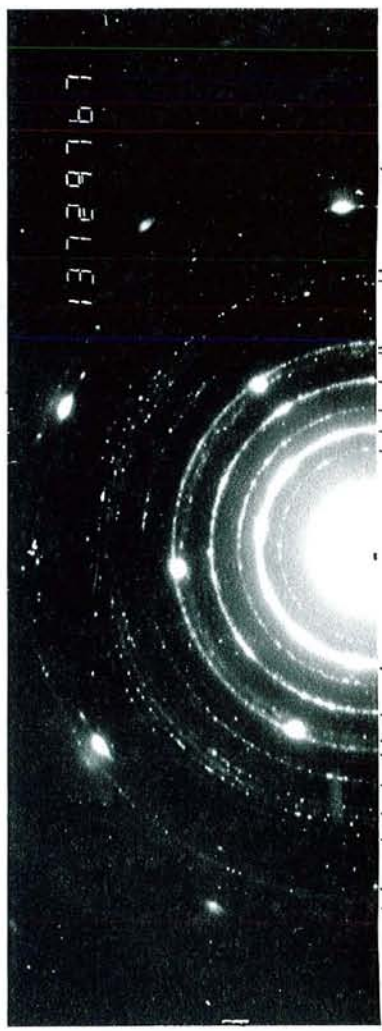
G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C
Cliché 18: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	CsCl	Fer α	Fer c1
4,92				(10)
4,14		100		
3,48				10 (11)
2,92		110		
2,46				11 (20)
2,39		111		
2,12	100			
2,07		200		
2,03			110	
1,85		210		
1,74				20 (22)
1,69		211		
1,55				21 (31)
1,46		220		
1,43			200	
1,37		300		
1,31		310		
1,23	110			22 (40)
1,17			211	
1,102		321		
1,062	200			
0,972		411		

G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C,
chauffé sous le faisceau à 340°C
Cliché 19: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	CsCl (c.c.)	Fer α	Fer c1
4,96				(10)
4,29		100		
3,51				10 (11)
2,99		110		
2,49				11 (20)
2,44		111		
2,12	100	200		
2,05			110	
1,89		210		
1,76				20 (22)
1,72		211		
1,57				21 (31)
1,50		220		
1,45			200	
1,40		300		
1,33		310		
1,23	110			22 (40)
1,18			211	
1,06	200			
1,02			220	

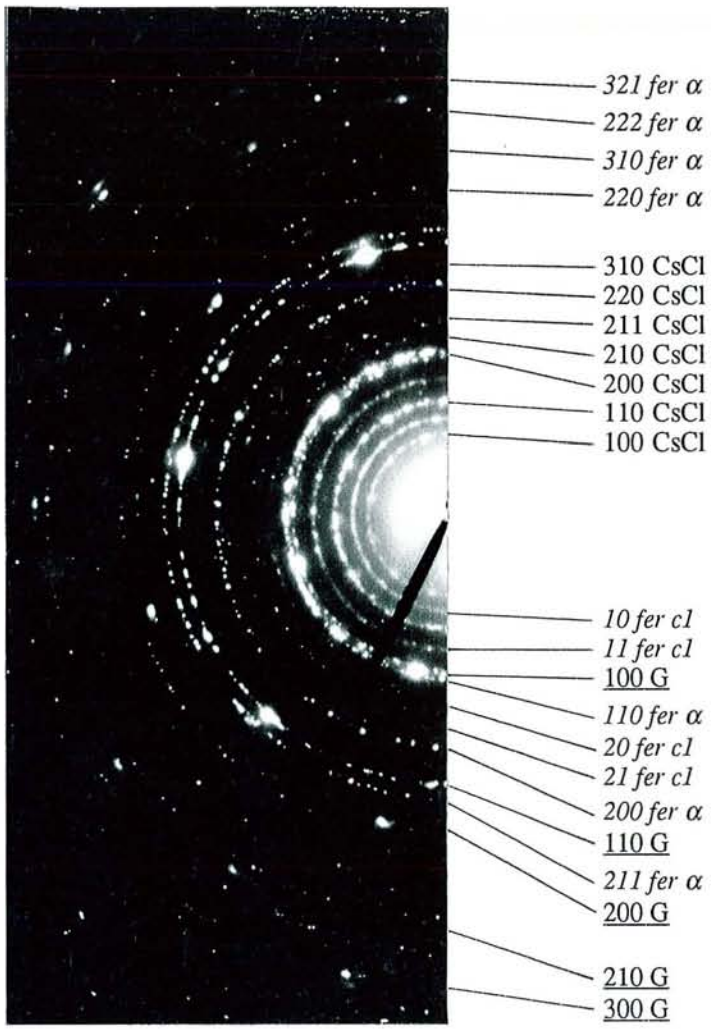
Cliché 20: G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C,
Chauffé sous le faisceau à 580°C



G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C,
chauffé sous le faisceau à 580°C
Cliché 20: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	CsCl (c.c.)	CsCl (c.f.c.)	Fer α	Fer c1
4,35		100			
3,55			200		10
3,05		110			
2,51			220		11
2,17		200			
2,14			311		
2,12	100				
2,05			222	110	
1,77					20
1,59			420		21
1,54		220			
1,50					
1,45				200	
1,23	110				
1,18				211	
1,06	200				
1,02				220	

Cliché 21: G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C, puis recuit à 730°C



G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C, puis recuit à 730°C
Cliché 21: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	CsCl	Fer α	Fer c1
4,12		100		
3,48				10
2,92		110		
2,46				11
2,13	100			
2,07		200		
2,03			110	
1,85		210		
1,74				20
1,69		211		
1,55				21
1,46		220		
1,43			200	
1,37		300		
1,31		310		
1,23	110			22
1,17			211	
1,102		321		
1,062	200			
1,014			220	
0,907			310	
0,826			222	
0,803	210			
0764			321	
0,710	300		310	

