Réactivité du graphite avec les solutions sulfatées acides en présence ou non d'uranium : caractérisation spectroscopique des composés d'insertion

Alain Moissette

▶ **To cite this version:**

Alain Moissette. Réactivité du graphite avec les solutions sulfatées acides en présence ou non d'uranium : caractérisation spectroscopique des composés d'insertion. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1993. Français. NNT : 1993NAN10063 . tel-01747150

HAL Id: tel-01747150
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747150

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

93/799

Sc N 93/63 B

THESE

présentée à

l'Université de Nancy I
(U.F.R. : S.T.M.P.)
pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Nancy I
en Chimie et Physico-chimie Moléculaires

(G.F.D : Chimie et Physico-chimie Moléculaires et Théoriques)

par

Alain MOISSETTE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITE NANCY SCIENCES

REACTIVITE DU GRAPHITE AVEC LES SOLUTIONS SULFATEES ACIDES EN PRESENCE OU NON D'URANIUM. CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE DES COMPOSES D'INSERTION

Soutenue publiquement le 28 mai 1993 devant la commission d'examen :

M.	BURNEAU A.	Président
Mme	TCHOUBAR D.	Rapporteur
MM.	SOURISSEAU C.	Rapporteur
	DUBESSY J.	Examinateur
	FUZELLIER H.	"
	GUERARD D.	"
	POTY B.	"

BIBLIOTHEQUE SCIENCES NANCY 1
D 095 137047 8

A mes parents,

A Patricia,

A mon frère,

A tous ceux qui me sont chers,

- *Avant propos* -

Au terme de ce travail, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à l'élaboration de cette thèse et, en premier lieu, les membres du jury:

- Monsieur A. Burneau, professeur à l'Université de Nancy I, qui m'a accueilli dans le Laboratoire de Spectroscopie de Vibrations dont il est le responsable, et qui a dirigé cette recherche. Sa compétence et sa rigueur scientifique m'ont été très précieuses dans l'interprétation des résultats.
Je le remercie également de me faire l'honneur de présider ce jury.

- Que Madame D. Tchoubar, Directeur de Recherche au CNRS, soit remerciée pour avoir accepté de participer à ce jury et d'en être rapporteur.

- Je tiens à remercier très vivement Monsieur C. Sourisseau, Directeur de Recherche au CNRS, qui a accepté d'examiner ce travail et d'en être rapporteur.

- Monsieur J. Dubessy, Directeur de Recherche au CNRS, dont les travaux sont à l'origine de cette thèse et qui, par sa compétence et son optimisme n'a cessé de m'encourager; qu'il en soit ici vivement remercié.

- Monsieur H. Fuzellier, Maître de Conférence à l'Université de Nancy I, qui m'a suivi tout au long de ce travail. Sa grande compétence dans le domaine des composés d'insertion, sa gentillesse ont permis de m'insérer dans le sujet. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

- Monsieur D. Guérard, Directeur de Recherche au CNRS, qui dans nos trop peu nombreuses discussions m'a toujours prodigué des conseils avisés. Je lui en suis reconnaissant, qu'il trouve ici l'expression de ma sympathie.

- Monsieur B. Poty, Directeur de Recherche au CNRS et directeur du CREGU, qui m'a accueilli au sein de son laboratoire et a toujours soutenu cette recherche. Je lui exprime ma profonde reconnaissance.

Je remercie aussi sincèrement toutes les personnes qui, par leur compétence, ont participé à ce travail:

- Madame M. Lelaurain, qui m'a initié aux techniques cristallographiques et sans qui je n'aurais pu mener l'étude structurale.

- Madame T. Dadze, Messieurs W. Sorokin et S. Koshemchuck, chercheurs de l'Institut de Minéralogie expérimentale de Chernogolovka (Russie), qui m'ont accueilli dans leur laboratoire et qui ont tout fait tant au point de vue humain qu'expérimental pour que mon séjour aboutisse à des résultats.

- Philippe Moreau, en collaboration avec lequel l'étude électrochimique a été réalisée.

- Bernard Humbert et Thierry Delatour, mes collègues du Laboratoire de Spectroscopie de Vibrations pour leur amitié et leurs conseils toujours judicieux.

- Messieurs R. Rambaux et P. Lagrange pour leur aide dans la réalisation de cette thèse.

- Enfin, je ne pourrais oublier tous mes collègues et amis du CREGU, laboratoire où s'est déroulé une grande partie de cette thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de toute mon amitié.

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : MISE AU POINT SUR LES METHODES D'ETUDE UTILISEES

1 - Cristallographie et diffraction des rayons X 5
1.1 - Le graphite 5
1.2 - Les composés d'insertion 5
1.2.1 - Définition 5
1.2.2 - Caractérisation structurale 7
1.2.3 - Les matériaux hôtes 9
1.2.4 - Méthodes de diffraction des rayons X pour l'étude de la structure des composés d'insertion 11
1.2.4.1 - Analyse des réflexions [00l] 11
1.2.4.2 - Analyse des réflexions [hk0] 13
1.2.4.3 - Analyse des rangées [hkl] 15

2 - Spectroscopies 17
2.1 - Rappels sur les spectres de vibration 17
2.1.1 - Vibrations moléculaires 17
2.1.2 - Vibrations des cristaux 19
2.2 - Spectroscopies Raman et infrarouge 21
2.2.1 - Spectroscopie Raman 21
2.2.2 - Spectroscopie infrarouge 23
2.2.3 - Règles de sélection 25
2.3 - Dispositifs expérimentaux 25
2.3.1 - Le spectromètre Raman 25
2.3.2 - Le spectromètre infrarouge 29
2.4 - Application au graphite 31
2.4.1 - Vibrations du graphite à vecteur d'onde nul 31
2.4.1.1 - Dénombrement 31
2.4.1.2 - Spectres Raman et infrarouge au premier ordre des modes optiques du cristal 33
2.4.2 - Dispersion des phonons dans le graphite 35

2.4.2.1 - Modèle dynamique 35
2.4.2.2 - Signification de la raie à 1355 cm^{-1} du graphite mal cristallisé 35
2.4.3 - Spectre Raman au deuxième ordre 39
2.4.4 - Accroissement de l'intensité Raman par résonance 43

3 - Conductivité électrique du graphite et des composés d'insertion 45
3.1 - Généralités 45
3.2 - Principe de la mesure et description de l'appareil 47

CHAPITRE II : ACTION DE SOLUTIONS SULFATEES SUR LE GRAPHITE

1 - Généralités et rappels 49

2 - Insertion par voie électrochimique 51
2.1 - Principe expérimental 51
2.1.1 - La cellule électrochimique 51
2.1.2 - L'electrode de référence 51
2.1.3 - Les modes opératoires 53
2.1.3.1 - En fonctionnement galvanostatique 55
2.1.3.2 - En fonctionnement potentiostatique 57
2.2 - Domaine d'existence des composés d'insertion 57
2.2.1 - Méthode galvanostatique 59
2.2.2 - Méthode potentiostatique 63
2.2.3 - Définition des stades purs 65
2.3 - Conductivité électrique : insertion normale et suroxydation 65
2.3.1 - Premier échantillon ($m = 1,47.10^{-2}$ g) oxydé sous une intensité constante de 73,6 µA 67
2.3.2 - Deuxième échantillon ($m = 4,41.10^{-2}$ g) oxydé sous une intensité constante de 136,5 µA 69
2.3.3 - Troisième échantillon ($m = 5,1.10^{-2}$ g) successivement oxydé et réduit sous les intensités constantes i = 43,6 µA et i = -43,6 µA. 71

3 - Insertion par voie chimique 75
3.1 - Dispositif expérimental 75
3.1.1 - A pression atmosphérique 75

3.1.2 - Sous pression de 1000 bar. 75
3.2 - Résultats expérimentaux 75
3.2.1 - Mesures de résistivités 77
3.2.2 - Diffraction des rayons X 79
3.2.3 - Distance interplanaire 79

4 - Conclusion 83

CHAPITRE III : INSERTION DANS LE GRAPHITE DE SOLUTIONS DE SULFATE D'URANYLE

1 - Influence de la température sur les conditions d'obtention de mélanges biphasés 85

2 - Obtention des phases pures sulfate-uranyle de stades 1 et 2 89

3 - Détermination du processus réactionnel 91

4 - Analyses chimiques de la phase GUS 93
4.1 - Les techniques d'analyse 93
4.2 - Résultats 93

5 - Influence de la concentration des espèces en solution 95
5.1 - (H_2SO_4) = 18 M et (UO_3) variable, T=195°C, P=1 bar 97
5.2 - (UO_3) = 0,5 M et (H_2SO_4) variable, T=95°C, P=1 bar 99
5.3 - (UO_3) = 0,5 M et (H_2SO_4) variable, T=195°C, P=1000 bar 99
5.4 - (UO_3) ≤ 0,125 M et (H_2SO_4) variable, T=95°C, P=1 bar 101
5.4.1 - (UO_3) = 0,125 M 101
5.4.2 - (UO_3) = 0,035 M 103
5.5 - (UO_3) ≤ 0,35 M et (H_2SO_4) variable, T=195°C, P=1000 bar 103
5.5.1 - (UO_3) = 0,35 M 103
5.5.2 - (UO_3) = 0,125 M 103

6 - Stabilité de la phase GUS et existence d'une phase à grande distance interplanaire 105

7 - Analyse enthalpique différentielle 109
7.1 - Présentation de la méthode 109
7.2 - Etude expérimentale 111

8 - Conclusion 113

CHAPITRE IV : ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

1 - Les composés graphite-H_2SO_4 115
1.1 - Calcul des intensités des réflexions [00l] et recherche d'un modèle cristallin 115
1.1.1 - Etude du stade 2 115
1.1.2 - Stades 1, 3 et 4 121
1.2 - Structure plane de l'acide inséré 121

2 - Les composés graphite-H_2SO_4-uranyle 129
2.1 - Structure selon c: réflexions [00l] et modèle 129
2.1.1 - Recherche d'un modèle: stade 2 129
2.1.2 - Le stade 1 131
2.1.3 - Stades 3 et 4 137
2.2 - Structure plane des couches de réactifs: réflexions [hk0] 137
2.3 - Réflexions [hkl] 151

3 - Conclusion 157

CHAPITRE V : SPECTROSCOPIE DES COMPOSES D'INSERTION

1 - Résultats de la littérature 159
1.1 - Spectroscopie Raman 159
1.2 - Spectroscopie infrarouge 163
1.2.1 - Généralités 163
1.2.2 - Effets des donneurs et des accepteurs d'électrons 167
1.3 - Problème posé par les interprétations précédentes 169

2 - Analyse des modes vibrationnels 169
2.1 - Le stade 1 173

2.2 - Le stade 2 175
2.3 - Le stade 3 175
2.4 - Stade 4 et stades supérieurs 175

3 - Résultats expérimentaux 177
3.1 - Spectres infrarouges 177
3.2 - Spectres Raman 179
3.3 - Etude du rapport des aires $I(E_{2g}(2^{o}))/IE_{2g}(2^{\wedge}))$ 183
3.4 - Homogénéité des composés d'insertion 183
3.5 - Destruction locale du réseau graphitique 185
3.6 - Etude du mode $E_{2g}(1)$ à basse fréquence 187
3.7 - Etude Raman au deuxième ordre` 189
3.8 - Diffusion Raman par les espèces insérées 193

4 - Conclusion 197

CHAPITRE VI : OXYDATION DU GRAPHITE

1 - Buts de l'étude 199

2 - Procédures expérimentales 199

3 - Méthodes analytiques 201
3.1 - Analyse des gaz 201
3.2 - Analyse des espèces en solution 203

4 - Résultats expérimentaux 205

5 - Discussion des résultats 207
5.1 - Comparaison des données entre réacteurs 207
5.2 - Analyse des résultats préliminaires 207
5.3 - Etude de la cinétique d'oxydation 209

6 - Insertion 213

7 - Conclusion 213

CONCLUSION 217

BIBLIOGRAPHIE 223

ANNEXES

Annexe A: étude des réflexions [00l]
Annexe B: modélisation spatiale du sulfate inséré
Annexe C: évaluation de la pénétration des atomes d'oxygène dans les couches de graphite
Annexe D: tableaux récapitulatifs des facteurs de structure et des intensités pour le sulfate (D1) et les composés GUS (D2)

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'étude physicochimique présentée dans ce mémoire a été initiée par un problème géochimique. Les plus gros gisements d'uranium du monde sont situés dans le Saskatchewan (Canada) et sont, en général, associés spatialement à des domaines riches en graphite au niveau de la discordance. Des études antérieures ont montré que le graphite est altéré (Hoeve et al., 1978, 1987; Wang et al., 1989). De plus, l'altération du graphite est corrélée spatialement à l'altération de la pyrite; l'étude des inclusions fluides a montré la présence de saumures à Na-Ca-Cl-SO_4 provenant du bassin sédimentaire recouvrant le socle (Pagel, 1975 et 1977; Pagel et al., 1977 et 1980). Le graphite est absent au niveau de la minéralisation uranifère, avec une présence de bitumes dont l'origine est encore très mal comprise. Ces bitumes pourraient-ils résulter d'un processus radiolytique, en présence d'eau, par l'action des rayonnements émis par la minéralisation uranifère dont la précipitation aurait été initiée par des réactions redox contrôlées partiellement par le graphite? Les modélisations thermodynamiques, réalisées pour interpréter la formation de ces gisements, ont montré que des fluides sulfatés acides avaient circulé à des températures comprises entre 200 et 250°C. En géochimie minérale, le graphite est souvent considéré comme inerte dans cette gamme de température, en contradiction avec les observations menées sur ces gisements d'uranium. Ceci suggère donc que les fluides sulfatés acides peuvent réagir relativement facilement avec le graphite et que cette réaction peut contrôler en partie la précipitation de l'uranium sous forme de pechblende (UO_2). On se propose donc d'étudier expérimentalement la réaction du graphite dans des fluides du système H_2O-H_2SO_4 à des températures inférieures à 300°C et de déterminer le rôle éventuel de cette interaction dans la précipitation de l'uranium.

D'après les travaux antérieurs (Fuzellier, 1974), le graphite réagit de deux manières avec des fluides contenant H_2SO_4:

- par formation de composés d'intercalation. Le graphite est connu pour sa structure lamellaire avec deux types de distance: 142 picomètres entre atomes de carbone dans un même plan et 335 pm entre les plans. Ces derniers sont liés entre eux par des liaisons de type Van der Waals, par nature faibles, et qui permettent l'insertion d'acides minéraux comme H_2SO_4 entre les plans de carbone. Les composés ainsi formés constituent des métaux synthétiques présentant une conductivité électrique importante.

THESE Alain MOISSETTE

La page 2

est manquante dans l'original.

- par réactions redox classiques avec formation de CO_2 et réduction des espèces contenant du soufre en solution.

L'intercalation de H_2SO_4 est observée à température ambiante à condition d'imposer au graphite un potentiel suffisamment grand (synthèse électrochimique) ou d'ajouter un oxydant (Fuzellier, 1974). Le but de ce travail est d'une part d'étudier les possibilités d'une insertion **spontanée** de H_2SO_4 à haute température, en fonction de la concentration de ce composé et d'autre part de déterminer le rôle éventuel de l'ion uranyle, UO_2^{2+}, comme oxydant puisque cet ion constitue la forme la plus oxydée de l'uranium.

L'intercalation a été suivie en mesurant la conductivité électrique parallèlement aux feuillets carbonés. En plus de la stabilité des composés d'insertion, qui est inconnue en fonction de la température et de la pression, on étudiera leur structure par diffraction des rayons X et on complétera leur caractérisation par spectroscopie vibrationnelle.

Pour **l'oxydation classique**, il s'agira d'abord de déterminer si elle peut être étudiée expérimentalement dans des temps raisonnables et quels sont les principaux composés formés. Si le graphite réagit suffisamment rapidement en réduisant les espèces du soufre et en abaissant le potentiel rédox du fluide, il peut en effet conduire à la précipitation de l'uranium.

CHAPITRE I

MISE AU POINT SUR LES METHODES D'ETUDE UTILISEES

CHAPITRE I

MISE AU POINT SUR LES METHODES D'ETUDE UTILISEES

1 - CRISTALLOGRAPHIE ET DIFFRACTION DE RAYONS X

1.1 - Le graphite

Dans la nature, le carbone cristallise, soit sous la forme diamant dans laquelle le carbone est en état d'hybridation sp^3, soit sous la forme graphite où les atomes de carbone sont hybridés sp^2.

Le graphite est constitué par un empilement régulier de couches d'atomes de carbone présentant une structure hexagonale plane. La cohésion de ces feuillets, distants de 335 picomètres, est assurée par des liaisons faibles de type Van der Waals. Les propriétés physiques fortement anisotropes du graphite et des composés d'insertion résultent en partie de la grande différence entre la distance C-C dans le plan (142 pm) et la distance interplanaire (335 pm).

Le graphite pur hexagonal cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ ou D_{6h}^4. La maille primitive disposée sur deux plans contient quatre atomes de carbone, ses paramètres sont: a=246 pm et c=670 pm (figure 1). L'empilement des plans d'hexagones selon l'axe **c** est de type ABAB et, le déplacement latéral Δ_{AB} entre le plan A et le plan B est: $\Delta_{AB} = 1/3\ \mathbf{a_1} + 2/3\ \mathbf{a_2}$ avec $\mathbf{a_1} = \mathbf{a_2} = \mathbf{a_0} = 246$ picomètres.

Un autre type d'empilement pouvant parfois se rencontrer est décrit par la séquence ABCABC. Le graphite présente alors une maille rhomboédrique, appartenant au groupe d'espace R $\bar{3}$m (Moss and Moret 1990).

1.2 - Les composés d'insertion

1.2.1 - Définition

Le graphite est une structure de couches fortement anisotrope où les forces de cohésion dans le graphène (feuillet graphitique) sont grandes par rapport aux faibles forces interplanaires. L'insertion (ou intercalation) d'un réactif (insérat ou intercalat) entre les feuillets graphitiques est une réaction faiblement

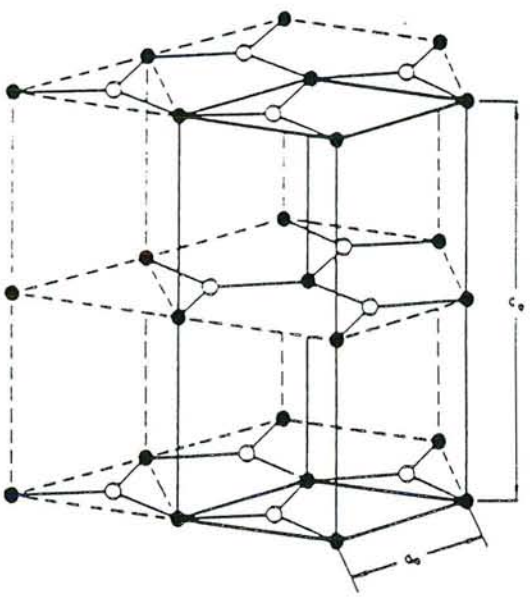


figure 1 : structure hexagonale du graphite dans le groupe $P6_3/mmc\text{-}D_{6h}^4$, a_0=246 pm, c_0=670 pm.

endothermique dont l'enthalpie, de l'ordre de 6,2 kJ/mole, correspond au travail d'écartement des feuillets. Elle s'accompagne d'une forte dilatation selon l'axe **c**.

Un composé d'insertion se caractérise par une structure lamellaire présentant des défauts inhérents au phénomène d'insertion: macles à 60° induites par la symétrie du feuillet carboné, fautes d'empilement ou encore désorientation des axes **c** perpendiculaires aux plans (mosaïcité).

En raison du caractère amphotère du graphite, des espèces à caractère donneur ou accepteur d'électrons sont susceptibles de s'intercaler entre les plans graphitiques.

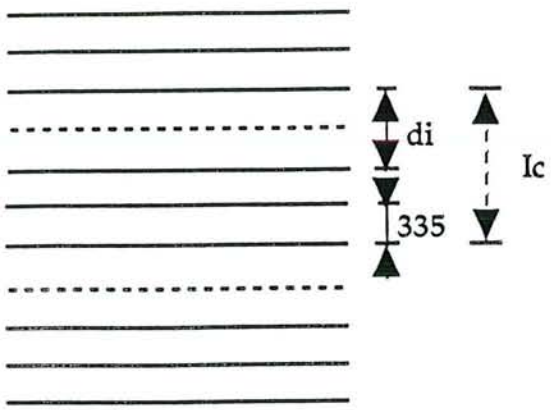
Pour les accepteurs d'électrons, l'insertion est effectuée soit par le réactif seul, soit sous l'effet d'une oxydation chimique ou électrochimique. Comme il y a transfert d'électrons du graphite vers l'intercalat, le graphite forme un macrocation C_p^+. Le rapport ion /molécule est voisin de 1/3 et le transfert de charge carbone-intercalat correspond à $C_{24}^+A^-$, 3AH. Le métal synthétique présente une conductivité par trous.

Avec les donneurs d'électrons (métaux alcalins) qui sont des corps très électropositifs, les porteurs de charge sont les électrons.

La structure de bandes du graphite pur présente un petit recouvrement des bandes impliquant une conductivité non nulle à 0 K. La conductivité électrique est toutefois limitée. En raison de la très faible concentration de porteurs libres dans le graphite hôte (10^{-4} porteurs libres par atome de carbone), il se produit, lors de l'insertion, une augmentation de la conductivité dans les plans de graphène, quel que soit le réactif, par augmentation du nombre de porteurs. Bien que l'augmentation du nombre de porteurs soit fonction du transfert de charge, la conductivité dépend de la mobilité des porteurs qui est diminuée par la présence de défauts mécaniques (dilatation selon l'axe c) et chimiques provoqués par le piégeage d'électrons lors d'oxydation poussée (suroxydation) et éventuellement par simple destruction partielle du réseau graphitique par oxydation normale.

1.2.2 - Caractérisation structurale

Nous avons utilisé des méthodes d'analyse développées dans le laboratoire de chimie du solide minéral (Nancy I), qui prennent en compte le caractère anisotrope et l'existence de défauts. L'étude structurale va nous permettre d'accéder à l'organisation du réactif inséré et à son interférence avec le réseau carboné.



Ic (picomètres) = di + 335 (s-1)

figure 2a : empilement des composés d'insertion selon l'axe c.

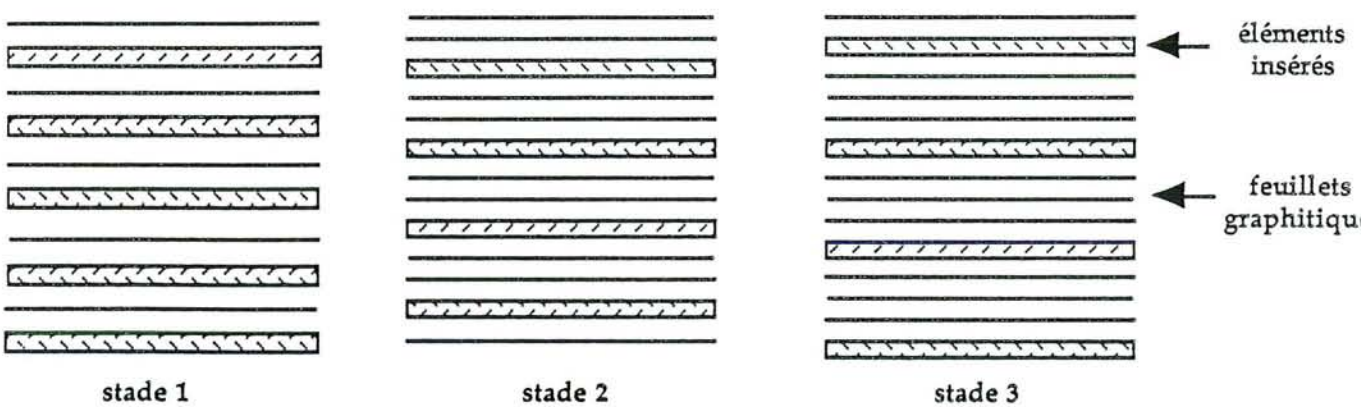


figure 2b : représentation de stades 1, 2 et 3 selon l'axe c.

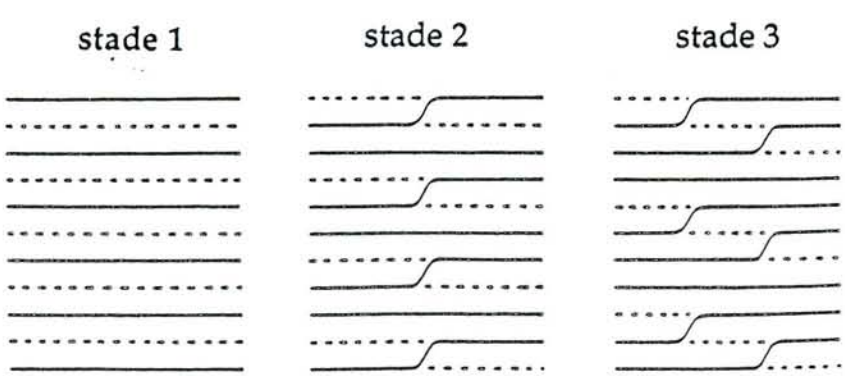


figure 3 : modèle des feuillets plissés (Daumas-Hérold, 1969).

Lors de l'insertion, les plans graphitiques conservent leur structure hexagonale mais le transfert électronique carbone-réactif modifie légèrement la distance entre carbones dans les plans premiers voisins (dilatation de 1% avec les insérats donneurs, contraction très faible pour les accepteurs). La structure cristalline d'un composé d'insertion est donc représentée à l'aide de deux sous-réseaux, l'un graphitique et l'autre correspondant à l'intercalat. Le sous-réseau de graphite reste pratiquement inchangé dans le plan carboné; le paramètre c dépend cependant des interactions entre couches d'intercalat et est un multiple de la période d'identité.

Pour chaque composé étudié, nous déterminerons les paramètres suivants:

- *di*, la distance entre deux couches de graphite encadrant une couche de réactif;
- *s*, le stade d'insertion des composés, défini par le nombre de plans carbonés séparant deux couches de réactifs insérés;
- *Ic*, la période d'identité qui représente la distance entre deux couches successives de réactifs insérés et qui est définie selon (figures 2a et b):

$$\mathbf{Ic = di + (s-1) . 335}$$

- *c*, le paramètre dans la direction perpendiculaire aux feuillets qui traduit l'organisation tridimensionnelle du réactif par rapport au réseau carboné et vaudra *nIc.*;
- *a et b*, les paramètres de la maille plane formée par les réactifs insérés;
- l'organisation du réactif inséré;
- l'interaction des réseaux de l'insérat et du graphite pour déterminer si la phase est commensurable ou non.

Un changement de stade dans un modèle lamellaire parfait par translation du réactif inséré, doit s'accompagner d'une désinsertion totale suivie d'une réinsertion. Cette hypothèse peu réaliste a conduit Daumas et Hérold (1969) à proposer un mécanisme simple dans lequel le réactif pénètre régulièrement entre les feuillets carbonés en formant des domaines; la position relative des domaines définit alors un stade. Ces déplacements de réactif s'accompagnent d'un plissement des feuillets graphitiques (figure 3).

1.2.3 - Matériaux hôtes

Pour les études structurales, les composés ont été synthétisés soit à base de monocristaux de graphite naturel fournis par le Museum d'Histoire Naturelle et

purifiés au chlore par la société Le Carbone Lorraine, soit à base de graphite pyrolytique (HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite fourni gracieusement par A.W. Moore de la société Union Carbide). Le HOPG est un matériau orienté qui se présente sous la forme d'une mosaïque de petits domaines (environ 1 μm^3) dont les axes **a** et **b** sont complètement désorientés mais dont les axes **c** sont parallèles à ± 1° près.

1.2.4 - Les méthodes de diffraction des rayons X pour l'étude de la structure des composés d'insertion

Comme les échantillons se présentent toujours sous forme de plaquettes très minces (épaisseur < 500 µm), tous les enregistrements ont été réalisés sur un goniomètre de poudre classique dont les mouvements θ (rotation de l'échantillon) et 2θ (rotation du compteur) peuvent être soit couplés, soit désolidarisés. Cette platine goniométrique est équipée d'un monochromateur à lame de quartz courbée qui monochromatise et focalise le faisceau de rayons X à 500 mm et d'un compteur à scintillation. Au cours des enregistrements, l'axe **c** de l'échantillon reste dans un plan horizontal perpendiculaire à l'axe de rotation du goniomètre.

Dans ces conditions, il est possible d'accéder aux trois types de diagrammes [00l], [hk0] et [hkl] par un simple changement de configuration de l'échantillon.

1.2.4.1 - Analyse des réflexions [00l]

Grâce à la texture orientée des échantillons, il est aisé d'isoler l'ensemble des réflexions [00l] de l'espace réciproque. Celles-ci sont généralement intenses et relativement fines et sont un test de l'homogénéité des composés. L'analyse de la position de ces raies permet de mesurer la période d'identité Ic du composé et d'en déduire la distance interplanaire di ainsi que le stade d'insertion de l'échantillon.

L'enregistrement des réflexions [00l] se fait en orientant initialement l'échantillon de telle sorte que, lorsque le détecteur est en position zéro (2θ=0), l'axe **c** de cet échantillon (ou l'axe **c*** du réseau réciproque associé), est perpendiculaire à la direction source-détecteur (figure 4a).

A partir des intensités des réflexions relevées sur ces diffractogrammes, de la période d'identité et de la formule stoechiométrique du composé déduite des

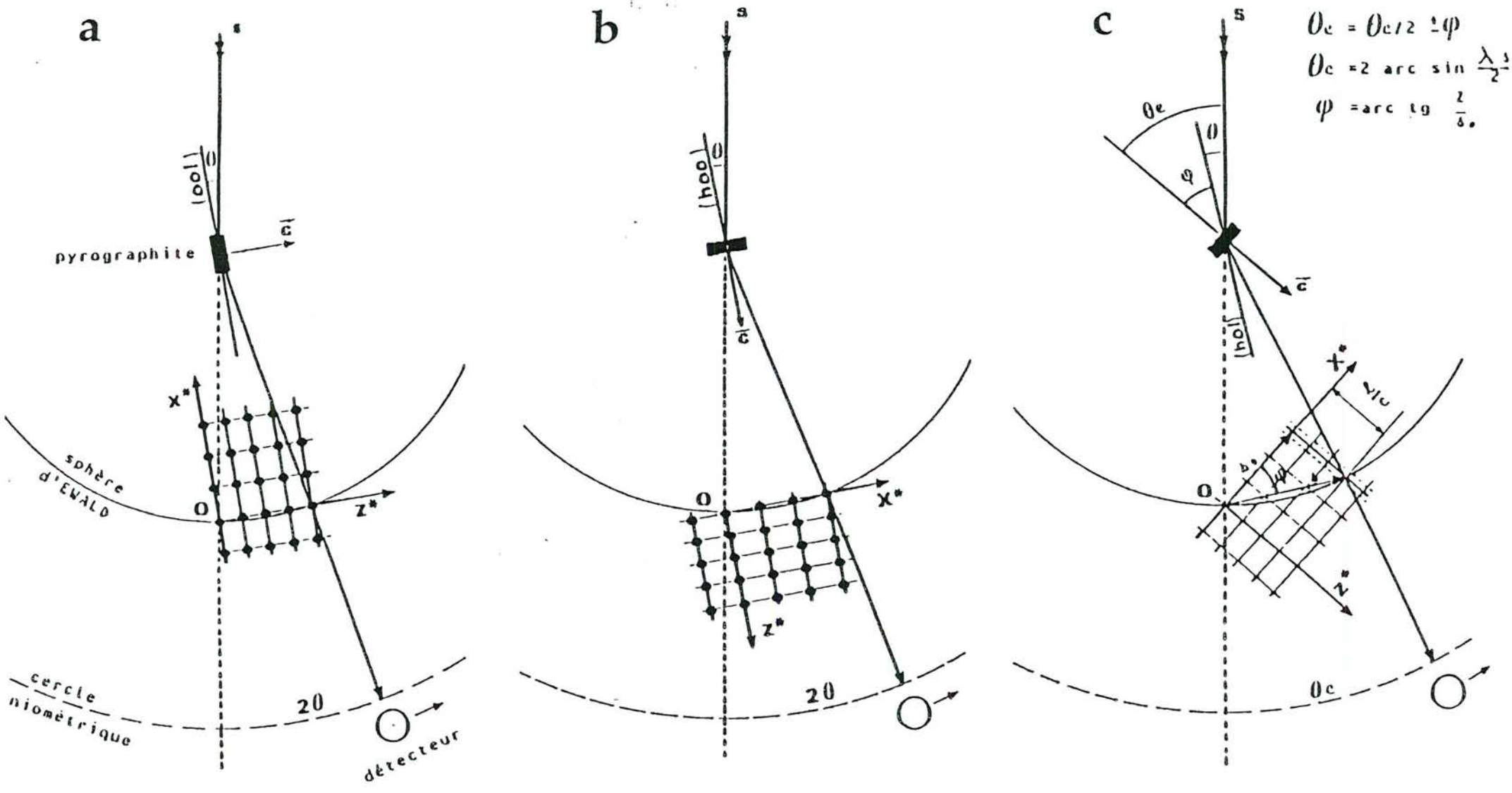


figure 4 : schéma de principe de l'enregistrement sur pyrographite des réflexions [00l] 4a, [hk0] 4b et [hkl] 4c.

analyses chimiques, il est possible d'établir un modèle moyen de représentations des couches d'atomes selon l'axe **c** auquel correspondent de nouvelles intensités calculées. L'écart entre les intensités expérimentales et calculées à partir du modèle structural peut être réduit en ajustant la cote et la stoechiométrie de chaque atome. L'accord entre l'expérience et le calcul est mesuré par un facteur résiduel R. Celui-ci est défini à partir des facteurs de structure qui sont des grandeurs du réseau réciproque liées directement aux intensités, selon (voir annexe A):

$$R\,(\%) = (\Sigma_l \, | \, | F_{mesuré} | - | F_{calculé} | \, |) \, / \, \Sigma_l \, | F_{mesuré} |$$

On trace ensuite les courbes représentant la distribution de la densité électronique dans la direction **c** ($\rho(z)$). Lorsque les courbes calculées à partir des facteurs de structure expérimentaux et théoriques se recouvrent parfaitement, le modèle peut être définitivement adopté.

1.2.4.2 - Analyse des réflexions [hk0]

Comme nous l'avons déjà signalé, dans un composé d'insertion du graphite, les plans graphitiques restent par définition inaltérés. Ainsi, une étude cristallographique montre non seulement les réflexions [hk0] propres à la structure hôte, mais aussi d'autres réflexions [hk0] qui caractérisent l'organisation bidimensionnelle de l'insérat. Le dispositif expérimental utilisé est celui qui a permis d'enregistrer les réflexions [00l] mais cette fois, l'échantillon est placé initialement de telle sorte que, lorsque le compteur est en position zéro, l'axe **c** de cet échantillon est parallèle à la direction source-détecteur (figure 4b).

L'utilisation de monocristaux a permis de mettre également en oeuvre la méthode dite de "Laue monochromatique" afin de déterminer la structure plane des couches de réactifs. Avec cette technique, le monocristal est fixe et l'axe **c** parallèle au faisceau de rayons X (figure 5). Les différentes réflexions sont alors recueillies sous forme de taches sur un film perpendiculaire au faisceau incident. A l'aide de cette méthode, on obtient directement une image de la strate équatoriale avec toutes ses symétries. L'image obtenue présente cependant une déformation pour les plus grandes distances en raison de l'immobilité de l'échantillon; de plus, les distances réticulaires mesurées sont peu précises. C'est pour ces raisons que les méthodes goniométriques sont systématiquement couplées à la méthode photographique (Clément et al., 1990).

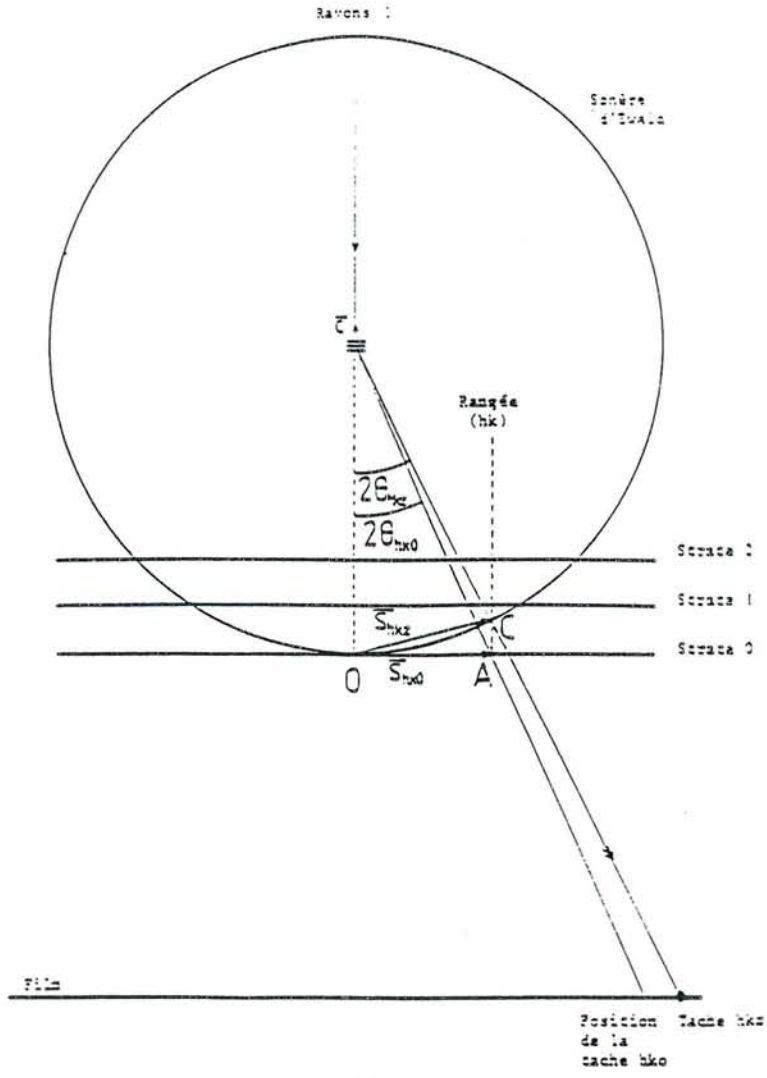


figure 5 : formation de la figure de diffraction d'un rayonnement monochromatique par un cristal immobile dont l'axe **c** est colinéaire à la direction du faisceau incident (cliché de Laue).

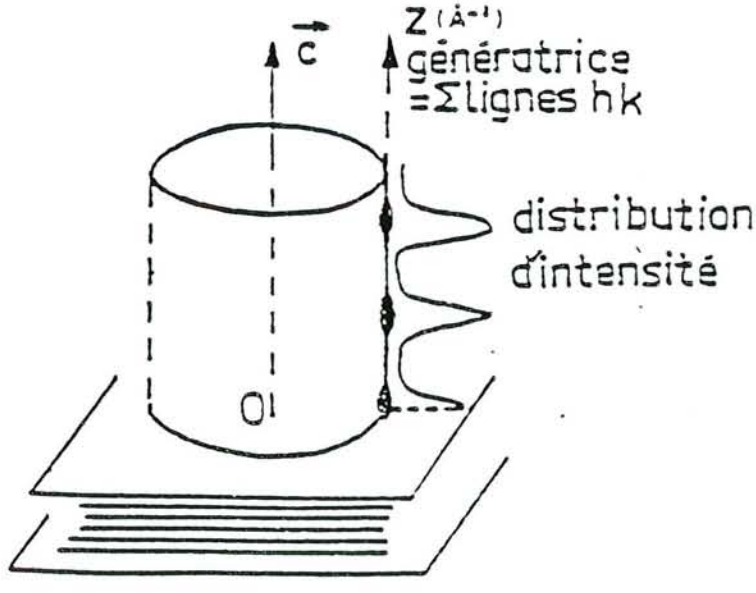


figure 6 : distribution d'intensité le long des rangées [hk].

1.2.4.3 - Analyse des rangées [hkl]

Ces rangées sont des lignes réciproques perpendiculaires au plan des feuillets (figure 6). L'étude de la distribution d'intensité répartie le long de ces rangées permet de déduire le mode d'empilement des différentes espèces de feuillets.

Dans ce cas, les mouvements de rotation de l'échantillon et du compteur sont désolidarisés (figure 4c). Le déplacement le long d'une ligne [hk], perpendiculaire au plan des feuillets, est obtenu en faisant varier le couple θe (angle de rotation de l'échantillon) et θc (angle de rotation du détecteur) de la façon suivante :

$\theta c = 2 \text{ Arcsin } (\lambda . S/2)$

$\theta e = \theta c/2 - \phi$

$\phi = \text{Arctg } (Z/S_0)$

avec $S = |S| = (S_0^2 + Z^2)^{1/2}$ module du vecteur de diffusion

S_0 = distance du noeud [hk0] à l'origine de l'espace réciproque

Z = cote du point où se fait la mesure sur la ligne [hk]

λ = longueur d'onde de la radiation utilisée

2 - SPECTROSCOPIES

2.1 - Rappels sur les spectres de vibrations

2.1.1 - Vibrations moléculaires

Les spectroscopies de diffusion Raman et d'absorption infrarouge mettent en évidence les états vibrationnels des molécules et des groupements polyatomiques en général.

L'état d'une molécule est décrit en faisant deux approximations suivant lesquelles le mouvement des noyaux est dissocié de celui des électrons et les mouvements de rotation ne sont pas liés aux mouvements de vibration. La fonction d'onde globale peut alors s'écrire sous la forme d'un produit de quatre fonctions d'onde relatives respectivement aux contributions translationnelles, rotationnelles, vibrationnelles et électroniques incluant les états de spin:

$$\Psi_T = \Psi_{trans} \cdot \Psi_{rot} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{élec}$$

L'énergie totale du système s'écrit alors sous la forme d'une somme de quatre énergies:

$$E_T = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_{élec}$$

L'énergie de translation, très faible, pouvant être négligée, le diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule est entièrement déterminé par la connaissance des nombres quantiques rotationnels, vibrationnels et électroniques. Les énergies de rotation sont généralement plus petites que les énergies de vibration tandis que les énergies électroniques sont beaucoup plus grandes.