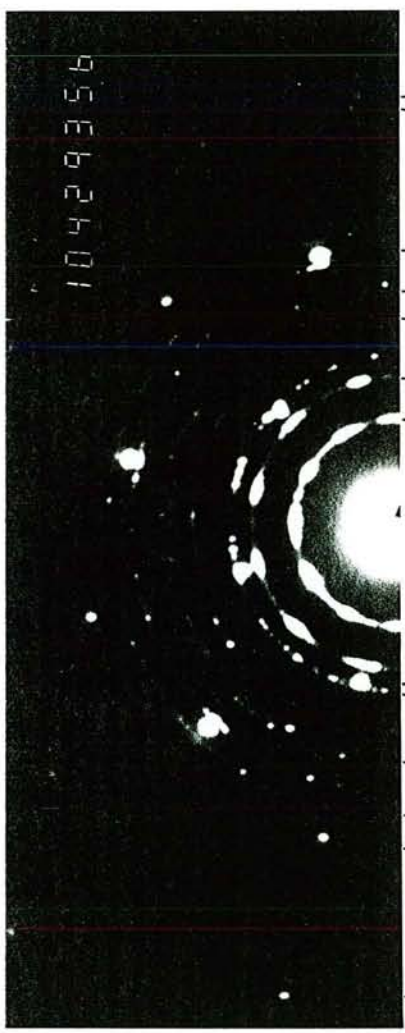
G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 100°C, puis lavé par HCl
Cliché 22: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	CsCl	Fer c1
4,14		100	
3,48			10
2,92		110	
2,46			11
2,39		111	
2,12	100		
2,07		200	
1,85		210	
1,74			20
1,69		211	
1,55			21
1,46		220	
1,38		300	
1,30		310	
1,23	110		22
1,190		222	
1,101		321	
1,062	200		
0,803	210		
0,710	300		

G-$FeCl_3$ réduit par le césium à 300°C
Cliché 23: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	CsCl	Fer c1
4,15		100	
3,48			10
2,92		110	
2,46			11
2,39		111	
2,12	100		
2,07		200	
1,85		210	
1,74			20
1,68		211	
1,55			21
1,46		220	
1,37		300	
1,31		310	
1,23	110		22
1,190		222	
1,103		321	
1,064	200		

Cliché 24: G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C

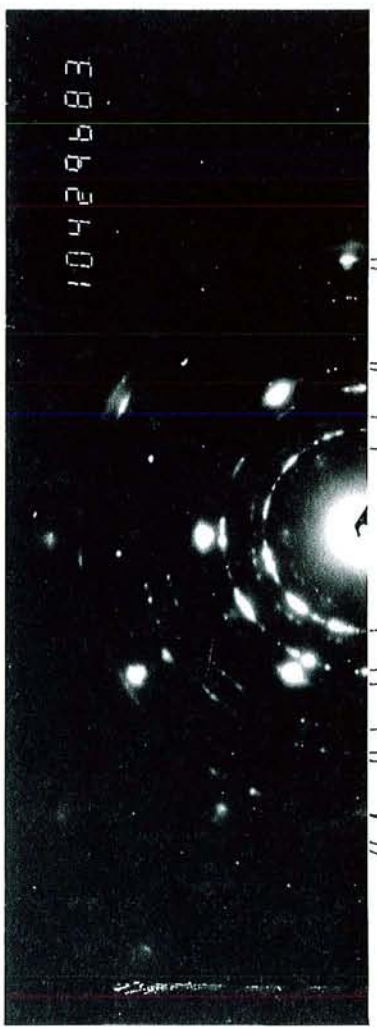


210 G
222 fer α
110 G
420 RbCl
400 RbCl
220 RbCl
200 RbCl
100 G
110 fer α
200 fer α
211 fer α
200 G
300 G

G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C
Cliché 24: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	RbCl	Fe α
3,30		200	
2,33		220	
2,12	100		
2,03			110
1,65		400	
1,47		420	
1,43			200
1,35		422	
1,27			
1,23	110		
1,17			211
1,06	200		
1,01			220
0,91			310
0,83			222
0,80	210		
0,71	300		

Cliché 25: G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C

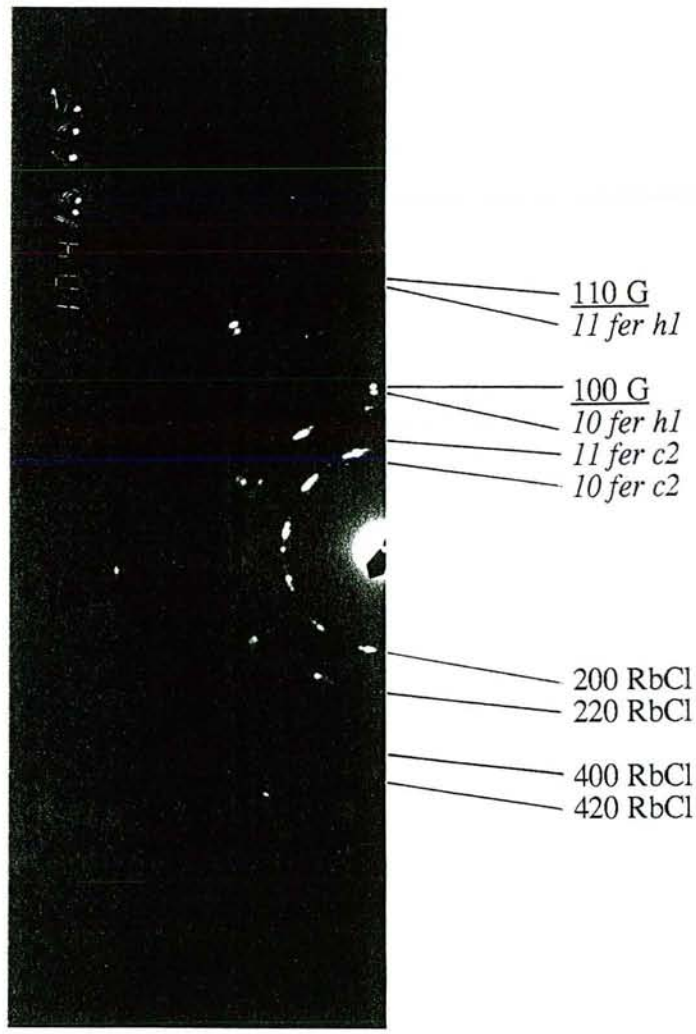


110 G
11 fer h1
110 fer α
20 fer c2
11 fer c2
10 fer c2
200 RbCl
220 RbCl
100 G
400 RbCl
420 RbCl
200 fer α
211 fer α
440RbCl
20 fer h1
200 G

G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C
Cliché 25: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	RbCl	Fer α	Fer c2	Fer h1
4,25					
4,10				10	
3,30		200			
2,90				11	
2,33		220			
2,12	100				
2,05				20	
2,03			110		
1,65		400			
1,47		420			
1,43			200 6pts		
1,35		422			
1,26					11
1,23	110				
1,17			211		
1,16		440			
1,08					20
1,062	200				
1,010			220		
0,906			310		
0,822					21
0,818					
0,802	210				
0,721					30
0,710	300				

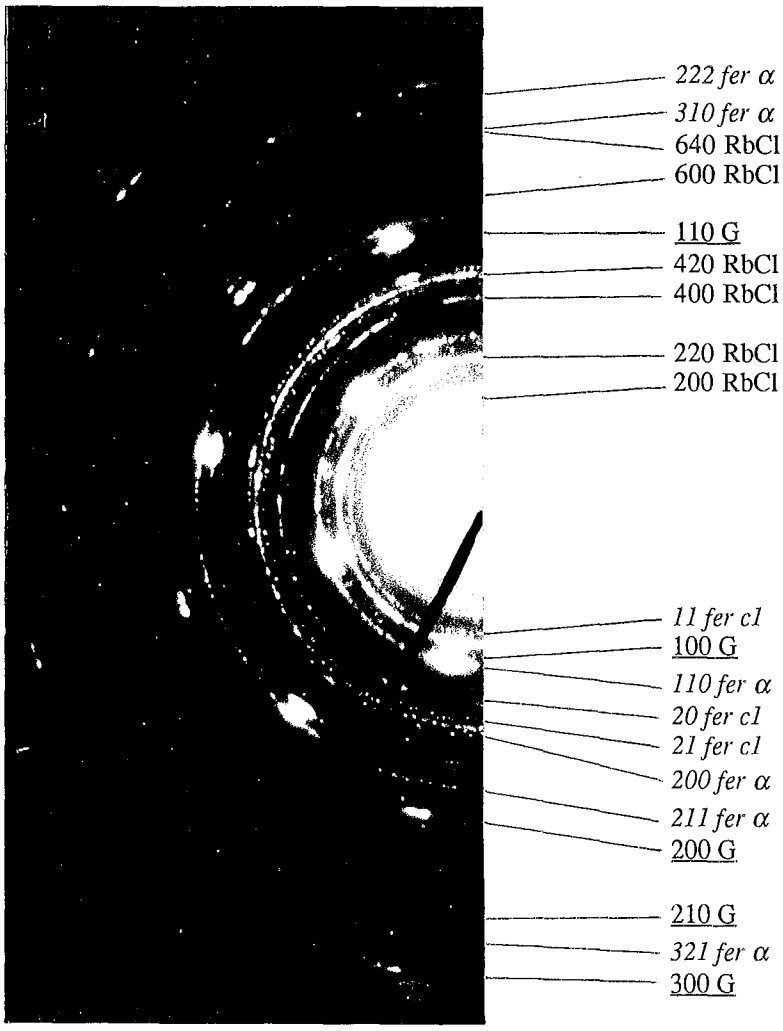
Cliché 26: G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C



G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C
Cliché 26: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	RbCl	Fer c2	Fer h1
4,10			10	
3,30		200		
2,90			11	
2,33		220		
2,17				10
2,12	100			
1,65		400		
1,47		420		
1,43				
1,26				11
1,23	110			
1,16		440		
1,08				20
1,06	200			
0,82				21
0,80	210			
0,72				30
0,71	300			

Cliché 27: G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C, puis recuit à 720°C