Dans une molécule à n atomes, ceux-ci peuvent effectuer 3n mouvements indépendants. Parmi ces 3n solutions, 6 sont cependant de fréquences nulles et correspondent aux mouvements de rotation et de translation d'ensemble de la molécule qui possède donc 3n-6 degrés de vibration. Pour étudier ces vibrations, l'hypothèse où le potentiel est harmonique ($V=1/2k\Delta r^2$) est souvent posée et le mouvement de la molécule peut se décomposer selon un ensemble de 3n-6 modes normaux auxquels sont associées des coordonnées normales Q_i.

Pour les 3n-6 modes normaux de vibrations, l'énergie propre du système fournie par la mécanique quantique s'écrit:

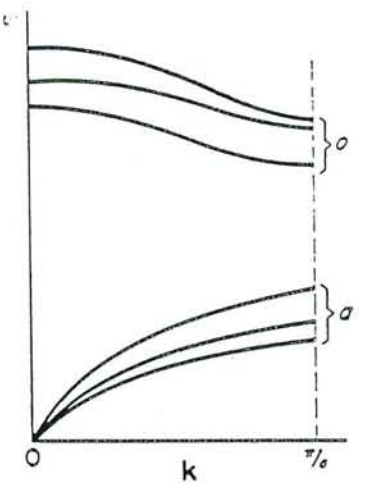


figure 7 : diagramme schématique de dispersion des fréquences dans la première zone de Brillouin d'un cristal dont le motif contient deux atomes.
a : branches acoustiques, o : branches optiques Un tel diagramme est valable pour une direction donnée du vecteur d'onde **k** (Poulet Mathieu, 1970).

$$E_{vib} = \sum_{i=1}^{3n-6} h\nu_i (v_i + \frac{1}{2}) + \text{termes anharmoniques}$$

où h représente la constante de Planck et ν_i, la fréquence de vibration dépendant des masses et des constantes de force (Herzberg, 1945).

2.1.2 - Vibrations des cristaux

La vibration de chaque atome à partir de sa position d'équilibre est influencée par le mouvement de vibration de ses voisins. Comme les atomes sont arrangés selon un modèle périodique, les modes vibrationnels prennent la forme d'un déplacement d'onde se propageant à travers le cristal, associé à un vecteur d'onde **k**. La direction de ce dernier correspond à la direction de propagation de l'onde et son amplitude est $k=2\pi/\lambda$ où λ est la longueur de l'onde du réseau Ces ondes sont dites longitudinales lorsque les déplacements des noyaux sont parallèles à la direction de propagation de l'onde et transverses quand les déplacements sont perpendiculaires à la direction de propagation. Ces déplacements nucléaires génèrent un moment dipolaire oscillant qui interagit avec la lumière lors d'expériences spectroscopiques. La fréquence de ce dipôle oscillant est défini par la fréquence d'oscillation des atomes seuls à partir de leur position d'équilibre.

La relation entre la fréquence d'un mode normal particulier et la longueur d'onde de sa propagation à travers le réseau est représentée par une courbe de dispersion $\nu(k)$. Chaque mode normal est associé à une branche du diagramme de dispersion. Quelle que soit la direction de l'espace réciproque, il y a 3n branches; trois d'entre elles sont des branches acoustiques et correspondent à la propagation du son dans le cristal. Pour des longueurs d'onde infinie (k=0), les fréquences de ces 3 branches tendent vers zéro et se rapportent à des translations du cristal tout entier. Les fréquences des 3n-3 branches restantes forment les branches optiques car elles interviennent dans les propriétés optiques des cristaux (figure 7).

L'ensemble des relations de phase entre les vibrations des mailles primitives adjacentes définit une région de l'espace réciproque entre $k=-\pi/a$ et $k=\pi/a$ appelée première zone de Brillouin où 1/a mesure la distance entre deux noeuds successifs du réseau réciproque dans la direction considérée. Les vibrations du réseau correspondant à k=0 sont situées au centre de cette zone.

Comme pour les molécules, les vibrations du réseau cristallin sont plus précisément décrites par un modèle quantique dont l'unité d'excitation

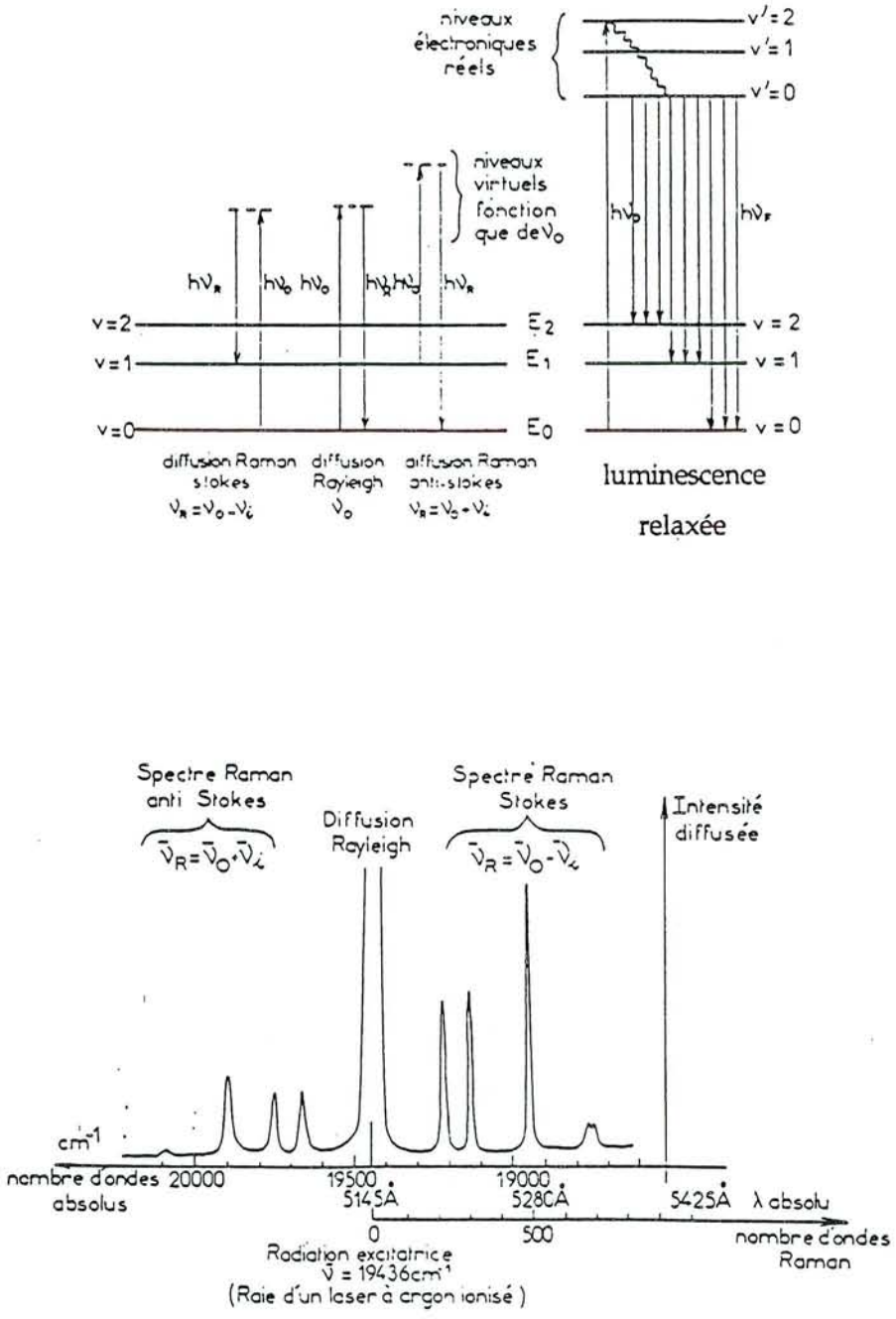


figure 8 : principe de la spectroscopie de diffusion Raman.

vibrationnelle dans le cristal est appelée phonon (Poulet et Mathieu, 1970; Turrell, 1972).

2.2 - Spectroscopies Raman et infrarouge

2.2.1 - Spectroscopie Raman

L'effet Raman est obtenu lorsqu'un milieu matériel est éclairé par une lumière monochromatique, c'est-à-dire une radiation électromagnétique dont la fréquence est connue avec précision. Cette radiation, appelée radiation excitatrice, provient généralement d'une source laser. La majeure partie des photons constituant cette radiation est réfléchie, absorbée ou transmise tandis qu'une faible fraction est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence ν_0 que le rayonnement excitateur. Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence est la diffusion Rayleigh (ou diffusion élastique). Pour moins d'un millionième des photons diffusés, un changement de fréquence est observé et correspond à l'effet Raman (ou diffusion inélastique)(Long 1975); deux cas peuvent se présenter:
-la diffusion avec perte d'énergie du photon: $\nu_{RS} = \nu_0 - \nu_i$ correspondant à la diffusion Raman Stokes
-la diffusion avec gain d'énergie du photon: $\nu_{RAS} = \nu_0 + \nu_i$ correspondant à la diffusion Raman anti-Stokes
Dans les deux cas, les écarts de fréquence ν_i sont égaux aux fréquences de vibrations, actives en Raman, de la molécule considérée (figure 8). Souvent, seule la partie Stokes, qui est plus intense, est enregistrée.

Cet effet s'explique en considérant le dipôle électrique **P** induit par le champ électrique **E** soit $\mathbf{P} = \alpha\,\mathbf{E}$ où α est le tenseur de polarisabilité. La diffusion Raman n'a lieu que si une vibration donnée fait varier au moins une composante du tenseur de polarisabilité. Le mode de vibration ainsi considéré est alors actif en Raman. Pratiquement, la détermination des modes actifs en Raman se fait grâce aux tables de caractères établies à partir de la théorie des groupes.

Lors du phénomène de diffusion, le flux élémentaire diffusé par un petit volume dv d'un échantillon uniformément éclairé par un faisceau laser avec une irradiance I_0 (Watt/ cm2) est:

$$d\Phi = I_0 . \sigma_V . \rho . dv \text{ (watt)}$$

σ_V = section efficace totale de diffusion à la fréquence ν (cm^2 . molécule^{-1})
ρ: concentration moléculaire (molécule. cm^{-3}) (Dhamelincourt 1979).

Or, comme ce flux n'est pas uniforme selon la direction d'émission, il est plus rigoureux de remplacer σ_V par $(d\sigma/d\Omega)v$ section efficace différentielle de diffusion (cm^2. molécule^{-1}.stéradian^{-1}) avec $d\Omega$, l'angle solide élémentaire du faisceau dans lequel se propage le flux $d\Phi$ soit:

$$d\Phi = I_0 (d\sigma/d\Omega)\, d\Omega . \rho . dv \text{ (watt)}$$

2.2.2 - Spectroscopie infrarouge

Lors d'un processus d'absorption infrarouge, le système passe d'un état vibrationnel de nombre quantique i à un autre de nombre quantique j (Herzberg, 1945). Ce phénomène peut être décrit par une interaction entre le vecteur champ électrique oscillant **E** de la lumière et le vecteur moment dipolaire instantané **P** de la molécule. En effet, un mouvement de vibration des noyaux de la molécule peut donner lieu à une absorption si ce mouvement modifie le moment dipolaire P de la molécule; cela signifie qu'une vibration de coordonnée normale Q_i pourra absorber un rayonnement infrarouge si la dérivée $(dP/dQ_i)_0$ est non nulle.

avec $$\vec{P}=\vec{P}_0+\sum_{1}^{3n-6}\left(\frac{dP}{dQ_i}\right)_0 Q_i$$

où $\mathbf{P_0}$ représente le moment quand tous les noyaux sont dans leur position d'équilibre.

Remarque:

Alors que le spectre Raman Stokes, le seul utilisé en général, correspond à des photons de fréquences absolues ν_0-ν_i, il est présenté en fonction de ν_i comme le spectre infrarouge et lui est donc directement comparable. L'échelle des nombres d'onde ($\bar{\nu} = \nu/c$ en cm^{-1}) est la plus souvent utilisée lors de l'enregistrement des spectres.

2.2.3 - Règles de sélection

Pour la diffusion Raman du premier ordre, les transitions moléculaires permises sont celles où un seul des 3n-6 nombres quantiques de vibration v_i varie de plus ou moins une unité. Les règles de sélection pour les vibrations moléculaires sont alors: $\Delta v_i = \pm 1$ (Raman Stokes (+1) et anti-Stokes (-1)). Il faut noter, cependant, que cette condition n'est valable que si il existe une composante non nulle du tenseur de polarisabilité dérivé. Pour l'absorption infrarouge, la règle de sélection s'écrit $\Delta v_i = +1$. Les transitions correspondantes sont appelées transitions fondamentales.

Les autres transitions sont dites harmoniques lorsqu'un seul nombre quantique varie de plus d'une unité et combinaisons lorsque plusieurs nombres quantiques varient simultanément. Les harmoniques et les combinaisons sont interdits dans l'approximation harmonique mais ces règles de sélection sont levées pour l'oscillateur anharmonique.

Dans les cristaux, la diffusion inélastique d'un photon a lieu avec création ou annihilation d'un phonon. Pour respecter la conservation de l'énergie et de l'impulsion, les règles de sélection pour l'effet Raman du premier ordre sont:

$$\nu_0 = \nu_d \pm \nu \text{ et } \mathbf{K} = \mathbf{K'} \pm \mathbf{k}$$

où ν_0 et ν_d représentent les fréquences des photons incidents et diffusés, ν correspond à la fréquence du phonon créé ou détruit lors de la diffusion; **K** et **K'** sont les vecteurs d'onde des photons incidents et diffusés alors que **k** représente celui du phonon.

Dans l'effet Raman du second ordre, deux phonons interviennent dans le processus de diffusion inélastique de la lumière. Les règles de sélection sont alors:

$$\nu_0 = \nu_d \pm \nu \pm \nu' \text{ et } \mathbf{K} = \mathbf{K'} \pm \mathbf{k} \pm \mathbf{k'}$$

2.3 - Dispositifs expérimentaux

2.3.1 - Le spectromètre Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés avec un microspectromètre de type Dilor XY. La radiation excitatrice est fournie par un laser à argon ionisé dont on utilise principalement la raie verte émise à 514,5 nm. Son calibrage en nombre d'onde est réalisé à l'aide de la position des raies du plasma du laser.

Spectroscopie en mode multicanal

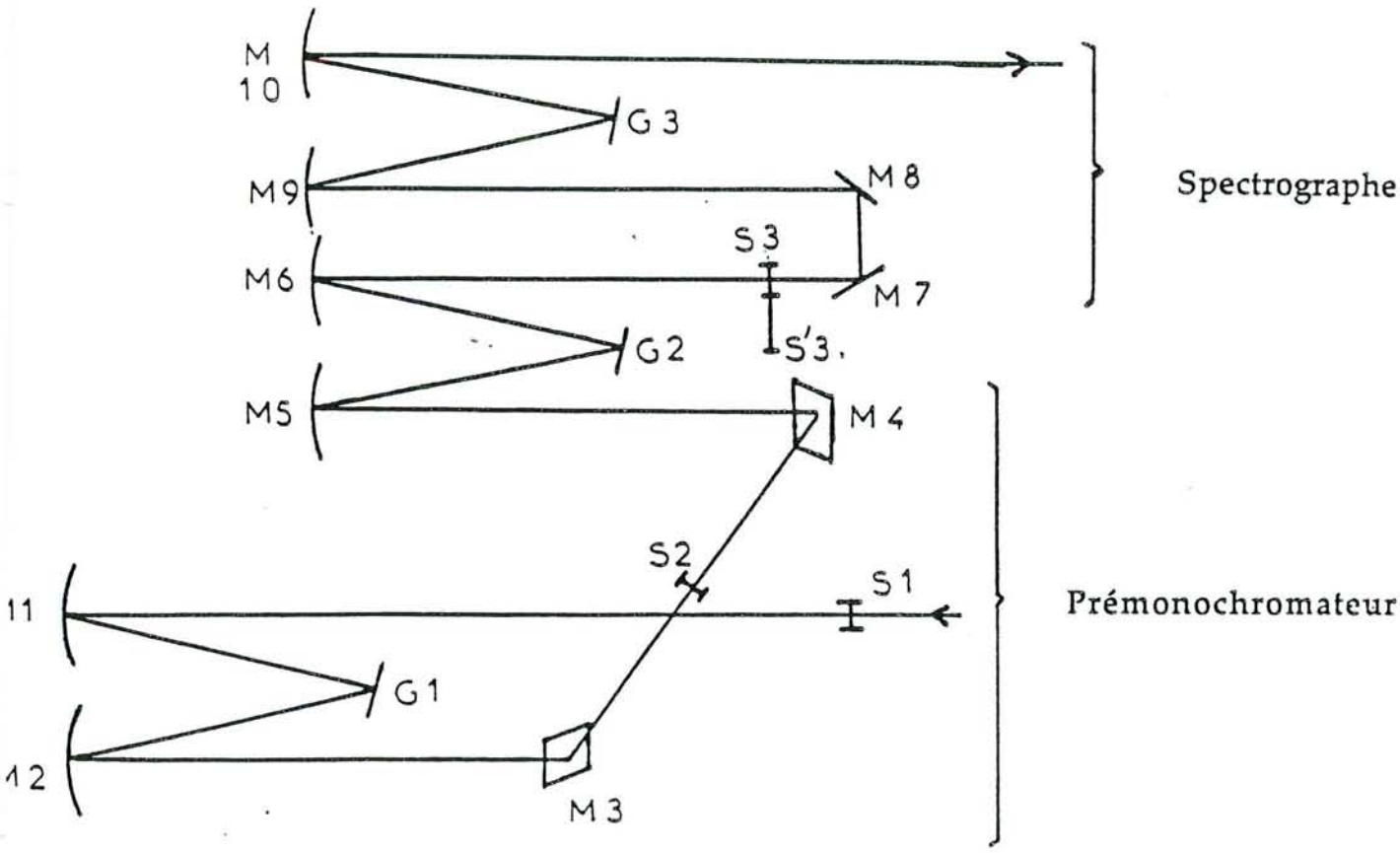


figure 9 : schéma de principe du mode multicanal utilisé avec le microspectromètre Dilor XY en diffusion Raman.

Le spectromètre peut être utilisé soit en mode multicanal, soit en mode monocanal. En mode multicanal, le réseau holographique est fixé et disperse la lumière sur une rangée de 1024 photodiodes dont 700 sont intensifiées. Ainsi, il est possible d'observer simultanément 700 éléments spectraux. Pour une rangée de diodes donnée, différentes zones spectrales peuvent être atteintes en faisant simplement tourner les réseaux du spectromètre. Ce type de détecteur permet d'une part d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit et d'autre part d'étudier des échantillons fragiles sous faible irradiance. Il permet également de réaliser des études cinétiques.

Le schéma de principe du mode multicanal est représenté sur la figure 9. Le signal est envoyé sur le détecteur après être passé d'abord dans un prémonochromateur double soustractif puis à travers un spectrographe. Le rôle du prémonochromateur, constitué de deux monochromateurs successifs, consiste à sélectionner une bande passante et à éliminer l'excitatrice et les raies parasites qu'elle génère. Le spectrographe assure une fonction de dispersion de la lumière.

En mode monocanal, le détecteur est un photomultiplicateur. Dans cette situation, la gamme spectrale est parcourue pas à pas et nécessite des durées beaucoup plus longues pour enregistrer un spectre. C'est pourquoi, le mode multicanal a été presque toujours utilisé.

Le spectromètre est associé à un système électronique pilotant les positions du prémonochromateur, du spectrographe, l'ouverture des différentes fentes et affichant le nombre de photons reçus par le photomultiplicateur, la détection multicanale, etc.

Le spectromètre est également couplé à un ordinateur permettant de contrôler tous les paramètres, d'enregistrer et traiter les spectres. Deux modes d'acquisition, respectivement appelés "signal" et "signal/bruit", peuvent aussi être sélectionnés; en mode signal, les spectres pour un temps d'intégration donné, sont accumulés successivement alors que pour le mode "signal/bruit", le bruit du détecteur est retranché du spectre total après chaque intégration.