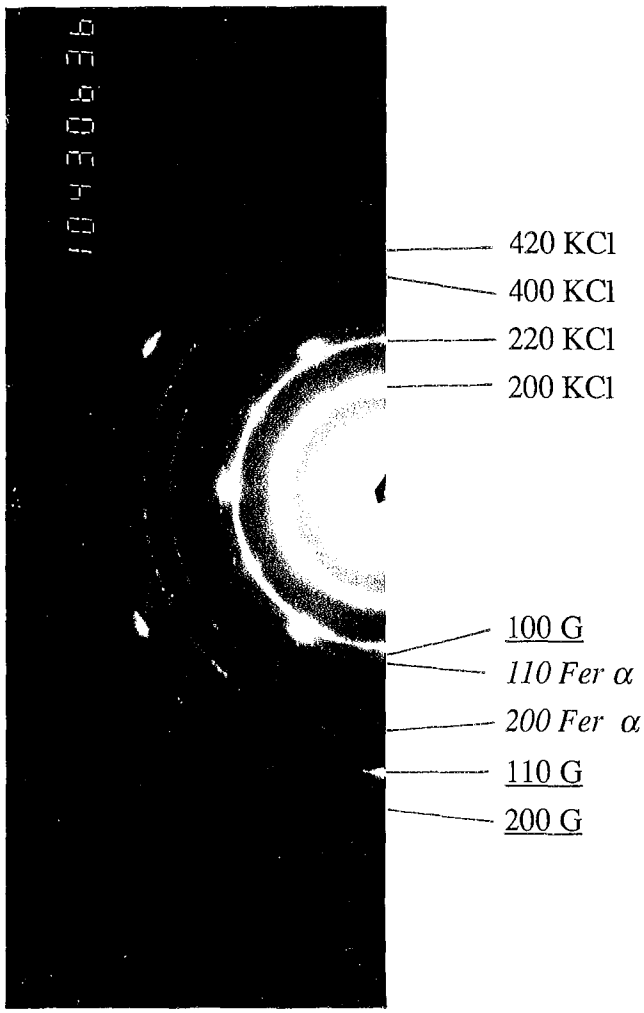
G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 100°C, puis recuit à 720°C
Cliché 27: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	RbCl	Fer α	Fer c1
3,32		200		
3,01				
2,52				11
2,33		220		
2,12	100			
2,03			110	
1,73				20
1,65		400		
1,54				21
1,47		420		
1,43			200	
1,34		422		
1,28				
1,23	110			
1,17			211	
1,10		600		
1,06	200			
1,01			220	
0,91		640	310	
0,82			222	
0,80	210			
0,77			321	
0,71	300			

G-$FeCl_3$ réduit par le rubidium à 300°C
Cliché 28: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	RbCl	Fer α	Fer c2	ε-Fe_2C
4,10				10	
3,30		200			
2,90				11	
2,33		220			100
2,16					002
2,12	100				
2,08					101
2,05				20	
2,03			110		
1,65		400			
1,47		420			
1,43			200		
1,36					110
1,24					103
1,23	110				
1,17			211		
1,16		440			112, 201
1,10		600			
1,06	200				
1,04		620			
1,01			220		
0,91		640	310		
0,80	210				
0,71	300				

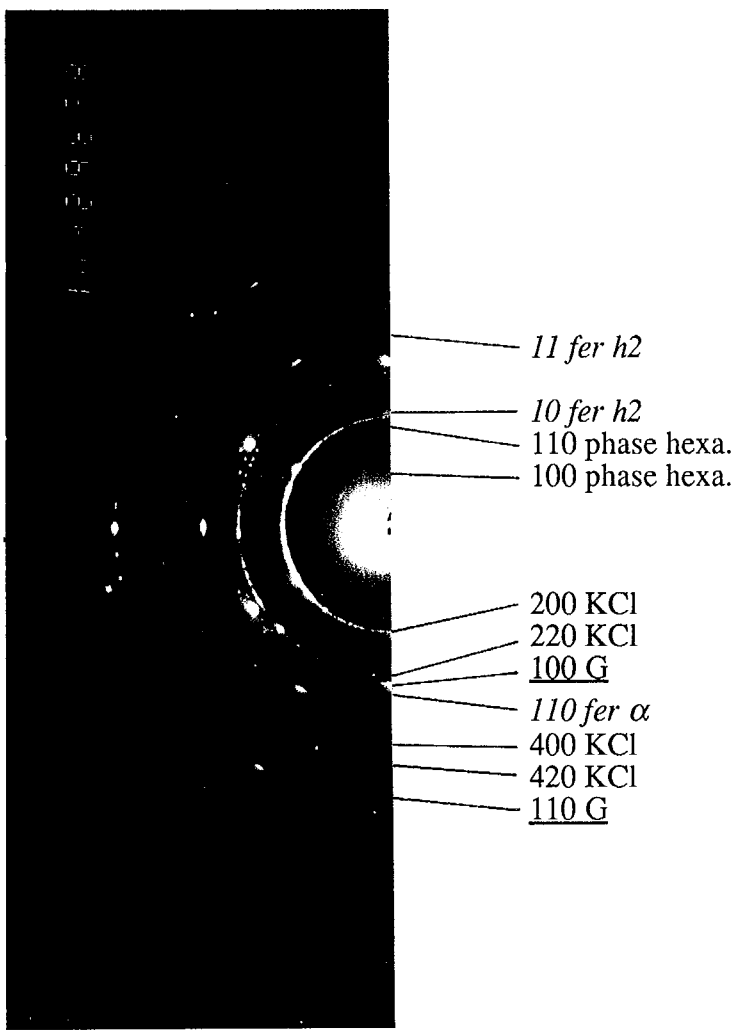
Cliché 29: G-$FeCl_3$ réduit par le potassium à 100°C



G-$FeCl_3$ réduit par le potassium à 100°C
Cliché 29: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	KCl	Fer α
3,15		200	
2,22		220	
2,12	100		
2,03			110
1,57		400	
1,43			200
1,41		420	
1,23	110		
1,17			211
1,11		440	
1,06	200		
0,99		620	
0,80	210		
0,71	300		

Cliché 30: G-$FeCl_3$ réduit par le potassium à 100°C



G-$FeCl_3$ réduit par le potassium à 100°C
Cliché 30: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	KCl	Fer α	Fer h2	Phase hexa
6,10					100
3,50					110
3,14		200			
3,07				10	
2,22		220			
2,12	100				
2,03			110		
1,77				11	
1,57		400			
1,53				20	
1,43			200		
1,41		420			
1,23	110				
1,17			211		
1,06	200				
1,05		600			
1,02				30	

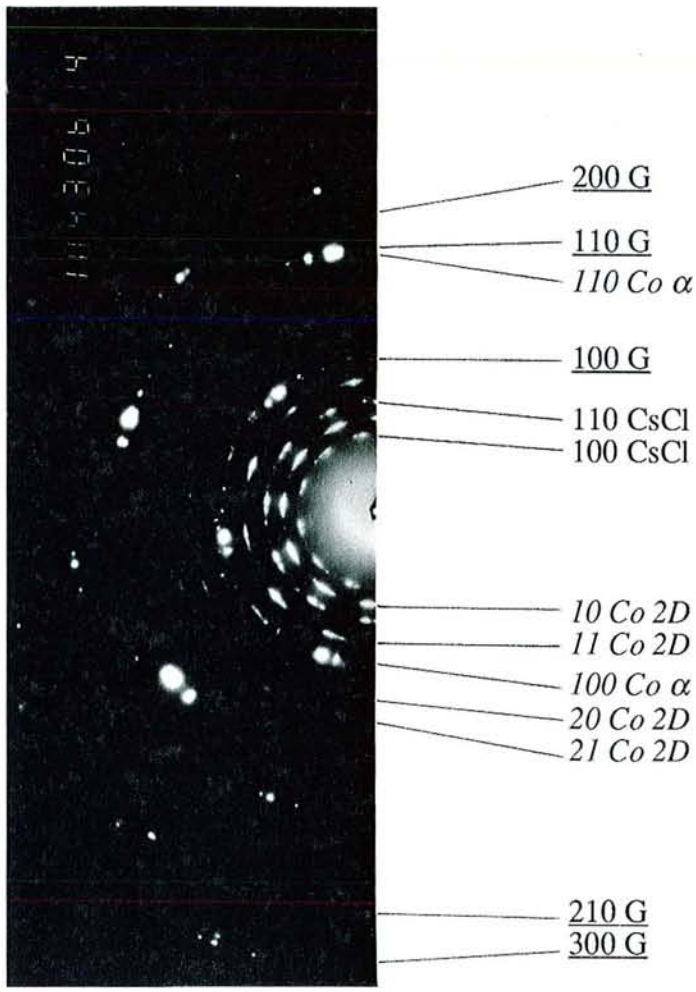
G-$FeCl_3$ réduit par le potassium à100°C, puis recuit à 700°C
Cliché 31: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	KCl	Fer α	Fer c1	Phase hexa
6,08					100
3,77					
3,51					110
3,49				10	
3,14		200			
3,04					200
2,91					
2,69					
2,58					
2,46				11	
2,30					210
2,22		220			
2,12	100				
2,03			110		
2,02					300
1,82		222			
1,75					220
1,74				20	
1,68					310
1,57		400			
1,55				21	
1,52					400
1,43			200		
1,32					410
1,30					
1,23	110				
1,21					500
1,17			211		330
1,14					
1,06	200				
1,05		600			
0,91			310		
0,88					
0,80	210				
0,71	300				

Domaine extérieur aux particules
(échantillon contenant du fer)
Cliché 32: liste des réflexions

d (Å)	Fer α
2,03	110
1,43	200
1,17	211
1,013	220
0,906	310
0,827	222
0,766	321

Cliché 35: G-$CoCl_2$ réduit par le césium à 100°C



G-$CoCl_2$ réduit par le césium à 100°C
Cliché 35: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	CsCl	Co α	Co 2D
4,15		100		
3,48				10
2,93		110		
2,46				11
2,16			100	
2,12	100			
2,07		200		
1,86		210		
1,74				20
1,55				21
1,47		220		
1,31		310		
1,25			110	
1,23	110			
1,16				
1,06	200			
0,814				
0,801	210			
0,720				
0,709	300			

G-$CoCl_2$ réduit par le césium à 200°C
Cliché 36: liste des réflexions

d (Å)	Graphite	CsCl	Co α	Co 2D
4,15		100		
3,48				10
2,93		110		
2,46				11
2,16			100	
2,12	100			
2,07		200		
1,86		210		
1,74				20
1,55				21
1,47		220		
1,31		310		
1,25			110	
1,23	110			
1,16				
1,06	200			
1,104		321		
0,814				
0,801	210			
0,720				
0,709	300			

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. R.Gross, *Thèse d'ingénieur-docteur*, Université de Nancy (1962).

2. M.E.Vol'pin, Yu.N.Novikov, Yu.T.Struchkov et V.A.Semion
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim 11 (1970) 2608-9.
(*Bull.of the Acad. of Sciences of the USSR, Div. of Chem. Sci.* (1970) 2452-3).

3. M.E.Vol'pin, Yu.T.Struchkov, Yu.N.Novikov et V.A.Semion
Zh. Obshch. Khim. 41, 1 (1971) 242.
(*J. of the general chemistry of the USSR* (1971) 241).

4. Yu.N.Novikov, M.E.Kazakov, A.V.Zvarykina, I.S.Astakhova et M.E.Vol'pin
Zh. Strukt. Khim. 12, 3 (1971), 486-95.
(*J. of Struct. Chem.* (1971) 446-53).

5. Yu.S.Karimov, A.V.Zvarykina et Yu.N.Novikov
Soviet Physics, Solid State 13, 10 (1972) 2388-91.

6. R.A.Stukan, Yu.N.Novikov, V.A.Povitskii et A.N.Salugin
Soviet Physics, Solid State 14, 11 (1973) 2914-15.

7. Yu.N.Novikov, V.A.Postnikov, A.V.Nefed'ev et M.E.Vol'pin
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 10 (1975) 2381-2.
(*Bull. of the Acad. of Sciences of the USSR, Div. of Chem. Sci* (1975) 2273).