De plus, les échantillons peuvent être étudiés aussi bien en configuration microscopique (microscope Olympus avec une grande gamme d'objectif x10 à x80) que macroscopique. Cependant, pour l'étude en réflexion des composés graphitiques, il est indispensable de connaître précisément la zone d'analyse (centre de l'échantillon, bords, trous, défauts,...). Seule la technique microscopique autorise un tel contrôle à l'échelle du micromètre; avec l'objectif x80, il est en effet possible d'enregistrer le spectre correspondant à une zone dont le diamètre est de quelques micromètres et la profondeur de quelques centaines d'Angstroem. La puissance du faisceau laser focalisé sur l'échantillon de graphite

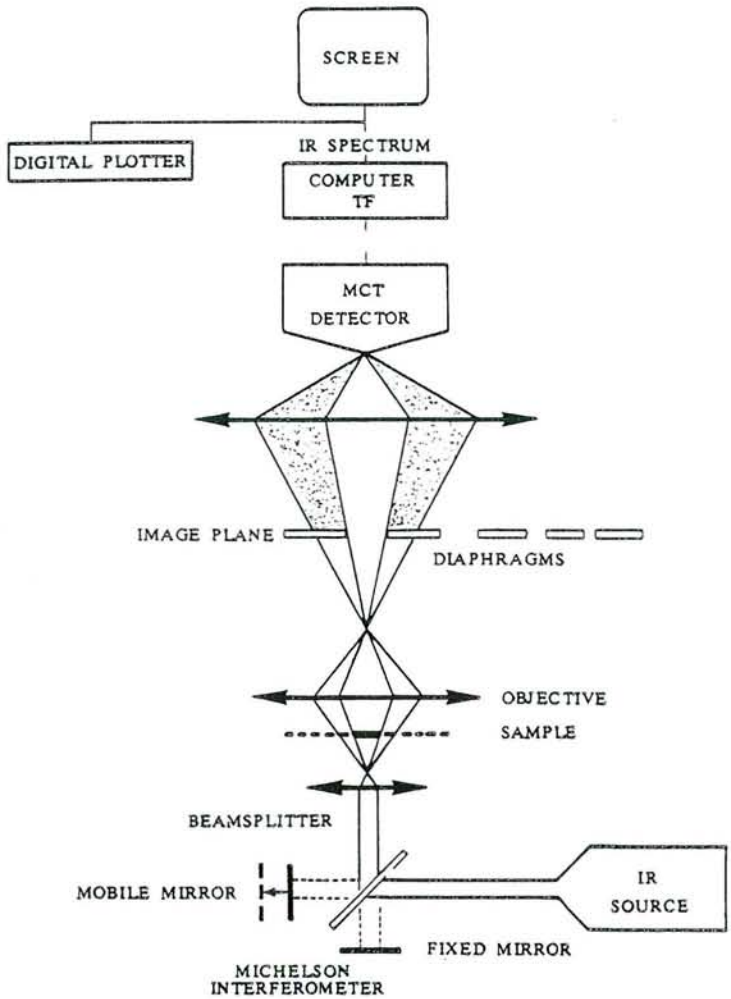


figure 10 : schéma du microspectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker A-590.

inséré est limitée à 50 mW (sortie laser) pour éviter toute désorption des espèces insérées par suite d'un trop fort échauffement local.

2.3.2 - Le spectromètre infrarouge

L'étude infrarouge a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type Brucker IFS 88 équipé d'un microscope A590 dans le domaine du moyen infrarouge.

La source d'émission infrarouge est une source Globar (bâtonnet de carbure de silicium) refroidie par une circulation d'eau. Elle a un spectre continu, de la même allure que celui du corps noir, et est utilisable du moyen jusqu'au lointain infrarouge.

Le spectromètre fonctionne avec un interféromètre de Michelson constitué d'un miroir fixe et d'un miroir mobile, perpendiculaires qui réfléchissent chacun 50% de la lumière incidente par l'intermédiaire d'une séparatrice, vers l'échantillon puis le détecteur. Un aller et retour du miroir mobile permet une analyse simultanée de toutes les longueurs d'onde du rayonnement infrarouge incident. L'intensité détectée en fonction de la différence de marche constitue un interférogramme qui, par transformée de Fourier, devient un spectrogramme infrarouge classique. Grâce à cette technique, il est possible d'enregistrer un spectre complet en très peu de temps avec une grande sensibilité.

Le microscope est muni de son propre détecteur quantique à haute sensibilité de type MCT (tellurure de mercure dopé au cadmium) refroidi à 77 K; la gamme spectrale ainsi exploitable est 600-5600 cm^{-1}. Le grossissement de l'objectif (x15) et le choix de diaphragmes appropriés permettent l'analyse effective par le faisceau infrarouge de surfaces dont le diamètre est de l'ordre de 20 à 80 micromètres. Le schéma du microscope est représenté sur la figure 10.

Une description détaillée de ce spectromètre a été réalisée dans la thèse d'Université d'Odile Barrès (1990).

Le microscope fonctionne soit en transmission, soit en réflexion. Les échantillons de graphite purs et insérés, en raison de leur épaisseur, sont totalement opaques et seul le mode réfléchi a pu être utilisé. C'est selon le mode de réflexion spéculaire que toutes les analyses ont été effectuées. Les essais d'analyse par réflexion diffuse (graphite mélangé à du KBr) ou avec un dispositif de réflexion totale atténuée (ATR) sont restés infructueux.

Les spectres obtenus sur lesquels les contributions du CO_2 et de H_2O de l'air ont été soustraits ont une résolution de 4 cm^{-1}.

2.4 - Application au graphite

2.4.1 - Vibrations du graphite à vecteur d'onde nul

2.4.1.1 - Dénombrement

Le dénombrement des modes vibrationnels du graphite au centre Γ de la zone de Brillouin est réalisé en utilisant la corrélation entre le groupe de site des atomes du motif et le groupe facteur du cristal.

Dans le graphite, chaque atome de carbone est dans un site de symétrie D_{3h}. Ses degrés de liberté correspondent aux déplacements (Tx, Ty) de symétrie locale E', et (Tz) de symétrie A''_2. Le groupe facteur associé au groupe d'espace $P6_3/mmc$ est D_{6h}.

Grâce aux tables de corrélations qui donnent les décompositions des représentations irréductibles d'un groupe donné en représentations irréductibles de ses sous-groupes, on peut déterminer les modes du graphite dans le groupe D_{6h}. Ainsi A''_2 (D_{3h}) ==>$B_{1g}+A_{2u}$ et E' (D_{3h}) ==>$E_{2g}+E_{1u}$. Comme il existe 4 atomes de carbone par maille, la corrélation est la suivante:

D_{3h}		D_{6h}
		B_{1g} 2Tz
4Tz --------A''_2	/	
	\	
		A_{2u} 2 Tz
		E_{2g} 2(Tx, Ty)
4(Tx, Ty)-----E'	/	
	\	
		E_{1u} 2(Tx, Ty)

$\mathscr{D}_{6h}$	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx}+\alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	$(\alpha_{yz}, \alpha_{xz})$
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		$(\alpha_{xx}-\alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	T_z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(T_x, T_y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

figure 11 : table des caractères du groupe de symétrie D_{6h}.

La représentation réduite des douze degrés de liberté de la maille est alors:

$$\Gamma = 2\,B_{1g} + 2\,A_{2u} + 2\,E_{2g} + 2\,E_{1u}$$

Elle englobe toutes les vibrations harmoniques des 4 atomes du motif. Or, dans le graphite pris dans sa totalité, les modes de translation de tout le cristal (Tz) A_{2u} et (Tx, Ty) E_{2u} sont liés à un même mouvement d'ensemble à un temps t et sont donc des vibrations acoustiques, d'où:
$\Gamma_{acoustique} = A_{2u}+E_{1u}$.
la représentation réduite des modes optiques est alors:

$$\Gamma_{optique} = 2B_{1g} + A_{2u} + 2E_{2g} + E_{1u}.$$

Nous retrouvons bien 3x4-3=9 modes optiques dont deux dégénérés d'ordre 2, et 3 modes acoustiques (E_{1u}+A_{2u}) dont un dégénéré d'ordre 2.

2.4.1.2 - Spectres Raman et infrarouge au premier ordre des modes optiques du cristal

Comme les vecteurs d'onde des photons incidents et diffusés sont petits, la spectroscopie Raman du premier ordre est limitée à l'observation des modes de réseaux proches du centre de la zone de Brillouin, c'est-à-dire pour k=0.

La table des caractères permet de préciser que les deux modes E_{2g} sont actifs en spectroscopie Raman, que E_{1u} et A_{2u} sont actifs en infrarouge et qu'enfin les modes B_{1g} restent optiquement inactifs (figure 11). Ce résultat respecte le principe d'exclusion Raman-infrarouge lié à l'existence d'un centre de symétrie dans le groupe D_{6h}.

Le mode $E_{2g(2)}$ (1580 cm^{-1} environ) est relatif à la déformation des hexagones dans chaque couche, les mouvements des atomes de carbone dans deux couches successives étant symétrique par rapport aux centres d'inversion de la structure. Le mode E_{1u} (1588 cm^{-1} environ) actif en infrarouge est très proche en énergie de $E_{2g(2)}$; ces modes correspondent en effet à des mouvements intraplanaires identiques mais antisymétriques par rapport à l'inversion (Solin 1980). La faible différence de fréquence environ 8 cm^{-1} entre les modes $E_{2g(2)}$ et E_{1u} est associée à la constante de force intercouche. Cette petite différence de fréquence procure ainsi une mesure de l'interaction entre couches. Les fréquences vibrationnelles de ces modes sont donc presque entièrement

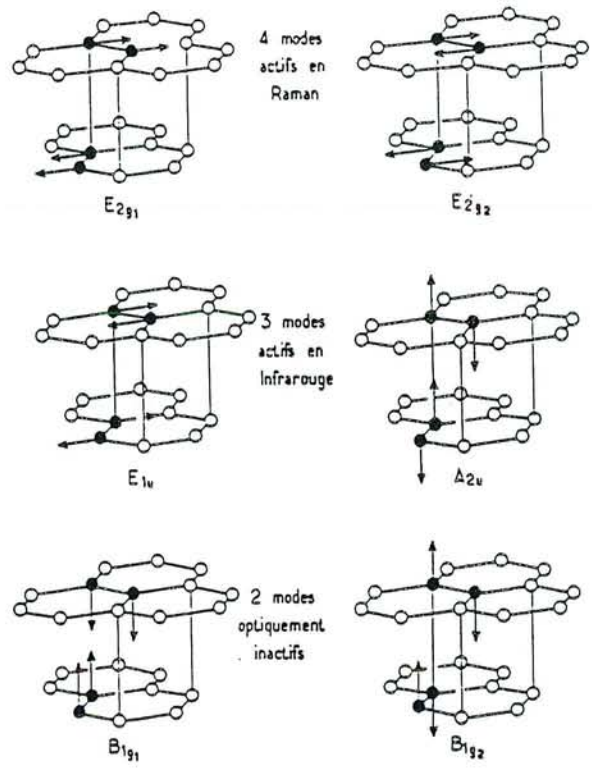


figure 12 : représentation des modes de vibration du graphite pur (Dresselhaus et al., 1977).

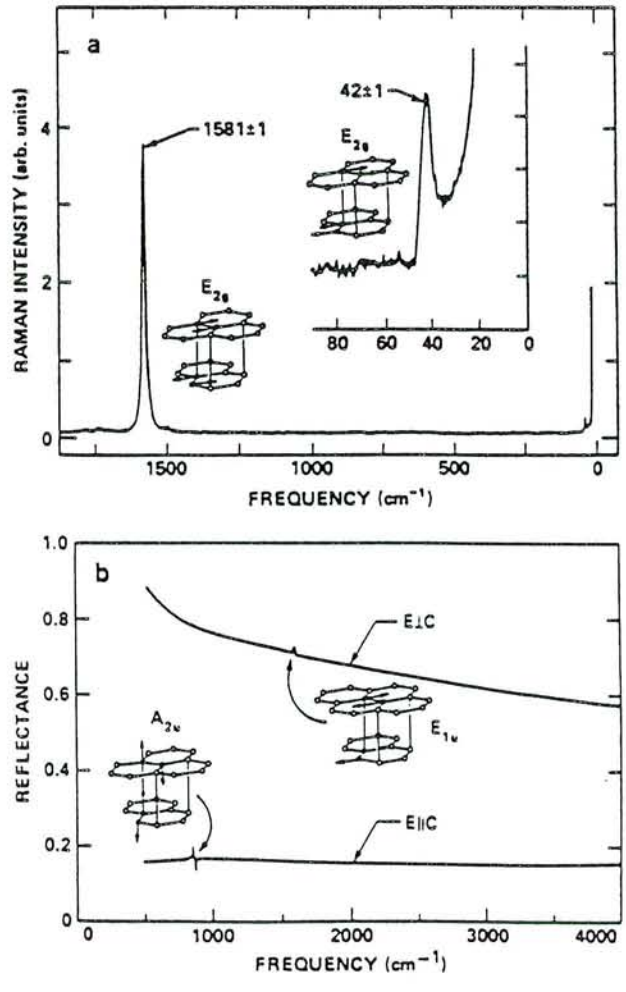


figure 13 : spectres Raman et infrarouge des modes optiquement actifs (Solin, 1980).

déterminées par les déplacements optiques des deux atomes de carbone non équivalents dans une seule couche plane.

Le mode $E_{2g(1)}$ implique des mouvements de translations des feuillets en opposition de phase. L'énergie de ce mode, déterminée par l'interaction lors du cisaillement intercouche, est très basse (42 cm^{-1}) puisque cette interaction est beaucoup plus faible que l'interaction intracouche. De tous les modes optiques actifs, seul le mode A_{2u} implique des déplacements hors du plan (868 cm^{-1}) (figures 12 et 13).

2.4.2 - Dispersion des phonons dans le graphite

2.4.2.1 - Modèle dynamique

Divers modèles ont été publiés pour décrire la dynamique du réseau graphitique (Young et Koppel, 1965; Nicklow et al, 1972; Nemanich et Solin, 1979). Les calculs ont été modifiés plusieurs fois pour expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Les plus récents tiennent compte à la fois de la diffusion inélastique des neutrons, des spectres de diffusion Raman et de réflectance infrarouge et des constantes élastiques du graphite. Par exemple, le modèle de Al Jishi et Dresselhaus inclut les interactions entre atomes de carbone jusqu'au quatrième voisin dans le plan et hors du plan. Les courbes de dispersion ainsi évaluées sont représentées dans la figure 14 suivant les segments ΓA, ΓM, ΓK et MK de la première zone de Brillouin (figure 15).

2.4.2.2 - Signification de la raie Raman à 1355 cm^{-1} du graphite mal cristallisé

Les études réalisées par spectroscopie Raman sur le graphite ont montré que dans certaines conditions, une raie apparaissait vers 1355 cm^{-1} (Nemanich et Solin, 1977a; Lespade et al, 1982; Wang et al, 1989). L'étude de la texture d'un graphite montre d'autre part, que ce matériau est un agglomérat de microdomaines monocristallins. La dimension de ces domaines est appelée longueur de cohérence cristallographique et est notée L_a. Nemanich et Solin (1979) ont examiné la dépendance des spectres Raman du premier et deuxième ordre en fonction de la taille des cristallites (= taille des domaines graphitiques).

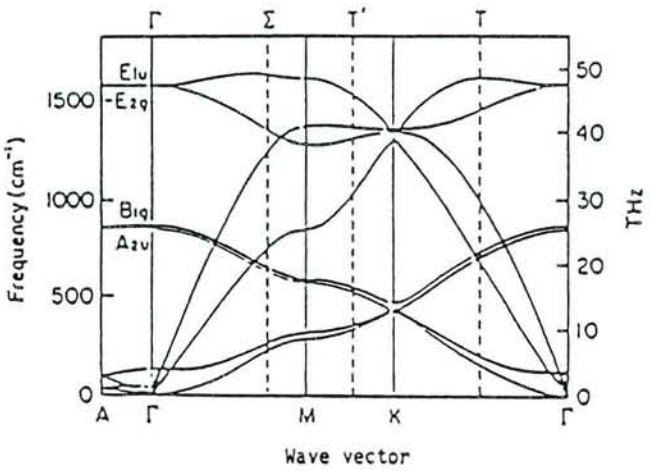


figure 14 : courbes de dispersion des phonons du graphite pur, Γ représente le centre de la zone de Brillouin (Maeda et al., 1979).

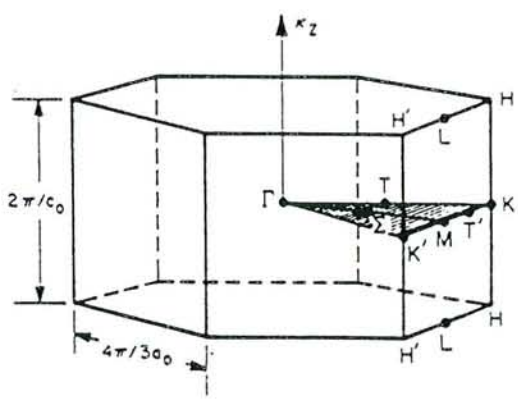


figure 15 : première zone de Brillouin du graphite pur (Solin, 1990).

Cette étude montre que l'intensité de la raie à 1355 cm^{-1} augmente quand le diamètre des cristallites diminue (figure 16).

Deux interprétations ont été avancées pour justifier l'existence de cette raie:

- la première hypothèse repose sur des concepts dynamiques. Tuinstra et Koenig (1970) ont étudié des graphites de diverses qualités et ont montré que le rapport des intensités I(1355)/I(1580) variait linéairement avec l'inverse des valeurs de L_a (figure 17). Bien que cette corrélation soit mise en doute par Nakamizo et al (1982) qui estiment qu'elle ne rend pas quantitativement compte des défauts de structure des carbones étudiés, ces auteurs s'accordent finalement pour suggérer que la nouvelle bande vers 1355 cm^{-1} est associée au désordre dû à la petite taille des cristallites. Elle correspondrait à une région de forte densité d'état des phonons au bord de la zone de Brillouin du graphite, phonons qui ne s'expriment pas dans le spectre Raman du cristal parfait.

- la seconde hypothèse envisage une modification de l'hybridation sp^2 dans le graphite en hybridation sp^3. Cette interprétation est notamment soutenue par Fitzer et al. (1987 et 1988) qui remarquent que la fréquence observée dans le diamant à 1330 cm^{-1} où existe une hybridation sp^3 est voisine de la bande à 1350 cm^{-1}. (Knight et White, 1988; Yoshikawa et al., 1989). Fitzer et al. relient directement la longueur des liaisons C-C à la constante de force selon la relation $k_i=\alpha/b_i^4$ où k_i est la constante de force, b_i la distance C-C et α un coefficient de proportionnalité. En utilisant ensuite la relation $\nu=(k/\mu)^{1/2}$ pour les fréquences de vibration du graphite (ν_G=1580 cm^{-1}) et du diamant (ν_D=1330 cm^{-1}), ils obtiennent le rapport:

$$\nu_G/\nu_D=(b_D/b_G)^2$$

En appliquant ce raisonnement pour la raie à 1355 cm^{-1}, ils concluent que cette raie correspond à une simple liaison pour laquelle la distance C-C est plus courte que dans le diamant. La relation utilisée par ces auteurs n'est cependant fondée sur aucun argument. D'autres auteurs tels que Fox et Martin (1939) ont proposé une relation de type $k_i=\alpha/b_i^5$ sur la base des fréquences observées pour des liaisons carbone-carbone simples ou multiples. L'hypothèse de Fitzer et al. suppose, en outre, que les modes de vibrations auxquels elle est appliquée sont des élongations de liaisons carbone-carbone isolées. C'est le cas ni dans le graphite, ni dans le diamant où les fréquences ν_G et ν_D impliquent à la fois des élongations de plusieurs liaisons adjacentes, les interactions entre ces élongations et des déformations angulaires. De plus, une simple liaison entre deux carbones, telle qu'ils l'envisagent, n'absorberait pas à 1355 cm^{-1}: l'élongation ν_{C-C} de l'éthane est en effet située à 993 cm^{-1}. Ces arguments contradictoires semblent

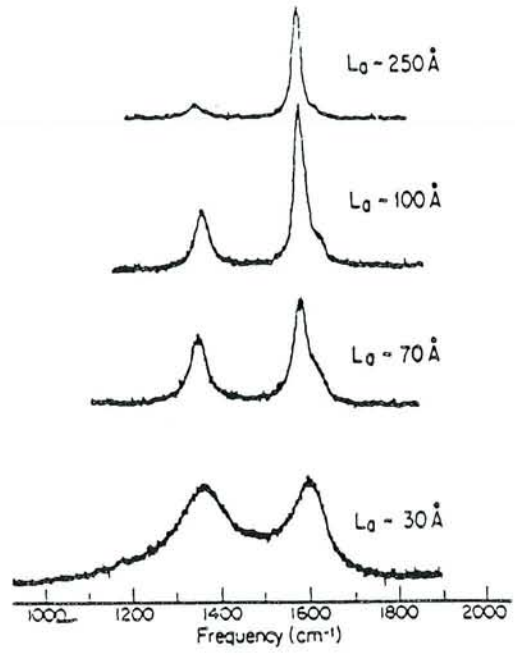


figure 16 : spectre Raman expérimental du premier ordre; la taille des domaines graphitiques, L_a, traduit le taux de graphitation (Lespade, 1980).

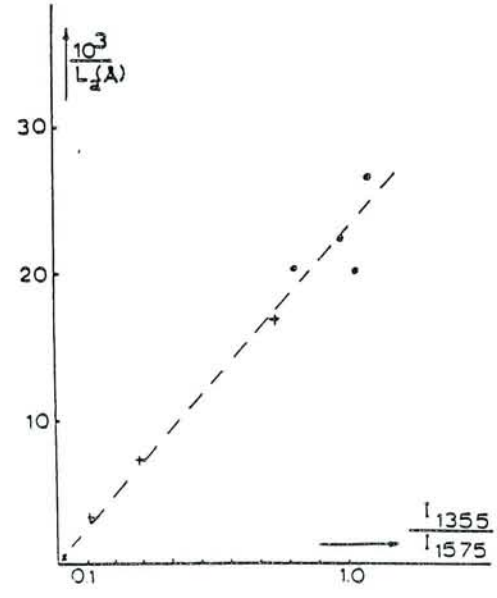


figure 17 : évolution de l'intensité de la raie à 1355 cm^{-1} en fonction de la taille des domaines graphitiques (Tuinstra et Koenig, 1970).

donc exclure l'attribution de la raie à 1355 cm^{-1} à des liaisons simples C-C non couplées.

Une dernière hypothèse serait d'invoquer une structure partiellement de type diamant. Plusieurs arguments vont cependant à l'encontre de cette éventualité:

- une telle structure nécessiterait la présence d'une grande périodicité probablement inexistante dans ce cas, d'autant plus si elle résulte de défauts;
- la largeur à mi-hauteur de la raie du diamant à 1330 cm^{-1} est nettement plus petite que celle du carbone non organisé donnant lieu à une raie large;
- les poudres de diamant subissent une graphitation sous l'action du faisceau laser. Les microstructures de type diamant devraient alors disparaître sous un rayon laser focalisé.

L'explication la plus plausible de l'apparition de la raie à 1355 cm^{-1} semble donc être directement reliée à la taille des cristallites. L'existence d'un grand nombre de domaines ne permet plus de considérer le graphite comme un cristal parfait ce qui peut entraîner une modification des règles de sélection et rendre actifs des phonons qui ne l'étaient pas dans le graphite parfaitement ordonné. En raison d'une plus grande densité de défauts sur le bord des feuillets, cette raie peut également y être mise en évidence puisqu'à ces endroits, les domaines sont de forme et de grandeur différentes.

Il peut aussi apparaître une bande à 1620 cm^{-1} dont l'interprétation la plus vraisemblable est donnée par Nemanich et Solin (1979) qui suggèrent qu'elle est associée à une forte densité d'états de phonons du graphite à 1620 cm^{-1}. Et ils donnent pour preuve l'observation de la bande à 3250 cm^{-1} dans le spectre du second ordre du graphite qui serait l'harmonique de 1620 cm^{-1}. Nous notons également un déplacement des deux membres du doublet 1581-1620 vers les plus hautes énergies quand L_a diminue; ce déplacement pouvant même dépasser 10 cm^{-1}. Le déplacement du doublet 1581-1620 cm^{-1} a été attribué aux phonons le long de la branche montante au point Σ loin du centre de la zone de Brillouin qui participe alors au processus de diffusion.

2.4.3 - Spectre Raman au deuxième ordre

L'analyse de la symétrie des phonons de centre de zone du graphite pur a montré qu'il existe un mode dégénéré de haute fréquence actif en Raman ($E_{2g(2)}$) et deux modes de haute fréquence actifs en infrarouge (E_{1u} et A_{2u}) dont

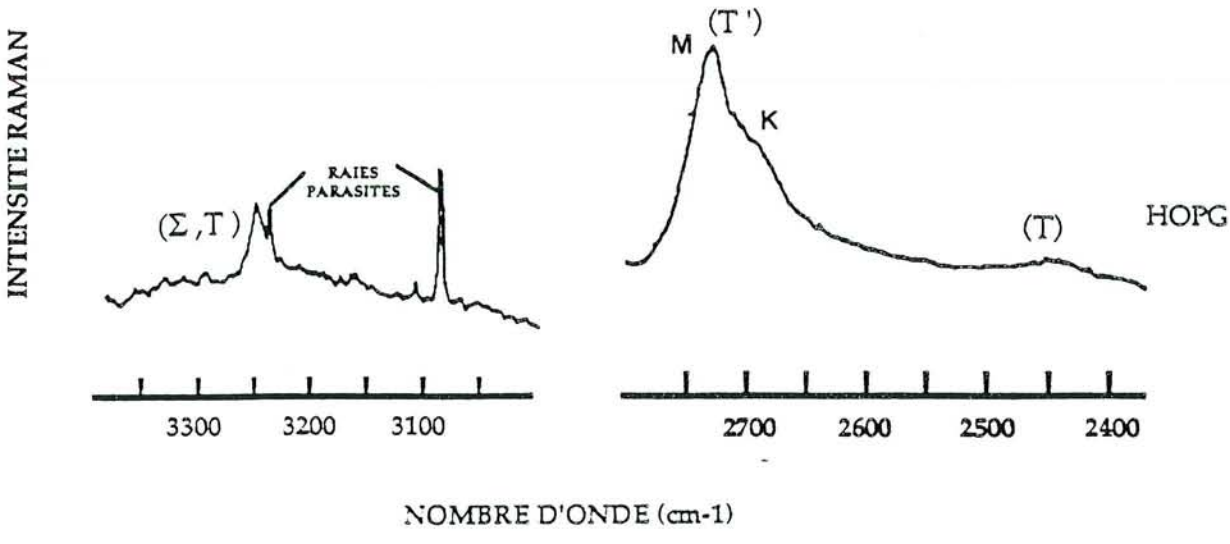


figure 18 : spectre Raman du deuxième ordre.

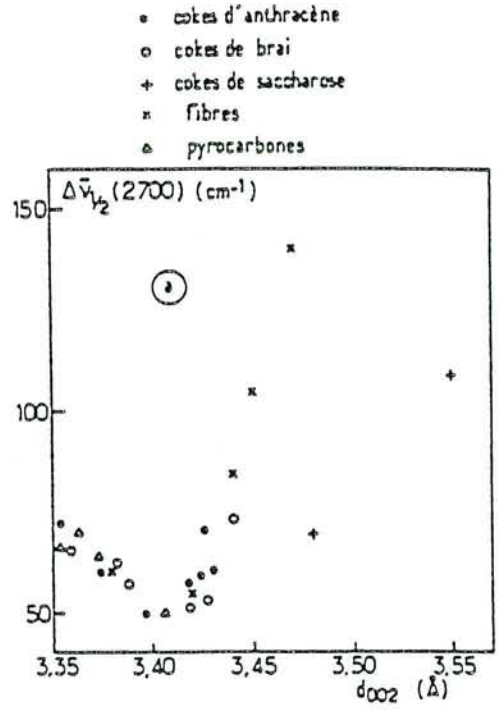


figure 19 : corrélation entre la largeur globale de la bande harmonique à 2700 cm^{-1} et l'espacement moyen d_{002} entre les plans graphitiques (Lespade, 1982).

l'un est dégénéré. Les spectres Raman du deuxième ordre sont souvent complexes parce qu'ils peuvent correspondre à des combinaisons ($\nu_1 \pm \nu_2$) et à des harmoniques (2ν) diffusant deux phonons. Les positions de ces raies peuvent être simplement attribuées à des fréquences de phonon d'une paire approximativement dégénérée de phonons diffusés.

Le spectre Raman du deuxième ordre du HOPG, obtenu avec l'axe c parallèle au faisceau laser et décrit figure 18 montre:

- un pic de très faible intensité vers 2450 cm^{-1};
- une raie large vers 2700 cm^{-1}. Cette raie possède deux composantes; la moins intense, aux environs de 2697 cm^{-1}, apparait en épaulement d'une composante haute fréquence plus intense vers 2730 cm^{-1}. Cette raie est l'élément principal du spectre de deuxième ordre;
- un pic très étroit de faible intensité vers 3240 cm^{-1}.

L'attribution de ces raies, par la diffusion inélastique des neutrons, à des zones internes de la zone de Brillouin a été le thème de plusieurs études. Les premiers calculs dynamiques réalisés sur ce sujet (Nicklow et al, 1972; Nemanich et Solin, 1979) étaient erronés en raison de l'impossibilité de pouvoir comparer les résultats obtenus par la diffusion des neutrons et ceux obtenus par spectroscopie. Les calculs les plus récents effectués par Al Jishi et Dresselhaus (1982), combinant ces diverses techniques, ont permis d'aboutir d'abord, à la conclusion que ces raies étaient essentiellement des harmoniques puis, à un bon accord entre les régions de la zone de Brillouin de faible dispersion, associées à une grande densité d'état, et le spectre Raman du deuxième ordre. Les attributions des différentes raies observées est alors réalisée en se reportant aux courbes de dispersion des phonons du graphite (figure 14), où les portions horizontales correspondent aux régions de haute densité d'état:

- la raie la plus intense vers 2700 cm^{-1} correspond à la région située autour de T'; la composante de plus haute fréquence à 2730 cm^{-1} est attribuée au point M alors que l'épaulement à 2697 cm^{-1} se rapporte au point K;
- la raie vers 3240 cm^{-1} est associée aux points (Σ,T);
- la raie vers 2450 cm^{-1} correspond au point (T).

Pour le spectre Raman du deuxième ordre, on constate également une modification des spectres en fonction du type de carbone. Les spectres sont sensibles au degré d'organisation cristalline. Les bandes observées sur le spectre du deuxième ordre du graphite entre 2200 et 4000 cm^{-1} s'élargissent quand la taille des cristallites graphitiques diminue (Lespade, 1982). Lorsque le taux de graphitation diminue (i.e. le désordre structural augmente), on constate:

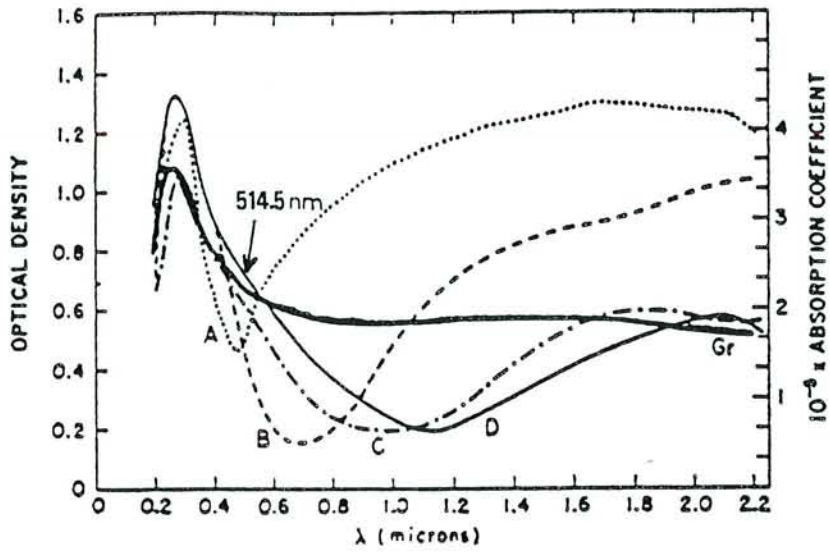


figure 20 : densité optique (log I/I_0) du graphite et de quatre composés d'insertion. Les coefficients d'absorption sont également indiqués (Gr: graphite, A: C_8Cs, B: C_9AlCl_3, C: C_nCs, D: $C_{11}FeCl_3$) (Hennig, 1965).

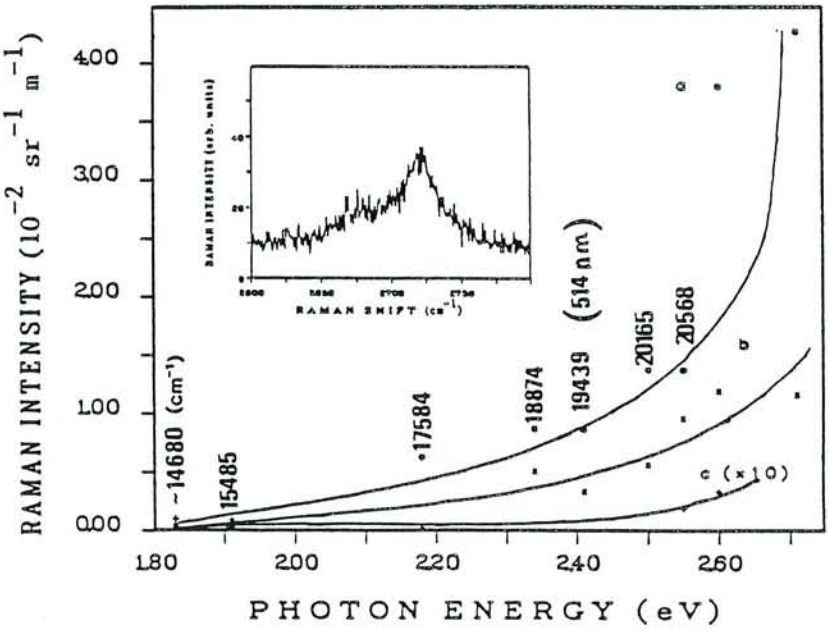


figure 21 : représentation du profil de résonance des raies Raman du HOPG à 1580 cm^{-1} (a), 2700 cm^{-1} (b) et 40 cm^{-1} (c) (Sinha, 1990).

- une disparition de la structure double de la bande à 2730 cm^{-1} pour les carbones graphitables.
- un élargissement des raies. La largeur de la raie à 2700 cm-1 croît rapidement de 50 cm^{-1} en fin de graphitation à 130-140 cm^{-1} pour des carbones peu graphités; cette raie est très large au point d'être presque invisible pour des carbones peu graphités.
- l'apparition d'une bande large vers 2950 cm^{-1}. Ce mode correspondrait soit:

a) à la combinaison du mode de bord de zone à 1350 cm^{-1} et du mode de centre de zone à 1580 cm^{-1} (Sato et al, 1978)

b) à la combinaison de deux modes du graphite à 1350 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} auxquels sont associés de forte densité d'état de phonons (1350+1620).

La figure 19 représente la variation de la fréquence du massif à 2700 cm^{-1}: ν(2700 cm^{-1}) en fonction de d_{002}; on constate également un élargissement de la raie à 2700 cm^{-1} en fonction de d_{002} .

2.4.4 - Accroissement de l'intensité Raman par résonance

L'absorption du graphite pur, représentée sur la figure 20 (Hennig, 1965), augmente lorsque la longueur d'onde diminue de 2000 nm (5000 cm^{-1}) jusqu'à 200 nm (50000 cm^{-1}). Le coefficient d'absorption présente un maximum vers 275 nm (soit 36300 cm^{-1}) qui serait dû à des transitions entre les bandes π et π^*, les états π provenant du recouvrement des orbitales p_z qui sont orientées perpendiculairement aux plans graphitiques. Lorsque la fréquence d'excitation laser est située dans une bande d'absorption électronique du corps diffusant, l'intensité Raman s'accroit grâce à un phénomène de résonance. Dans le cas du graphite, la résonance pourrait se produire à priori quand l'énergie des photons du laser se rapproche de la zone des transitions entre les bandes π et π^*, c'est-à-dire lorsque la longueur d'onde de l'excitatrice est proche de l'ultra-violet.

L'évolution de l'intensité Raman des raies à 1580 et 2700 cm^{-1} déterminée expérimentalement par Sinha et Menendez (1990) et décrite sur la figure 21 confirme la forte augmentation de l'intensité des raies lorsque la longueur d'onde de l'excitatrice diminue. Pour l'étude des composés d'insertion du sulfate et de l'uranium, la raie du laser à argon ionisé utilisée est principalement celle à 514,5 nm pour laquelle l'effet de résonance est déjà effectif.

Comme pour le graphite pur, les intensités Raman des modes vibrationnels $E_{2g}(2)$ des composés insérés peuvent être accrues par résonance. Dans ces composés, le seuil d'absorption électronique interbande peut être

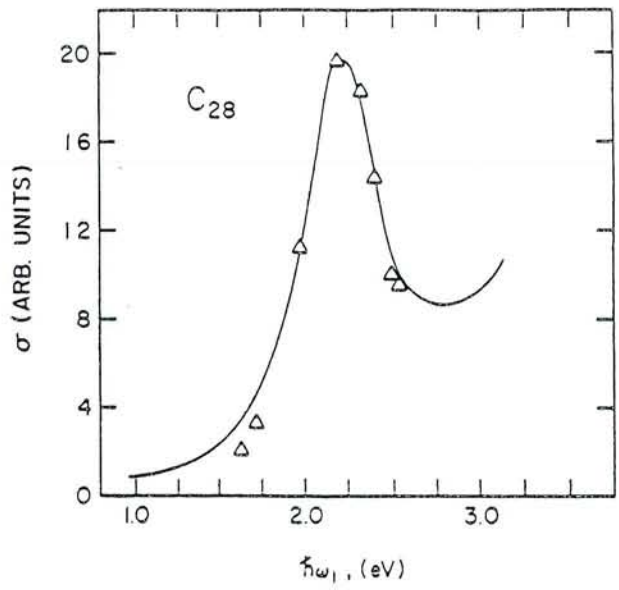


figure 22 : comparaison entre les valeurs calculées (courbe trait plein) et expérimentale (triangle) des sections efficaces Raman pour un composé de stade 1 $C_{28}^{+}HSO_4^{-}$, x(H_2SO_4) (Eklund et al., 1986).

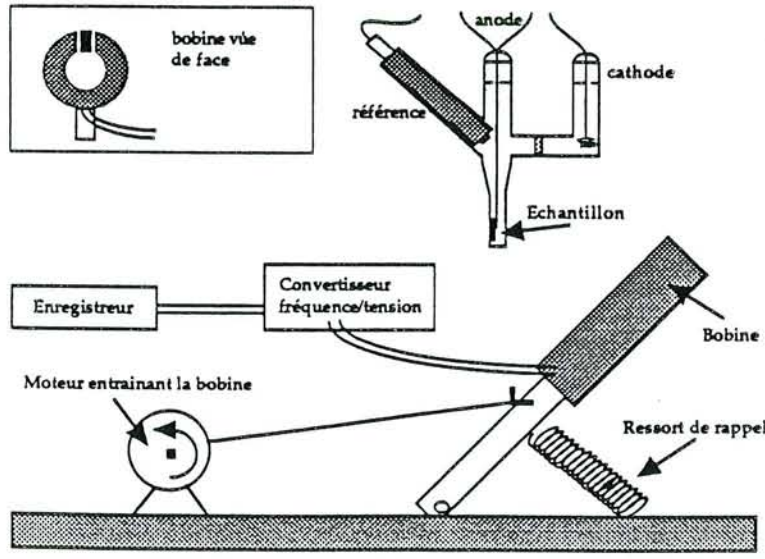


figure 23 : description de l'appareil de mesure de la résistivité électrique.

déplacé lorsque la stoechiométrie du composé est modifiée (Hennig, 1965; Eklund et al., 1986 et 1988). La position de ce seuil peut être déplacée sur une large gamme d'énergie accessible par les différentes radiations fournies par le laser à argon ionisé; son déplacement perturbe seulement faiblement les phonons graphitiques intracouches. En changeant la longueur d'onde de la radiation excitatrice de façon à parcourir toute la zone d'absorption, il devrait se produire une modification de la section efficace de diffusion Raman; un accroissement de l'intensité doit en effet être observé lorsque l'énergie du rayon laser incident égale l'énergie de la zone d'absorption. Selon la figure 22, pour un composé de stade 1 intercalé par du sulfate, une importante augmentation de l'intensité par résonance a lieu à 2,15 eV (soit 576,6 nm), énergie relativement proche de celle de l'excitatrice à 514,5 nm (2,4 eV) utilisée dans ce travail. Donc, aussi bien pour le graphite pur que pour les composés insérés, l'utilisation de la radiation incidente à 514,5 nm permet de profiter d'une intensification du signal Raman par résonance pour le mode vibrationnel $E_{2g(2)}$.

Contrairement aux vibrations C-C exaltées par résonance, les vibrations des espèces intercalées ne sont que très rarement observables (Eklund et al, 1978; Ohana et al, 1987 et 1991; Yacoby et Ohana, 1988). L'intercalat ne participe pas, en effet, à l'absorption électronique; de plus, le volume diffusant est faible et la densité relative des molécules d'intercalat est petite notamment dans le cas des stades élevés.

3 - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DU GRAPHITE ET DES COMPOSES D'INSERTION

3.1 - Généralités

L'insertion des sulfates, accepteurs d'électrons, provoque la formation de trous positifs dans les feuillets carbonés correspondant au macrocation C_p^+. L'interaction entre les carbones et les couches d'ions insérés est supposée être strictement ionique (Métrot Fisher, 1981) et la charge délocalisée confère un comportement métallique parallèlement aux feuillets graphitiques (Fuzellier, 1974). L'augmentation de conductivité est particulièrement sensible au début de l'intercalation en raison du faible nombre de défauts et d'une quantité importante de porteurs de charge. Des mesures de résistivité selon cette direction ont donc été effectuées pour caractériser l'évolution de l'intercalation. Pour

éviter la rupture possible des contacts électriques au cours de la dilatation de l'échantillon, un appareil de mesure sans contact a été utilisé.

3.2 - Principe de la mesure et description de l'appareil

L'échantillon est placé dans le champ magnétique alternatif (1kHz) d'une bobine à noyau de ferrite torique tronquée. Les courants de Foucault créés dans un échantillon conducteur perturbent la fréquence du couplage (Zeller, 1979). Un dispositif électronique permet de convertir cette variation en un signal continu, lié à la résistivité de l'échantillon par une relation de la forme:

$$\rho = \frac{K.e.S^2}{\Delta V}$$

où K: facteur de proportionnalité
e: épaisseur de l'échantillon
S: surface de l'échantillon
ΔV: ddp continue

La conductivité σ correspondant à l'inverse de la résistivité ρ est exprimée par l'égalité : $1/\sigma = \rho$.

De manière à négliger l'influence d'éventuelles variations de susceptibilité de la ferrite avec la température, le signal dû à l'échantillon et le signal à vide sont enregistrés successivement, opération réalisée par un mouvement alternatif de translation de la bobine (figure 23).
D'après la précédente relation,

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{e}{e_0} \cdot \frac{\Delta V_0}{\Delta V}$$

Des valeurs relatives sont alors facilement obtenues grâce à la relation:

$$e/e_0 = Ic/335.s$$

dans laquelle Ic est la période d'identité et s le stade déterminé par diffraction des rayons X.