8. M.E.Vol'pin, Yu.N.Novikov, N.D.Lapkina, V.I.Kasatochkin, Yu.T.Struchkov, M.E.Kazakov, R.A.Stukan, V.A.Povitskij, Yu.S.Karimov et A.V.Zvarikina
J. Am. Chem. Soc. 97, 12 (1975) 3366-73.

9. A.V.Nefed'ev, R.A.Stukan, V.A.Postnikov,V.B.Shur, Yu.N.Novikov, M.E.Vol'pin
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 10 (1976) 2376-8.

10. M.E.Vol'pin, Yu.N.Novikov, V.A.Postnikov, V.B.Shur, B.Bayerl, L.Kaden, M.Wahren, L.M.Dmitrienko, R.A.Stukan, A.V.Nefed'ev
Z. Anorg. Allg. Chem. 428 (1977) 231-6.

11. A.V Nefed'ev, R.A.Stukan, V.A.Makarov, V.A.Kondakov, A.T.Shuvaev, N.D.Lapkina, Yu.N.Novikov, M.E.Vol'pin
Zh. Strukt. Khim. 21, 2 (1980) 68-72.

12. A.T.Shuvayev, A.P.Kosinov, Yu.N.Novikov, N.D.Lapkina et M.E.Vol'pin
Inorg. Chim. Acta 54 (1981) L35-7.

13. Yu.N.Novikov et M.E.Vol'pin
Physica B 105 (1981) 471-7.

14. V.A.Zhorin, A.V.Nefed'ev, V.A.Linskii, Yu.N.Novikov, R.A.Stukan, M.E.Vol'pin, V.I.Gol'danskii, N.S.Enikolopy
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 256, 3 (1981) 598-600.

15. Ya.A.Kalashnikov, N.V.Timofeyeva, V.I.Farafontov, V.I.Goldansky, R.A.Stukan, V.A.Nefedyev, M.E.Vol'pin, Yu.N.Novikov, N.D.Lapkina
Synthetic Metals 4 (1982) 363-70.

16. M.E.Vol'pin, Yu.N.Novikov
Mekhanizm Kataliza, Novosibirsk 2 (1984) 100-12.

17. K.Kalucki, A.W.Morawski, W.Arabczyk
Stud. Surf. Sci. Catal. 7 (1981) 1496-7.

18. K.Kalucki et A.W.Morawski
Proc. Int. Conf. on Carbon,"Carbon 86" (Baden Baden, R.F.A.) (1986) 531-2

19. K.Kalucki et A.W.Morawski
Reactivity of Solids 4 (1987) 269-73

20. K.Kalucki et A.W.Morawski
Reactivity of Solids 6 (1988) 29-38.

21. A.W.Morawski, K.Kalucki, A.Pron, Z.Kucharski, M.Lukasiak et J.Suwalski
Reactivity of Solids 7 (1989) 199-205.

22. A.W.Morawski et K.Kalucki
Carbon 27, 6 (1989) 951-53.

23. K.Kalucki et A.W.Morawski
Synthetic Metals 34 (1989) 713-18.

24. K.Kalucki et A.W.Morawski
J. Chem. Tech. Biotechnol. 47 (1990) 357-63.

25. P.P.Vaishnava et P.A.Montano
J. Phys. Chem. Solids 43, 9 (1982) 809-15.

26. R.Erre, F.Béguin, D.Guérard, S.Flandrois
Proc. Int. Conf. on Carbon,"Carbon 86" (Baden Baden, R.F.A.) (1986) 516-8.

27. A.Messaoudi, R.Erre et F.Béguin
Proc. Int. Coll. on Layered Compounds (Pont-à-Mousson, France) D.Guérard et P.Lagrange ed. (1988) 77-81.

28. R.Erre, A.Messaoudi et F.Béguin
Synthetic Metals 23 (1988) 493-501.

29. P.Kaiser, A.Messaoudi, D.Bonnin, R.Erre et F.Béguin
J. de Chimie Physique 86, 7/8 (1989) 1787-92.

30. P.Kaiser, D.Bonnin, R.Cortès
Proc. Int. Coll. on Layered Compounds (Pont-à-Mousson, France) D.Guérard et P.Lagrange ed. (1988) 245-50.

31. R.Vangélisti et A.Hérold
C. R. Acad. Sc. Paris, Série C 286 (1978) 289-90.

32. R.Vangélisti et A.Hérold
Materials Science and Engineering 31 (1977) 67-72.

33. A.Métrot, R.Vangélisti, P.Willmann et A.Hérold
Electrochimica Acta 24 (1979) 685-92.

34. J.G.Hooley, M.W.Bartlett, B.V.Liengme et J.R.Sams
Carbon 6 (1968) 681-5.

35. S.Parkash, S.K.Chakrabartty, J.G.Hooley
Carbon 16 (1978) 231-4.

36. M.Ichikawa, T.Kondo, K.Kawase, M.Sudo, T.Onishi, K.Tamaru
J. C. S. Chem. Comm (1972) 176-7.

37. M.Suzuki, P.C.Chow et H.Zabel
Phys. Rev. B 32, 10 (1985) 6800-4.

38. M.J.Tricker, E.L.Evans, P.Cadman, N.C.Davies, B.Bach
Carbon 12 (1974) 499-502.

39. K.G.Saunders et J.R.Fryer
Proc. fifth London Int. Carbon and Graphite Conf. Vol.II, London (1978) 738-44.

40. G.Bewer, N.Wichmann et H.P.Boehm
Materials Science and Engineering 31 (1977) 73-6.

41. R.Schlögl, P.Bowen, G.R.Millward, W.Jones, H.P.Boehm
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 79 (1983) 1793-1818.