On notera que la mesure est réalisée sur l'échantillon situé dans la cellule électrochimique qui a servi à sa synthèse et décrite dans le chapitre II, afin d'éviter toute évolution des composés.

CHAPITRE II

ACTION DE SOLUTIONS SULFATEES SUR LE GRAPHITE

CHAPITRE II

ACTION DE SOLUTIONS SULFATEES SUR LE GRAPHITE

1 - GENERALITES ET RAPPELS

L'insertion d'acides minéraux dans le graphite nécessite une oxydation ménagée des feuillets graphitiques qui peut être réalisée soit par voie électrochimique, soit par voie chimique, par action d'un oxydant extérieur ou encore par suite des propriétés oxydantes de l'acide lui-même. Les sels de graphite alors obtenus sont constitués d'un macrocation carboné en équilibre avec les espèces insérées formées d'anions et de molécules solvatantes.

En ce qui concerne l'acide sulfurique, les résultats obtenus sur le système graphite-SO_3-H_2O (Bouayad et al, 1983a) permettent de conclure qu'en première approximation, la composition chimique globale de l'intercalat et sa masse volumique sont très voisines de celle du réactif. Il est donc probable que l'ion HSO_4^- conserve à l'état inséré une solvatation voisine de celle qu'il possédait dans la solution réactionnelle, ceci malgré des contraintes stériques nouvelles.

L'insertion électrochimique de mélanges $SO_3/H_2SO_4/H_2O$ fait intervenir les ions HSO_4^-, $HS_2O_7^-$,... solvatés par des molécules de SO_3, H_2SO_4 ou H_2O (Ladjadj et al, 1983). La concentration minimale d'une solution sulfurique aqueuse (i.e. d'ions HSO_4^- solvatés par de l'eau) susceptible de s'insérer dans le graphite a été estimée par Bouayad (1983a) à 4,7 M (ou 36,5%)(figure 24).

Les études galvanostatiques antérieures ont montré que les composés d'insertion graphite-H_2SO_4 pur correspondent à un transfert de charge de la forme: $C_{28s}^+ HSO_4^- xH_2SO_4$ où s est le stade (Bouayad et al, 1983b; Saint-Jean et al, 1983); avec l'acide dilué le composé est: $C_{28s}^+ HSO_4^- xH_2SO_4 yH_2O$

Le nombre p d'atomes de carbone du macrocation C_p^+ est donc relié au stade s d'insertion par la relation $s = p/28$.

Cette étude est destinée dans un premier temps à vérifier les domaines d'existence des différents stades d'insertion en fonction du potentiel lors de synthèse électrochimique et en fonction de la température, s'il y a lieu, lors de synthèse chimique. La conductivité des échantillons sera étudiée, notamment dans le cas de forte oxydation.

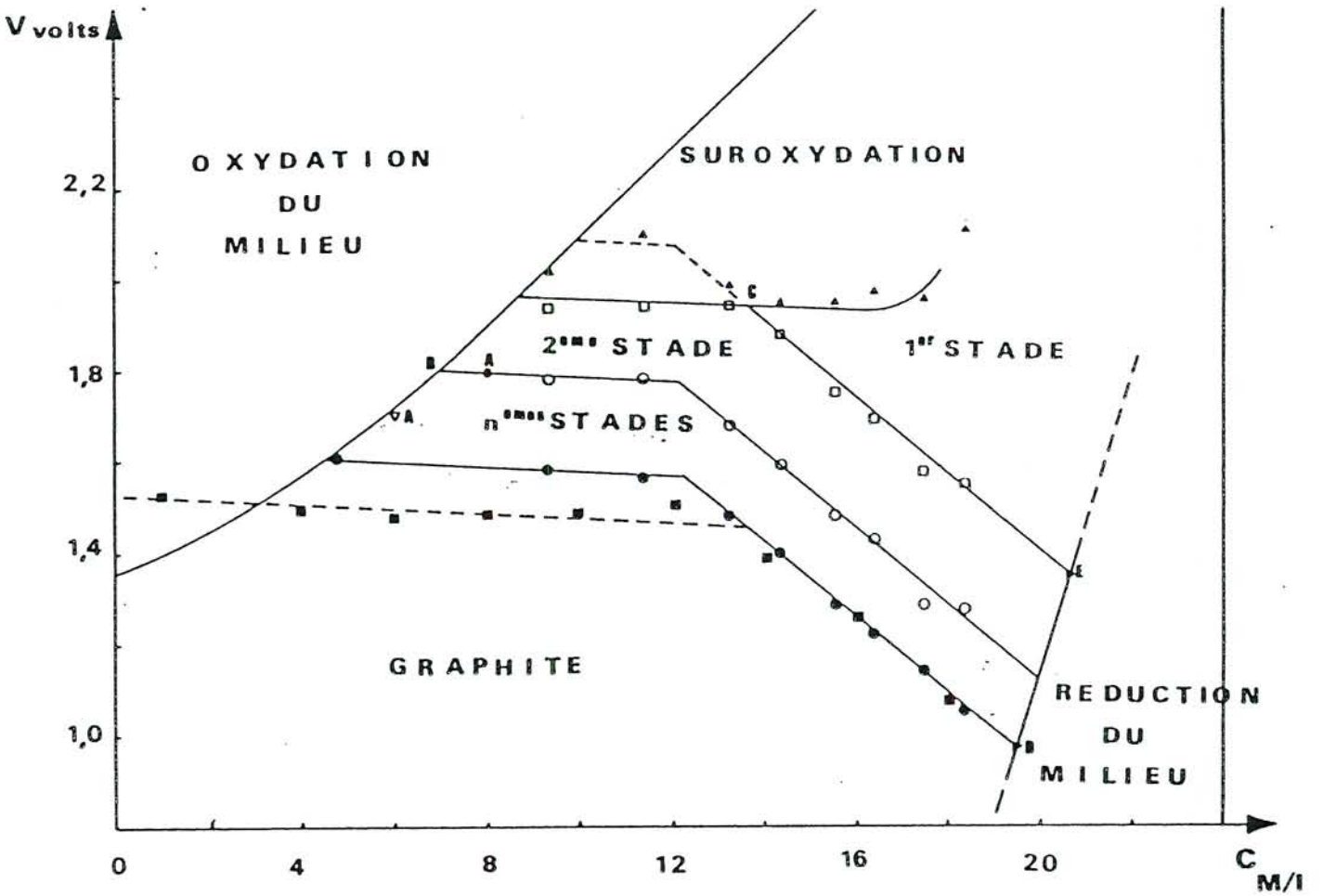


figure 24 : diagramme potentiel-concentration montrant les domaines d'oxydation du graphite et du milieu; le potentiel est exprimé par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH), (Bouayad, 1983).

2 - INSERTION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

2.1 - Principe expérimental

Le processus d'insertion de l'acide sulfurique dans le graphite ne peut se réaliser que si un potentiel électrique minimum est imposé. L'enthalpie libre d'insertion est en effet reliée au potentiel seuil d'insertion E par la relation: $\Delta G = -n.F.E$ où F correspond au Faraday et n au nombre d'électrons (Métrot et Fuzellier, 1984).

2.1.1 - La cellule électrochimique

La synthèse des sulfates de graphite a été réalisée par les méthodes électrochimiques classiques à trois électrodes: potentiostatique et galvanostatique.

La cellule, en verre pyrex, comporte deux compartiments séparés par un verre fritté permettant d'isoler la contre électrode où s'effectue la réduction du solvant (figure 25).

L'échantillon de pyrographite est placé dans un tube de section rectangulaire afin de réaliser plus facilement les diagrammes de diffraction des rayons X ainsi que les mesures de conductivité électrique sans contact. La cellule comporte trois électrodes à rodages, ce qui permet de travailler en atmosphère anhydre. Le montage comporte donc :

-une électrode de travail constituée d'un fil de platine assurant le contact électrique avec le pyrographite qui sera oxydé

-une électrode auxiliaire constituée d'une spirale de fil de platine

-une électrode de référence au sulfate mercureux dont le potentiel sera déterminé par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH).

2.1.2 - L'électrode de référence

L'une des principales difficultés posées par l'étude électrochimique est de trouver une électrode de référence utilisable en milieu acide sulfurique 18 M. Pour éviter toute réaction entre la solution interne de l'électrode et la solution électrolytique, les milieux aqueux dilués sont à proscrire, d'où la fabrication d'électrodes contenant de l'acide sulfurique 12 M, saturé en K_2SO_4. Un fil

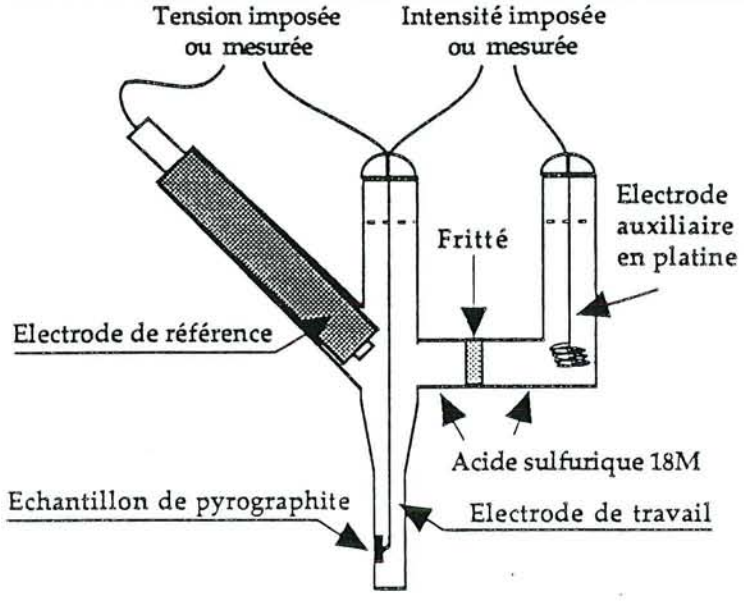


figure 25 : schéma de la cellule électrochimique utilisée.

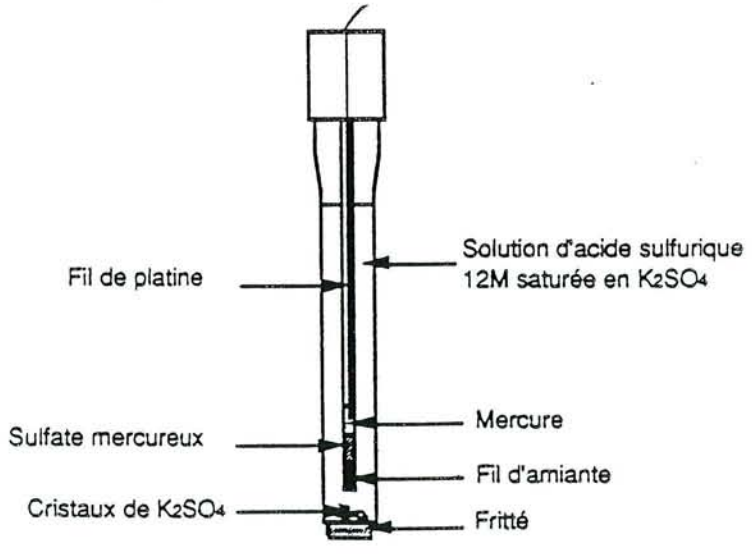


figure 26 : électrode de référence (potentiel 1,2 V/ENH).

d'amiante est utilisé pour fermer le tube et éviter toute réaction parasite (figure 26).

Le sulfate mercureux a été synthétisé à partir de sulfate mercurique et de mercure par simple malaxage de ces deux composants :

$$Hg^0 + Hg^{2+} SO_4^{2-} \text{------>} 2Hg^+ + SO_4^{2-}$$

Pour minimiser la quantité de $Hg^{2+} + SO_4^{2-}$ non consommée, un large excès de mercure a été utilisé. Cependant, sur le diffractomètre à rayons X les pics correspondant à ce composé sont nettement visibles.

Après 2 à 3 jours, l'acide sulfurique 12 M ayant pénétré le bouchon d'amiante et les équilibres thermodynamiques ayant été atteints, les potentiels des électrodes se stabilisent. Sur les trois électrodes préparées par cette méthode l'écart maximum de potentiel est de 8 mV qui est donc l'incertitude sur les potentiels. Ces potentiels sont supposés connus à cette imprécision près; ces potentiels sont en outre, très sensibles à la température en raison des variations des différentes constantes d'équilibre avec la température.

Détermination du potentiel de l'électrode de référence par rapport à l'Electrode Normale à l'Hydrogène (ENH).

Ceci a été réalisé grâce à un système de potentiel indépendant du milieu selon l'hypothèse de Strelow: celui du Ferrocène Fc^+/Fc. Ce système considéré comme idéal est supposé conserver le même potentiel de 0,4 V par rapport à l'ENH. Par polarographie sur goutte tombante de mercure une vague de potentiel peu nette est décelée vers -0,8 V. Cette valeur correspond à celle mentionnée par Bouayad (1983c), la valeur du potentiel de l'électrode de référence ainsi préparée est de 1,2 V/ENH.

2.1.3 - Les modes opératoires

La synthèse des composés d'insertion peut être réalisée soit en mode galvanostatique pour lequel l'intensité est fixée, soit en mode potentiostatique avec un potentiel fixé.

2.1.3.1 - En fonctionnement galvanostatique

L'intensité du courant est fixée par l'intermédiaire du galvanostat (Tacussel PJT 24-1) alors que le potentiel de l'électrode de travail évolue par rapport à la référence. Cette méthode permet de connaître la charge, de mesurer le potentiel du produit en cours d'insertion et ainsi de préciser les zones d'existence des stades purs.

Afin de mettre en évidence les composés d'intercalation de stade élevé et d'assurer une bonne homogénéité de l'échantillon en cours de réaction (diffusion du réactif entre les feuillets carbonés), les expériences ont été effectuées sur de longues périodes (de 1 à 15 jours) avec des intensités faibles (inférieures à 20 µA). Une intensité faible implique, en effet, une cinétique lente et évite la formation trop importante de défauts mécaniques car le système est toujours proche d'un état d'équilibre (transfert de charge presque total). Une cinétique d'insertion trop rapide conduirait, en revanche, à des composés nettement plus intercalés en périphérie qu'au centre de l'échantillon.

Le transfert de charge électrique C_p^+ d'un composé d'insertion (ex: C_{28}^+ HSO_4^-, $2,9H_2SO_4$ correspondant à un stade 1 de formule brute $C_{7,2}H_2SO_4$) est déterminé à partir de la quantité q d'électricité en Coulombs $\Delta q = i.\ \Delta t$, fixée par un morceau de pyrographite de masse m.

$$i = \frac{\Delta q}{\Delta t} \qquad \text{avec} \qquad \Delta q = m.N.e/M.p$$

et p: nombre d'atomes de carbone du macrocation
m: masse de l'échantillon (en gramme)
N: nombre d'Avogadro
M: masse molaire du carbone
e: charge d'un électron

ainsi, avec le temps exprimé en secondes, la valeur de p obtenue est:

$$p = 96500.m/12.i.t$$

L'intensité i requise pour préparer un composé de macrocation C_p^+ est déterminée pour un temps fixé t. Les courbes obtenues montrant l'évolution du stade et du potentiel en fonction du temps peuvent donc être également établies en fonction de p, soit de C_p^+.

Ainsi, pour un échantillon de pyrographite de masse 9 mg destiné à synthétiser un composé de premier stade C_{28}^{+} ($C_{28}^{+}HSO_4^{-}$, $2,9H_2SO_4$ ou plus simplement $C_7,_2H_2SO_4$) en 48 heures, il faut utiliser une intensité de 14,95 µA.

2.1.3.2 - En fonctionnement potentiostatique

Le potentiel de l'échantillon est fixé à une certaine valeur pour obtenir un composé de stade défini. L'évolution de l'intensité est suivie en fonction du temps; celle-ci devient très faible après quelques heures (de l'ordre de 0,05 µA) ce qui traduit un transfert de charge pratiquement total pour l'oxydation du graphite. L'échantillon est alors étudié par la diffraction des rayons X et si le composé obtenu n'est pas pur, le potentiel est élevé (oxydation) ou abaissé (réduction) de quelques millivolts.

Le mode potentiostatique permet de vérifier, à chaque interruption, le potentiel de l'électrode de référence par rapport à une électrode qui n'a pas servi de manière à préciser d'éventuelles dérives de potentiel. Cela est totalement impossible dans le premier mode opératoire puisque tout arrêt signifierait la perte de la connaissance de la quantité Q de coulombs échangée.

Remarque: dans les deux modes opératoires, les échantillons peuvent être préparés en oxydation ou en réduction: un composé de 3ème stade peut donc être obtenu à partir d'un 2ème (réduction) ou d'un 4ème stade (oxydation).

2.2 - Domaines d'existence des composés d'insertion.

Par voltamétrie cyclique, Fujii (1978) et Bouayad (1983c) ont mis en évidence les domaines de stabilité des composés des quatre premiers stades en fonction du potentiel électrique; la taille de ces domaines diminue quand le stade augmente.

Cependant, la méthode de synthèse employée (galvanostatique ou potentiostatique) semble avoir une influence car les plages de potentiel ne sont pas les mêmes en oxydation ou en réduction.

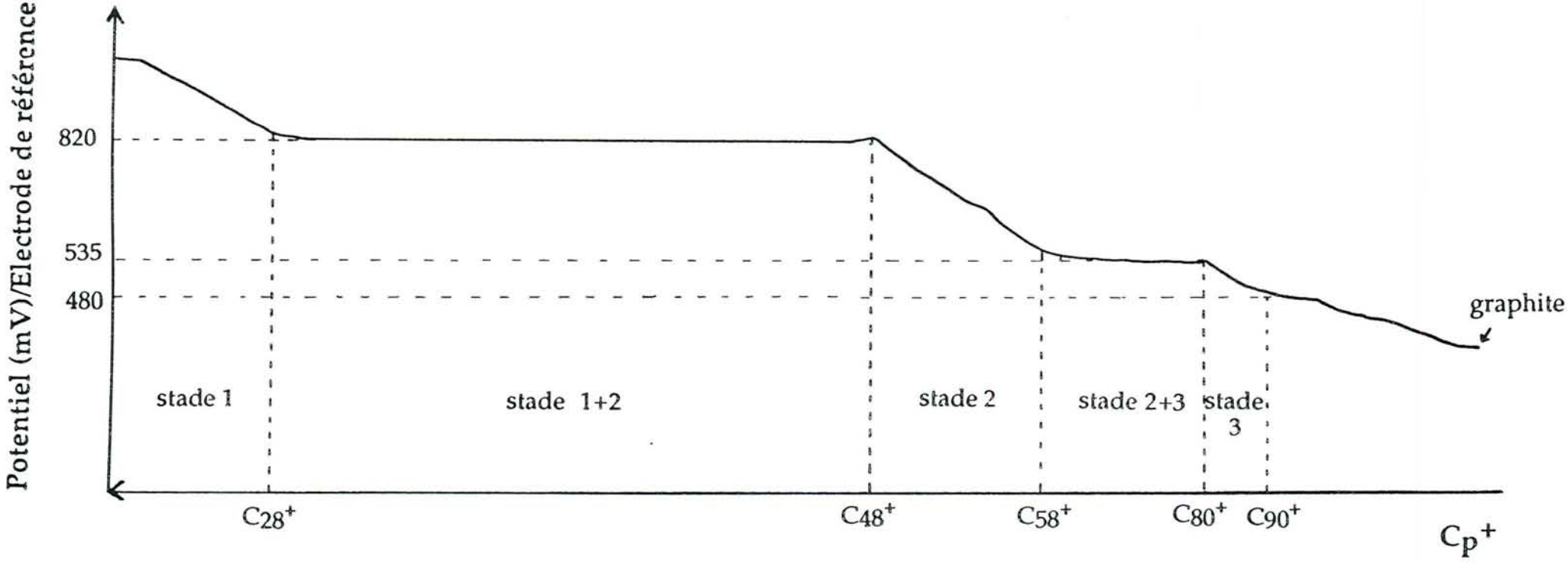


figure 27 : courbe obtenue par potentiométrie galvanostatique (i=17,5 µA) traduisant l'évolution du stade et du macrocation C_p^+ en fonction du potentiel.

2.2.1 - Méthode galvanostatique

La courbe obtenue avec une intensité fixée à 17,5 µA lors de l'oxydation est représentée sur la figure 27. Elle montre l'évolution du potentiel en fonction de l'insertion (charge du macrocation, stade) et du temps. Elle met en évidence des paliers de potentiel correspondant à des mélanges de stades. Des sauts progressifs de potentiel relient les paliers entre eux définissant ainsi les zones d'existence de stades purs. Chaque stade est donc associé à un macrocation dont la charge appartient à un intervalle donné. Les expériences réalisées par Métrot (1983) ont permis d'expliquer ces phénomènes grâce à un modèle d'insertion capacitif; celui-ci considère les couches insérées de réactif séparées par des feuillets de graphite comme un montage parallèle de capacités chargées progressivement. Pour les composés riches, ces distinctions sont relativement nettes alors que pour des stades élevés, supérieurs ou égaux à 4, il est difficile de déterminer les plages de potentiels; c'est pourquoi, des mélanges de stades sont le plus souvent formés lorsque le potentiel est faible.