42. R.Schlögl et H.P.Boehm
Proc. Int. Conf. on Carbon (Philadelphia, U.S.A.) (1981) 373-4.

43. Ph.Touzain, A.Chamberod, A.Briggs
Materials Science and Engineering 31 (1977) 77-81.

44. R.Yazami, Ph.Touzain et L.Bonnetain
Synthetic Metals 7 (1983) 169-76.

45. R.Yazami et Ph.Touzain
Solid State Ionics 9/10 (1983) 489-94.

46. R.Yazami, Ph.Touzain, G.Chouteau, A.Briggs
Synthetic Metals 12 (1985) 485-9.

47. R.Yazami, G.Chouteau, Ph.Touzain et A.Briggs
J. de Physique 46 (1985) 1961-5.

48. R.Yazami
Synthetic Metals 20 (1987) 383-6.

49. G.Chouteau, R.Yazami
Synthetic Metals 23 (1988) 243-8.

50. C.Meyer, G.Chouteau et R.Yazami
Proc. Int. Coll. on Layered Compounds (Pont-à-Mousson, France) D.Guérard et P.Lagrange ed. (1988) 217-22.

51. R.Yazami, C.Meyer, G.Chouteau
MRS Fall Meeting (Boston, U.S.A.) Ext. Abstr. M.Endo, M.S. and G.Dresselhaus ed. (1988) 93-5

52. G.Chouteau
MRS Fall Meeting (Boston, U.S.A.) Ext. Abstr. M.Endo, M.S. and G.Dresselhaus ed. (1988) 61-3.

53. Ph.Touzain, B.Marcus, Y.Maeda et L.Bonnetain
Proc. Int. Coll. on Layered Compounds (Pont-à-Mousson, France) D.Guérard et P.Lagrange ed. (1988) 131-6.

54. G.K.Nguessan et Ph.Touzain
Proc. Int. Coll. on Layered Compounds (Pont-à-Mousson, France) D.Guérard et P.Lagrange ed. (1988) 137-42.

55. G.K.Nguessan et Ph.Touzain
Synthetic Metals 34 (1989) 267-71.

56. R.H.Herber, M.Katada
J. Inorg. Nucl. Chem. 41, 8 (1979) 1097-100.

57. B.Pritzlaff, H.Stahl
Carbon 15 (1977) 399-402.

58. V.G.Jadhao, R.M.Singru, G.M.Joshi, K.P.R.Pisharody, C.N.R.Rao
Z. Phys. Chem. Neue Folge 92 (1974) 139-47.

59. E.Kikuchi, T.Ino, Y.Morita
J. Catal. 57, 1 (1979) 27-34.

60. K.Aika, T.Yamaguchi, T.Onishi
Appl. Catal. 23, 1 (1986) 129-37.

61. D.Braga, A.Ripamonti, D.Savoia, C.Trombini et A.Umani-Ronchi
J. C. S. Chem. Comm. (1978) 927-8.

62. D.Braga, A.Ripamonti, D.Savoia, C.Trombini et A.Umani-Ronchi
J. C. S. Dalton (1979) 2026-8.

63. D.Braga, A.Ripamonti, D.Savoia, C.Trombini, A.Umani-Ronchi
J. C. S. Dalton. Letters (1981) 329-30.

64. H.Schäfer-Stahl
J. C. S. Dalton Letters (1981) 328-9.

65. M.Inagaki, Y.Shiwachi et Y.Maeda
Journal de Chimie Physique 81, 11/12 (1984) 847-52.

66. A.Mabchour, *Doctorat de l'Université de Nancy I* (1990).

67. H.Klotz et A.Schneider
Naturwiss. 49 (1962) 448.

68. A.Knappwost et W.Metz
Z. Phys. Chem. Neue Folge 64, (1969) 178-86.

69. A.Knappwost et W.Metz
Naturwiss. 56, 2 (1969) 85.

70. G.K.N'Guessan, *Thèse de l'I.N.P.G.* (1989).

71. A.Messaoudi, *Doctorat de l'Université d'Orléans* (1989).

72. R.A.Stukan, V.A.Prusakov, Yu.N.Novikov, M.E.Vol'pin et V.I.Gol'danskii
Zh. Strukt. Khim. 12, 4 (1971) 622-8 (*J. of Struct. Chem.* (1971) 567-72).

73. Yu.N.Novikov, M.E.Vol'pin, V.E.Prusakov, R.A.Stukan, V.I.Gol'danskii, V.A.Semion et Yu.N.Struchkov
Zh. Strukt. Khim. 11, 6 (1970) 1039-47 (*J. of Struct. Chem.* (1970) 970-6).

74. A.Knappwost et W.Metz
Naturwiss. 53 (1966) 152.

75. D.J.Smith, R.M.Fisher et L.A.Freeman
J. of Catalysis, 72 (1981) 51-65.

76. M.Armand et P.Touzain
Materials Science and Engineering 31 (1977) 319-29.

77. S.Parkash, S.K.Chakrabartty, J.G.Hooley
Carbon 15 (1977) 307-10.

78. C.Meyer, R.Yazami et G.Chouteau
J. Phys. France 51 (1990) 1239-52.

79. C.Meyer, R.Yazami, G.Chouteau et J-L.Hodeau
Proc. Int. Conf. on Carbon, "Carbon 90" (Paris, France) (1990) 422-3.

80. F.Béguin, A.Messaoudi, J.N.Rouzeau et R.Erre
Proc. Int. Conf. on Carbon, "Carbon 90" (Paris, France) (1990) 656-7.

81. F.Béguin
Proc. Réunion Ann. Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion (Nantes 1989) 33-6.

82. A.T.Shuvaev, V.A.Kondakov, V.N.Uvarov, K.Khal'maier, N.D.Lapkina, V.A.Postnikov, Yu.N.Novikov et M.E.Vol'pin
Zh. Strukt. Khim. 20, 4 (1979) 736-8 (*J. of Struct. Chem.* (1980) 624-7).