Les tableaux 1 et 2 donnent les valeurs de la charge de début et de fin de stade, ainsi que celles des potentiels correspondants. Ces tableaux ont été obtenus à partir d'un même échantillon oxydé et réduit plusieurs fois. Les intensités fixées pour les oxydations étaient de 43,6 µA et de -43,6 µA pour les réductions (figure 28a). Lors du processus d'oxydation, divers phénomènes se produisent:

- formation de défauts lors du plissement des feuillets;
- interactions croissantes entre couches d'acide partiellement ionisé qui augmentent quand le stade diminue;
- diffusion des espèces ionisées dans le solvant, à proximité des faces prismatiques du graphite.

En oxydation, les passages (stade pur)/(mélange de stades) sont bien apparents alors que les transformations (mélange de stades)/(stade pur) le sont nettement moins. Dans le cas de la réduction, le phénomène inverse est observé.

Les charges de l'échantillon, pour les stades 1 à 4, ne semblent pas dépendre de la valeur du nombre de cycles; ceci est vrai, aussi bien en oxydation qu'en réduction. La reproductibilité des zones d'existence des stades s'explique par la réversibilité de la plupart des défauts; seuls les défauts formés lors du plissement des feuillets pendant la première oxydation sont irréversibles et persistent pendant les différents cycles expliquant l'obtention de paliers de potentiel à des valeurs différentes par oxydation et par réduction.

	Nombre de passage	STADE 1	STADE 2	STADE 3	STADE 4
OXYDATION	1	28	48,7 à 60	81,5 à 90	116 à -
nb p d'atomes de carbone	2	28	48,7 à 59	81,5 à 90	116 à -
du macrocation (Cp+)					
REDUCTION	1	- à 29	48,2 à 58	78,5 à 88,9	- à 120,5
nb p d'atomes de carbone	2	- à 32,9	49 à 58	79,5 à 91	- à 124
du macrocation (Cp+)	3	- à 28,8	48,6 à 58	78 à 89	- à 122

tableau 1 : correspondance entre les stades et la charge des macrocations carbonés C_p^+, i=±43,6 µA.

	Nombre de passage	STADE 1	STADE 2	STADE 3	STADE 4
OXYDATION	1	830	820 à 555	535 à 480	445 à -
potentiel de formation	2	830	825 à 560	535 à 480	445 à -
du stade (mV)					
REDUCTION	1		740 à 480	440 à 370	- à 310
potentiel de formation	2		745 à 490	440 à 375	-
du stade (mV)	3		730 à 485	440 à 375	-

tableau 2 : potentiel de formation des différents stades par rapport à l'électrode de référence, (i=±43,6 µA).

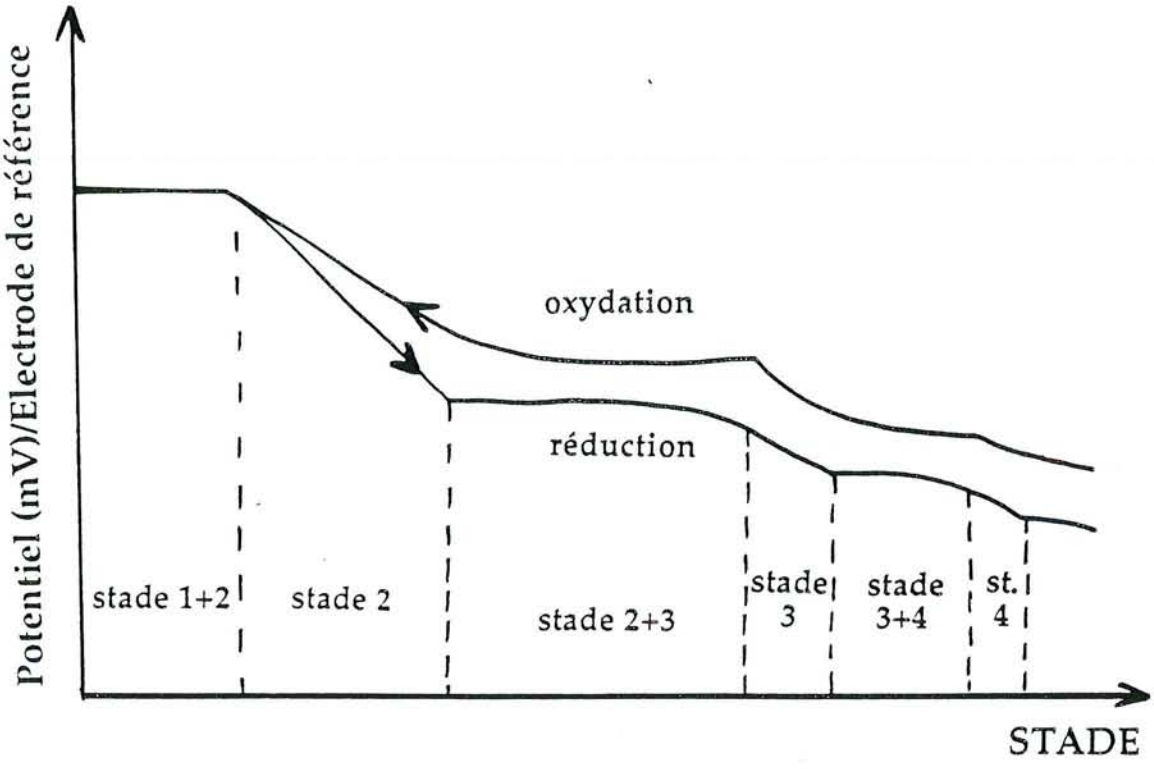


figure 28a : courbe obtenue par potentiométrie galvanostatique (i=± 43,6 µA) pour un échantillon oxydé jusqu'au stade 1 puis réduit.

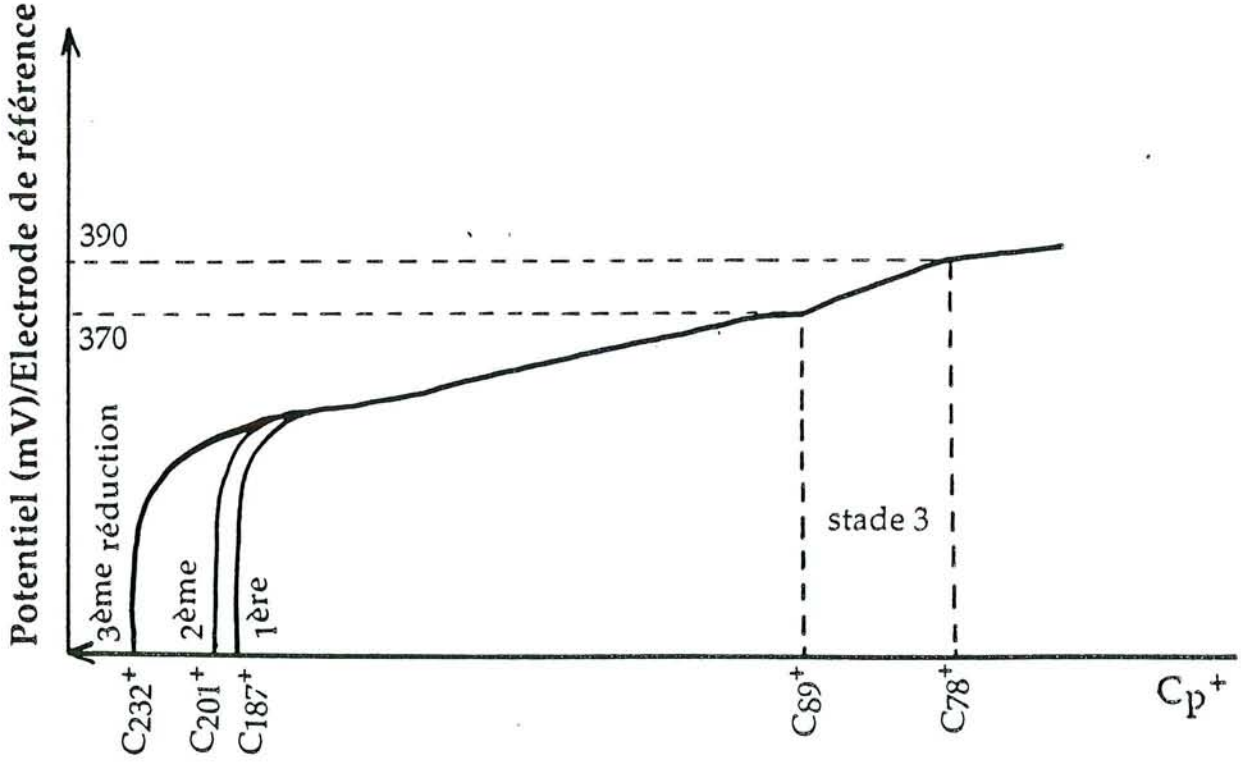


figure 28b : évolution du potentiel et de la charge en fonction de la réduction imposée au cours de trois expériences successives (i=± 43,6 µA).

La courbe de la figure 28b représente l'évolution du potentiel de l'échantillon en fonction du temps (et donc de la charge) pour trois réductions successives réalisées sur le même échantillon, celui-ci étant réoxydé jusqu'au stade 1 après les deux premières réductions. En fin d'expérience, le potentiel chute brusquement. Cette chute se produit pour des composés de charge différente pour les trois réductions (voir tableau 3). Les composés "totalement réduits", étudiés par diffraction des rayons X apparaissent comme des mélanges des stades 8, 9 et 10 alors qu'ils devraient être revenus au graphite pur. Tout se passe donc comme si la désinsertion était bloquée au moment de la chute brutale du potentiel. Ce résultat peut être rapproché de celui obtenu avec le troisième échantillon analysé en résistivité dans le paragraphe suivant.

	1 ère réduction	2 ème réduction	3 ème réduction
nb p d'atomes de carbone du macrocation (Cp+)	187	201	232

tableau 3 : charge minimale du macrocation à l'issue de chacune des 3 réductions lors de la chute brutale du potentiel.

2.2.2 - Méthode potentiostatique

Les domaines de potentiels de formation des stades purs en oxydation et en réduction sont représentés dans le tableau 4. Bien que cela ne soit pas une étude exhaustive, un bon accord est observé entre ces valeurs et celles obtenues par la méthode galvanostatique.

	STADE 1	STADE 2	STADE 3	STADE 4
OXYDATION Potentiel de formation (mV)	-	800 à 570	- à 470	450 à 410
REDUCTION Potentiel de formation (mV)	-	-	450 à 400	350 à 300

tableau 4 : potentiel de formation des stades en mode potentiostatique par rapport à l'électrode de référence.

2.2.3 - Définition des stades purs

L'intercalation d'atomes ou de molécules entre les plans graphitiques se traduit par une dilatation selon l'axe c. L'étude radiocristallographique de monocristaux de graphite insérés révèle l'existence de macles qui rend impossible une étude par les méthodes classiques. C'est pourquoi le modèle de feuillets plissés proposé par Daumas et Herold (figure 3) rend compte de certains de ces aspects ainsi que de la pénétration du réactif par les faces prismatiques de manière aléatoire. La diffusion progressive de couches de réactif permet d'observer la formation de composés d'intercalation purs ou de mélanges de deux stades successifs.

Les stades existent en raison des interactions électrostatiques qu'exercent entre eux les feuillets insérés. Quand celles-ci sont faibles (stades élevés), la coexistence de plusieurs stades est très probable. Ainsi, à potentiel fixé et pour des stades élevés, même après des temps longs (plusieurs jours), le composé ne tend pas réellement vers un stade pur comme dans le cas des composés riches. Les interactions entre feuillets insérés, pour un $6^{ème}$ ou un $7^{ème}$ stade, sont supposées être assez voisines; la différence ne suffit pas alors à contraindre les molécules d'acide sulfurique à se déplacer.

Pour les stades 1, 2, 3, 4 et 5, il est possible d'obtenir des phases quasiment pures. Par diffraction des rayons X, un composé est considéré de stade pur lorsqu'aucun pic de diffraction d'un autre stade n'est visible (pureté $\geq$ 95% environ).

2.3 - Conductivité électrique: insertion normale et suroxydation

L'insertion d'acide sulfurique dans le graphite s'accompagne d'une forte augmentation de la conductivité électrique associée à l'augmentation du nombre de porteurs. Cette étude est destinée à déterminer la conductivité non seulement des composés oxydés de stades 1, 2, 3, 4, ... mais aussi d'échantillons dont l'oxydation a été poussée très fortement au delà du stade 1. Elle a été réalisée sur trois échantillons. Le mode de calcul des rapports de résistivité réduite ρ/ρ_0 est celui décrit précédemment.

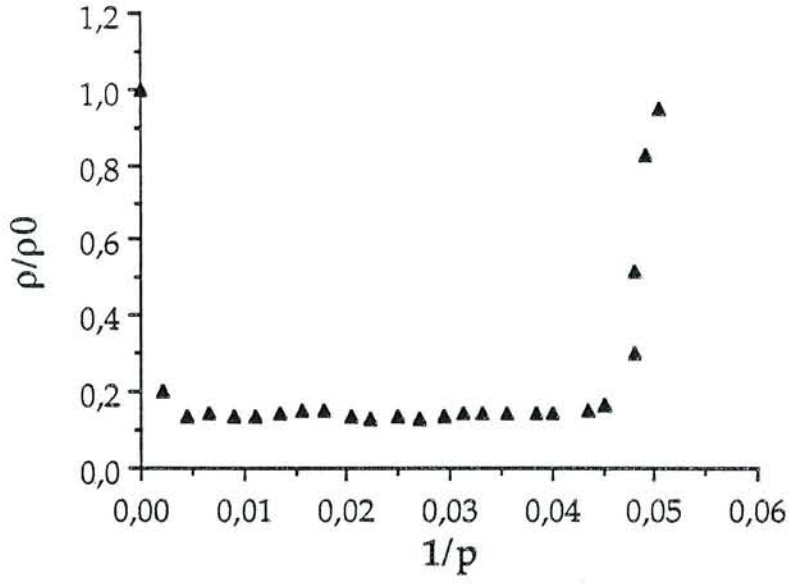


figure 29 : variation de la résistivité de l'échantillon n°1 de graphite pur oxydé jusqu'au stade 1 sous une intensité constante de 73,6 μA.

2.3.1 - Premier échantillon (m=1,47.10^{-2}g) oxydé sous une intensité constante de 73,6 μA

Soit p le nombre d'atomes de carbone correspondant au macrocation C_p^+ qui serait obtenu à chaque instant de cette expérience galvanostatique si l'on admet que toute la charge a servi à oxyder le morceau de pyrographite. La courbe représentant l'évolution de la résistivité en fonction de 1/p présente des parties très différentes (figures 29 et 30).

- à partir du stade 8 environ, correspondant à C_{220}^+, la résistivité diminue fortement jusqu'à la valeur relative ρ/ρ_0=0,13; puis elle ne présente plus de variation significative jusqu'au stade 1 (C_{24}^+).

- dès la formation du composé C_{23}^+, la résistivité augmente rapidement: on retrouve en particulier la valeur qui caractérise le pyrographite initial pour $C_{19,5}^+$. L'augmentation de résistivité devient moins rapide à partir de ρ/ρ_0=2,25 pour C_{10}^+ (figure 30). Enfin, la résistivité n'augmente que faiblement pour atteindre la valeur finale ρ/ρ_0=3 environ pour C_1^+.

En résumé, les composés d'insertion formés dans cette expérience présentent quatre types de propriétés électriques. La forte diminution de résistivité observée dès le début de l'insertion peut être attribuée à l'apparition de trous positifs dans de nombreux feuillets graphitiques. Ce processus, terminé bien avant le stade 2, serait compatible avec le modèle des feuillets plissés (Daumas-Hérold, 1969). L'augmentation de la concentration de trous dans chaque feuillet jusqu'au stade 1 n'augmenterait pratiquement pas la conduction de ces feuillets. A l'inverse, une suroxydation du stade 1 provoque une brusque augmentation de résistivité. On peut faire plusieurs hypothèses pour expliquer ce phénomène. Des liaisons covalentes pourraient se former à partir des plans carbonés grâce aux atomes d'oxygène présents dans le milieu (Métrot et Fischer, 1981; Besenhard et al., 1983; Bouayad et al., 1983a). Il est aussi possible que, dans un feuillet donné, la localisation des liaisons π augmente rapidement à partir de C_{23}^+. Enfin, le palier de résistivité observé à 1,42 Volt traduit probablement l'oxydation du solvant davantage que celle du graphite: l'axe des abscisses de la courbe de la figure 30 correspondant à l'évolution de 1/p n'est donc plus tout à fait exact au-dessus de la valeur 0,1 (i.e. C_{10}^+).

Au delà de la charge apparente C_{10}^+, le "mur" du solvant est atteint (oxydation du solvant et dégagement d'oxygène); ce phénomène s'accompagne de l'exfoliation de l'échantillon qui pourrait s'expliquer par la formation de liaisons de type péroxyde (O-OH). Les liaisons seraient peu stables et se rompraient en dégageant de l'oxygène. Besenhard (1983) explique le phénomène de

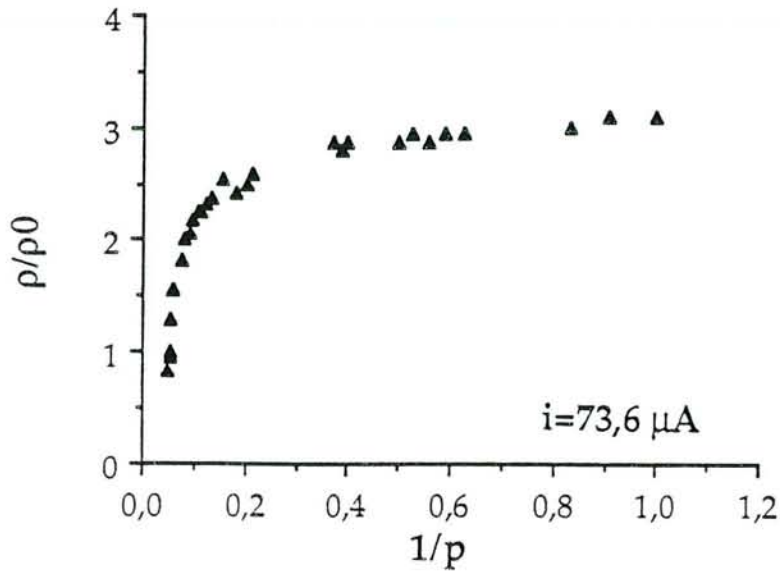


figure 30 : variation de la résistivité lorsque l'échantillon n°1 est oxydé au delà de C_{28}^+ sous une intensité constante de 73,6 µA.

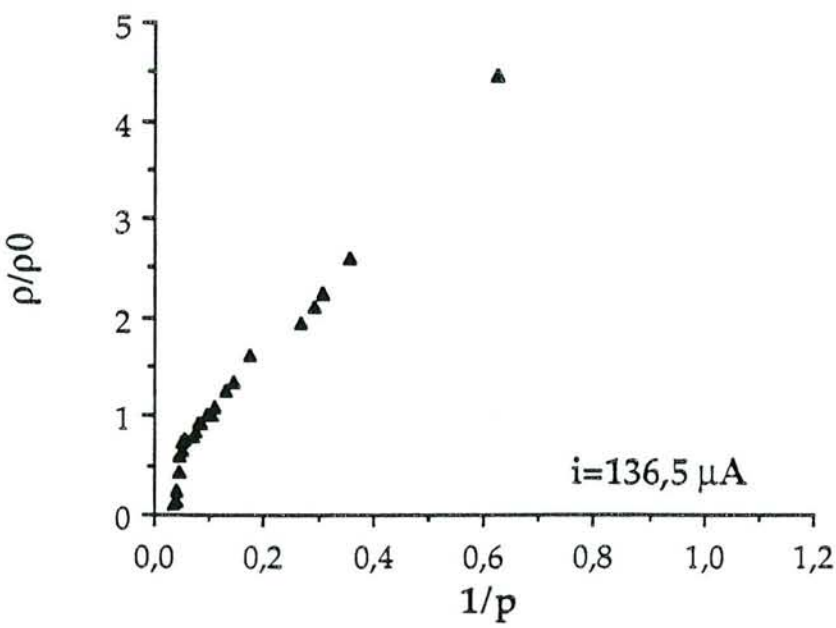


figure 31 : variation de la résistivité lorsque l'échantillon n°2 est oxydé au delà de C_{28}^+ sous une intensité constante de 136,5 µA.

suroxydation par la formation d'une sorte d'oxyde graphitique comportant des liaisons C-OH. Par action d'un mélange H_2SO_4 + $KMnO_4$, Fuzellier a pu préparer l'oxyde graphitique à partir des sulfates de graphite. De plus, l'exfoliation à la flamme de composés suroxydés graphite-H_2SO_4, produit effectivement des étincelles et des petites explosions caractéristiques de l'oxyde graphitique (Bouayad, 1983c). Les produits d'insertion suroxydés seraient donc voisins de l'oxyde graphitique covalent. Les fortes résistivités que nous avons mesurées semblent être dues à une diminution du nombre et de la mobilité des porteurs par suite de la création de défauts, ainsi que semblent l'indiquer les mesures de réflectance optique faites par Métrot et Fisher (1981).