83. A.T.Shuvaev, B.Y.Khel'mer, T.A.Lyubeznova, V.L.Kraizman, A.S.Mirmil'shtein, L.D.Kvacheva, Yu.N.Novikov et M.E.Vol'pin
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz. 49, 8 (1985) 1471-5.
(Bull. of the Acad. of Sciences of the USSR, Phys. Ser. (1985) 14-8).

84. G.Furdin, L.Hachim, D.Guérard et A.Hérold
C. R. Acad. Sc. Paris Série II 301, 9 (1985) 579-82.

85. Catalogue Alfa Ventron (1984) 27-8.

86. D.Guérard et A.Hérold
C. R. Acad. Sc. Paris Série C 279 (1974) 455-6 et 280 (1975) 729-30.

87. D.Guérard et A.Hérold
C. R. Acad. Sc. Paris Série C 281 (1975) 929-31.

88. W.Rüdorff et H.Schulz
Z. Anorg. Allg. Chem. 245 (1940) 121-56.

89. A.T.Shuvayev, B.Yu.Helmer, T.A.Lyubeznova, V.L.Kaizman, A.S.Mirmilstein, L.D.Kvacheva, Yu.N.Novikov et M.E.Vol'pin
J. Phys. France 50 (1989) 1145-51.

90. K.Fredenhagen, G.Cadenbach
Z. Anorg. Chem. 158 (1926) 249.

91. A.Hérold
Bull. Soc. Chim. Fr. (1955) 999-1012.

92. H.Thiele
Z. Anorg. Allg. Chem. 207 (1932) 340-52.

93. H.Hansmann, *Staatsexamenarbeit,* Université de Tübingen (1962).

94. J.J.Pitts et L.L.Lyon
Proc. 5 th. Conf. on Carbon, Pergamon Press, Vol.I (1962) 132.

95. W.Rüdorff, E.Stumpp, W.Spriessler et F.W.Sieck
Angew. Chem. 75 (1963) 130-6.

96. M.L.Dzurus et G.R.Hennig
J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957) 1051-4.

97. J.M.Cowley et J.A.Ibers
Acta Cryst. 9 (1956) 421-31.

98. F.Rousseaux, R.Vangelisti, A.Plançon, D.Tchoubar
Rev. Chim. Miné. Fr. 19 (1982) 572-87.

99. T.Roisnel, A.Tressaud, J.Grannec, H.Dexpert, S.Flandrois
Solid State Comm. 73, 8 (1990) 547-50.

100. J.G.Hooley et M.Bartlett
Carbon 5 (1967) 417-22.

101. R.C.Croft
Australian J. Chem. 9 (1956) 184-93.

102. J.G.Hooley et R.N.Soniassy
Carbon 8 (1970) 191-6.

103. J.G.Hooley
Carbon 10 (1972) 155-63.

104. S.R.Su et D.W.Oblas
Carbon 25, 3 (1987) 391-4.

105. L.Hachim, *Thèse de Docteur Ingénieur,* Université de Nancy I (1984).

106. C.F.Bonilla, D.L.Sawhney, M.M.Makansi
Trans. A. S. M. 55 (1962) 877-90.

107. M.Maurer, J.C.Ousset, M.F.Ravet et M.Piecuch
Europhys. Lett. 9, 8 (1989) 803-8.

108. C.Colliex
J. Microsc. Spectrosc. Electron. 10 (1985) 313-32.

109. K.Ohhashi, I.Tsujikawa
J. Phys. Soc. Jpn. 36, 2 (1974) 422-30.

110. H.Schäfer-Stahl
Synthetic Metals 8 (1983) 61-7.

111. L.R.Walker, G.K.Wertheim et V.Jacarino
Phys. Rev. Letters 6 (1961) 60.

112. C.Janot, *L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique, Ed. Masson (1972).*

UNIVERSITE DE NANCY I

NOM DE L'ETUDIANT : Mlle HEROLD CLAIRE

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I
EN SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 10 JUIN 1991 n° 289

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

UNIVERSITE NANCY I
LE PRESIDENT

M. BOULANGÉ

Résumé:

Le trichlorure de fer et le dichlorure de cobalt insérés dans le graphite ont été complètement réduits par les métaux alcalins lourds en phase vapeur entre 100°C et 300°C. L'emploi d'un graphite précurseur formé de particules monocristallines très anisotropes (diamètre moyen 10 µm, épaisseur < 0,1 µm), donc facilement orientables sur un support plan, et l'association de méthodes physiques variées ont conduit à une description assez précise et complète des produits de réduction.

Dans le cas des produits réduits contenant du fer, chaque particule comporte une série de domaines de composition et de structure différentes: domaines formés de graphite pur; domaines contenant des nodules de fer α ou de chlorure alcalin aux cristallites orientées de façon quelconque par rapport à la matrice graphitique; domaines où, au contraire, les cristallites de chlorure ont des orientations précises, variables d'un alcalin à l'autre, par rapport aux axes cristallographiques de la matrice; enfin domaines contenant du fer intercalé, dont les mailles planes dépendent de la nature du métal alcalin ayant servi de réducteur: ces différentes mailles évoluent par recuit vers une maille carrée unique de paramètre 3,48 Å, que l'on retrouve pour le cobalt.

L'influence très nette de la nature du réducteur sur la structure des produits de réduction, mise en évidence par notre étude, explique, au moins en partie, les grandes différences existant entre les données de la littérature relatives à la réduction d'un même chlorure intercalé.

Mots clés:

graphite micronique anisotrope, intercalation, réduction de chlorures insérés, métaux alcalins lourds, métaux de transition, microscopies électroniques, spectroscopie Mössbauer, magnétisme, rayons X.