Le processus d'insertion est donc limité d'une part par le mur d'oxydation du solvant, et d'autre part, par la suroxydation qui demeure un phénomène dont les mécanismes détaillés sont sans doute très complexes. Le schéma réactionnel pourrait être de la forme:

$$nC + H_2O <==> C_nOH + H^+ + e^-$$

2.3.2 - Deuxième échantillon ($m=4{,}41.10^{-2}g$) oxydé sous une intensité constante de 136,5 µA.

Cet échantillon a été oxydé en mode galvanostatique avec une intensité de 136,5 µA pendant 15 jours jusqu'à $C_{1,6}^+$. L'allure de la courbe est similaire à celle établie avec le premier échantillon jusqu'à la formation du stade 1 C_{28}^+; en revanche, lorsque l'oxydation est prolongée, la courbe est complètement différente de celle obtenue pour le premier échantillon et ne présente plus de palier de résistivité maximale à partir du composé de formule apparente C_{10}^+ (figure 31).

Les deux courbes (figures 30 et 31) ont une première cassure vers $1/p = 0{,}07$ ce qui correspond à la formation d'un composé d'insertion $C_{14,4}^+HSO_4^-H_2SO_4$ représentant le transfert de charge maximal envisageable, c'est-à-dire une couche d'intercalat composé d'ions HSO_4^- séparés par des molécules d'acide sulfurique. La cassure apparait pour une valeur de ρ/ρ_0 plus faible pour l'échantillon n°2 que pour l'échantillon n°1 bien que la densité de courant utilisée soit plus faible. Par contre, l'intensité utilisée pour l'échantillon n°2 est plus importante ce qui correspond à un potentiel appliqué plus élevé et donc à une oxydation plus importante du réactif, en particulier celui environnant l'échantillon. Une forte densité de courant favorise donc la suroxydation tandis qu'une intensité élevée (et donc un potentiel élevé) provoque l'oxydation de la solution électrolytique

préférentiellement. Une cinétique trop rapide de suroxydation provoquerait donc un blocage du mécanisme réactionnel correspondant probablement à des petits domaines graphitiques avec des joints de grains formés de carbone hybridés sp3 (liaisons C=O, C-OH).

2.3.3 - Troisième échantillon ($m=5,1.10^{-2}g$) successivement oxydé et réduit sous les intensités constantes i=43,6µA (oxydation) et i=-43,6µA (réduction)

Cette expérience a été réalisée en mode galvanostatique, avec un même échantillon, pour déterminer si le mode de préparation (oxydation i=43,6µA ou réduction i=-43,6µA) a une influence sur la résistivité de l'échantillon. Celui-ci a été successivement oxydé jusqu'au premier stade puis réduit jusqu'à l'obtention théorique du graphite désinséré, ce cycle étant effectué trois fois de suite.

Les courbes représentant le rapport des résistivités en fonction de p, le nombre d'atomes de carbone du macrocation, pour deux des trois oxydations réalisées et pour trois des réductions sont représentées dans la figure 32:

Globalement, les courbes représentant le rapport ρ/ρ_0 en oxydation et celles le représentant en réduction ont la même allure. Le minimum de résistivité intervient pour l'insertion et la désinsertion vers un composé correspondant à C_{110}^+- C_{120}^+ (soit à peu près un 5ème stade). Le rapport ρ/ρ_0 est alors de 0,085 pour les oxydations et de 0,09 pour les réductions. Les conditions extrêmement douces d'oxydation et de réduction (très peu de défauts) sont certainement à l'origine de cette valeur encore plus faible de la résistivité relativement au premier échantillon pour lequel ρ/ρ_0 valait 0,13 pour i = 73,6µA.

A la fin de la première réduction, à partir de C_{160}^+, la résistivité augmente de façon sensible avant de se stabiliser autour de $\rho/\rho_0 = 0,105$ pour C_{195}^+; ce palier apparait après une chute brutale du potentiel de l'échantillon. Pour les deuxième et troisième réductions, le sommet de ces montées apparaît respectivement à C_{205}^+ et C_{230}^+, suivant en cela l'évolution de la chute de potentiel en fonction du numéro de la réduction. Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'à partir de C_{120}^+, 5ème stade environ, les défauts présents dans l'échantillon, notamment aux joints de grains, empêchent la désinsertion complète de sorte qu'elle s'arrête vers le 8ème stade. La résistivité se stabilise alors à une valeur correspondant à un mélange de 8ème, 9ème et 10ème stade. Toutefois, une légère décroissance de résistivité, liée à la réactivité du solvant, est observée ultérieurement.

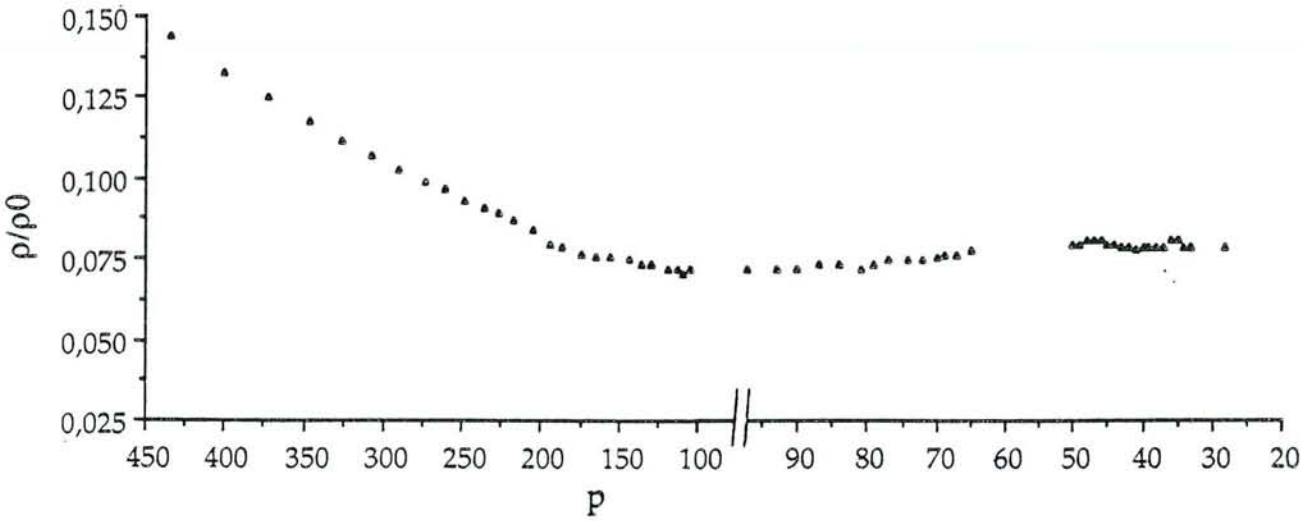


figure 32a : variation de la résistivité de l'échantillon n°3 de graphite pur oxydé jusqu'au stade 1 sous une intensité constante de 43,6 µA (1ère oxydation).

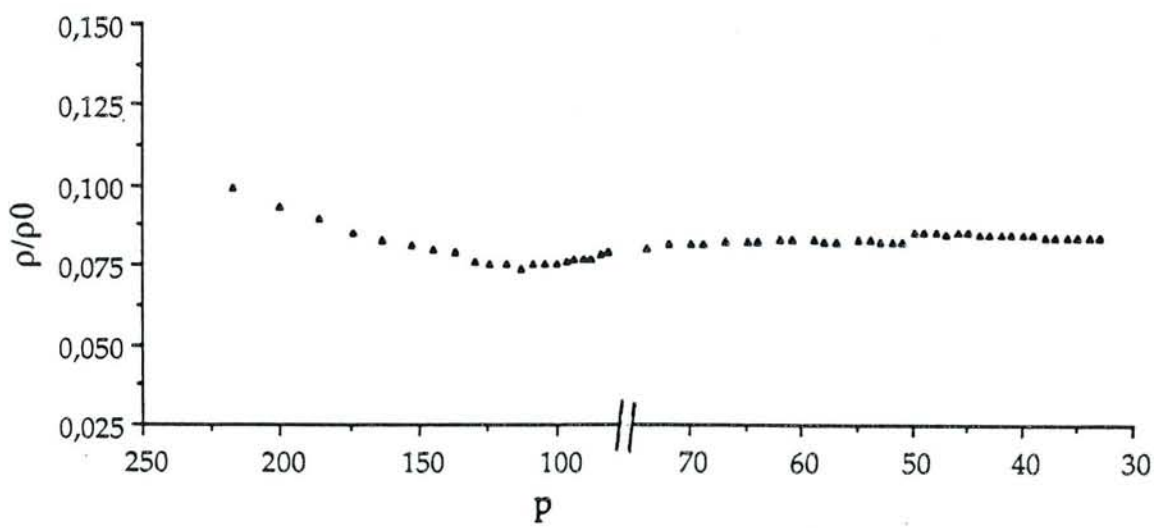


figure 32b : variation de la résistivité de l'échantillon n°3 lors de la deuxième oxydation sous une intensité constante de 43,6 µA.

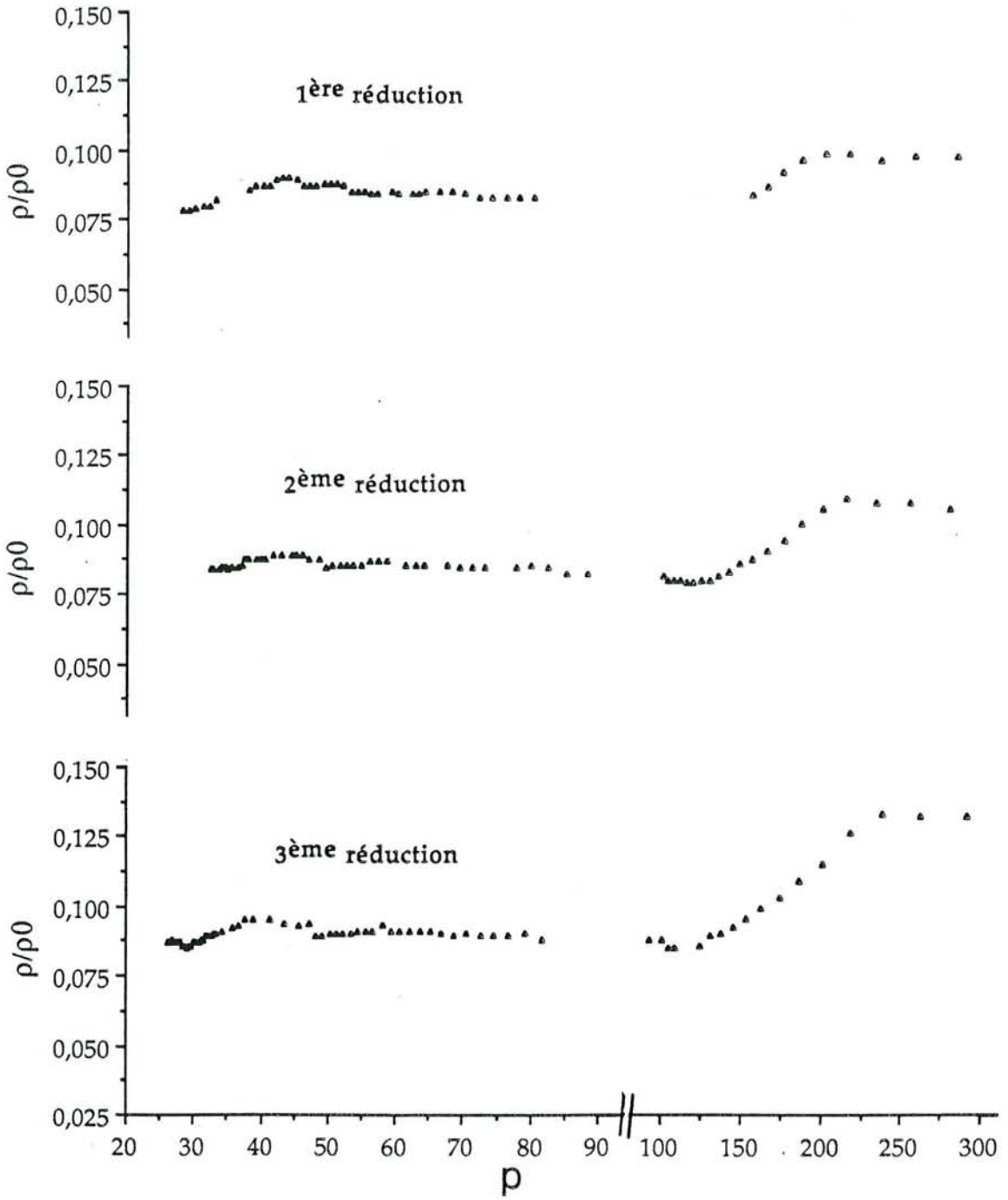


figure 32c : variation de la résistivité de l'échantillon n°3 au cours de trois réductions successives sous une intensité constante de -43,6 µA.

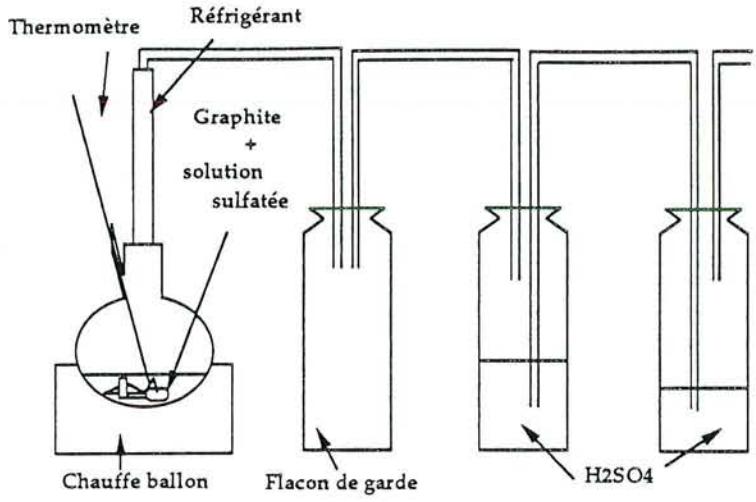


figure 33 : description du dispositif expérimental utilisé sous la pression atmosphérique.

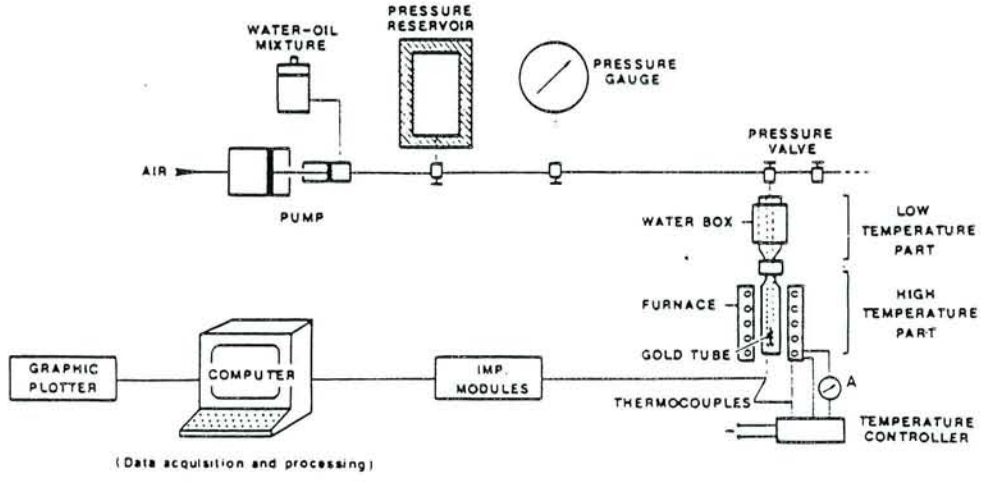


figure 34 : représentation schématique du système utilisé pour les expériences réalisées sous pression dans des capsules en or.

3 - INSERTION PAR VOIE CHIMIQUE

L'action de l'acide sulfurique ou de $KHSO_4$ sur du HOPG a été ensuite étudiée en fonction de la température, sans aucun apport d'agent oxydant extérieur et sans utilisation d'un procédé électrochimique afin de déterminer s'il était possible d'obtenir une insertion spontanée de H_2SO_4. L'influence de la pression a également été testée.

3.1 - Dispositif expérimental

3.1.1 - A pression atmosphérique

Les expériences ont été réalisées avec un montage en verre Pyrex (figure 33) où le graphite est chauffé dans l'acide sulfurique ou dans une solution de $KHSO_4$. Ce système a permis d'étudier la réactivité du graphite avec l'acide pur jusqu'à 300°C.

3.1.2 - Sous pression de 1000 bar.

Pour étudier la réactivité du graphite avec des solutions diluées d'acide sulfurique à des températures supérieures à 100°C, il est nécessaire de travailler sous plus forte pression de manière à éviter l'ébullition de la solution. De plus, la connaissance de l'influence de ce paramètre sur les mécanismes réactionnels est fondamentale pour comparer nos résultats aux conditions naturelles.

Les expériences ont été réalisées dans des autoclaves à joint froid permettant de réaliser une trempe de l'échantillon (figure 34). Le mélange réactionnel est placé dans une capsule d'or soudée sous atmosphère inerte d'argon.

3.2 - Résultats expérimentaux

Les échantillons utilisés ont été caractérisés par mesures de résistivité, diffraction des rayons X, spectroscopies infrarouge et Raman et microscope électronique à balayage (tableau 5).

Température (°C) sous P = 1 bar dans H2SO4 pur	durée de l'expérience (heures)	résistivité initiale ρ_0	résistivité postopératoire ρ	ρ/ρ_0	état structural
190	100	40,15	29,2	0,73	graphite + traces stade 12,13,14
200	50	48,3	19,5	0,401	stade 11
200	168	50,6	4,1	0,08	stade 4 + stade 5
205	160	45,1	20,4	0,45	graphite + traces d'insertion
210	50	49,7	41,8	0,84	graphite +traces d'insertion
210	120	58	51	0,87	graphite presque pur
210	400	64,5	18,7	0,29	graphite + traces d'insertion
215	24	49,5	11,4	0,23	début d'insertion
220	50	40	4,2	0,105	stade 8
220	100	54,9	4,4	0,08	stade 5 + (stade 6)
230	24	45,8	3,3	0,072	stade 5
235	480	50,14	16,8	0,33	stade 6 + stade 7
240	168	45,2	3,6	0,079	stade 3 +stade 4
240	20	47	5,7	0,12	stade 6
250	21	50,2	4,76	0,095	stade 4 + stade 5
250	168	48	5,5	0,11	stade 3
255	24	54,3	4,11	0,076	-
260	18	45,4	13,9	0,31	stade 12±1
270	4	50,5	46,1	0,91	graphite presque pur
270	160	45,2	11,8	0,26	stade 5 + (stade 6)
290	168	41,9	environ 40	environ 1	graphite presque pur
T ambiante	3 mois	50	47,8	0,95	graphite + traces d'insertion

Température (°C) sous P=1kbar	Durée (heures)				Etat structural
H2SO4 pur à 230°C	160	-	-	-	stade 5
KHSO4 9, 18 et 27 M à 230°C	160	-	-	-	graphite non inséré

tableau 5 : évolution de la résistivité et du stade des composés en fonction des conditions de synthèse chimique.

3.2.1 - Mesures de résistivité

L'action de solutions de $KHSO_4$ aux concentrations 9, 18 et 27 M sur le graphite à T=95°C (P=1 bar) et T=230°C (P=1000 bar) n'a pas permis d'observer de variation de résistivité, démontrant l'absence d'insertion. En revanche, pour les composés synthétisés à partir d'acide sulfurique, la courbe représentant le rapport des résistivités en fonction de la température de traitement présente un minimum valant environ 0,08 pour des échantillons chauffés à 230-250°C pendant deux jours (figure 35). Lorsque le chauffage dure 7 jours, il se produit une légère diminution de la résistivité. Pour des durées plus longues, la courbe $\rho/\rho_0=f(T°C)$ couvre un domaine plus large; en effet, pour une température fixée, la résistivité diminue légèrement lorsque le temps de l'expérience est accru. Par contre, une forte augmentation du rapport ρ/ρ_0 est observée pour des expériences de durées supérieures ou égales à 15 jours en dessous de 250°C. Pour des températures supérieures à 250°C, la résistivité croît progressivement jusqu'à 300°C, température pour laquelle aucune insertion ne fut détectée.

A 230°C et 1 kbar, la valeur obtenue pour ρ/ρ_0 est la même que celle obtenue à 230°C et 1 bar, indiquant ainsi l'effet négligeable de la pression dans le processus d'intercalation.

L'absence d'oxydant externe nous conduit à expliquer l'intercalation par la décomposition de H_2SO_4 en SO_3 qui permettrait l'insertion grâce à son caractère oxydant (réaction impossible ou insuffisante avec $KHSO_4$). L'augmentation de la température s'accompagne d'un accroissement de la quantité de SO_3 qui favorise l'intercalation et est en outre susceptible de s'insérer lui-même.

Par comparaison avec les résultats précédents de l'insertion électrochimique, on peut estimer que ces conditions expérimentales fournissent des composés de stades inférieurs à 8, voire 5. Nous avons cependant remarqué que la résistivité des composés synthétisés par électrochimie est pratiquement constante du stade 1 au stade 8. La possibilité d'imposer une cinétique lente permet, en effet, de limiter la formation de défauts. En revanche, avec l'insertion chimique, la vitesse d'insertion n'est pas contrôlée. La suroxydation se traduit, surtout à plus haute température, par de nombreux défauts gênant la conductivité.

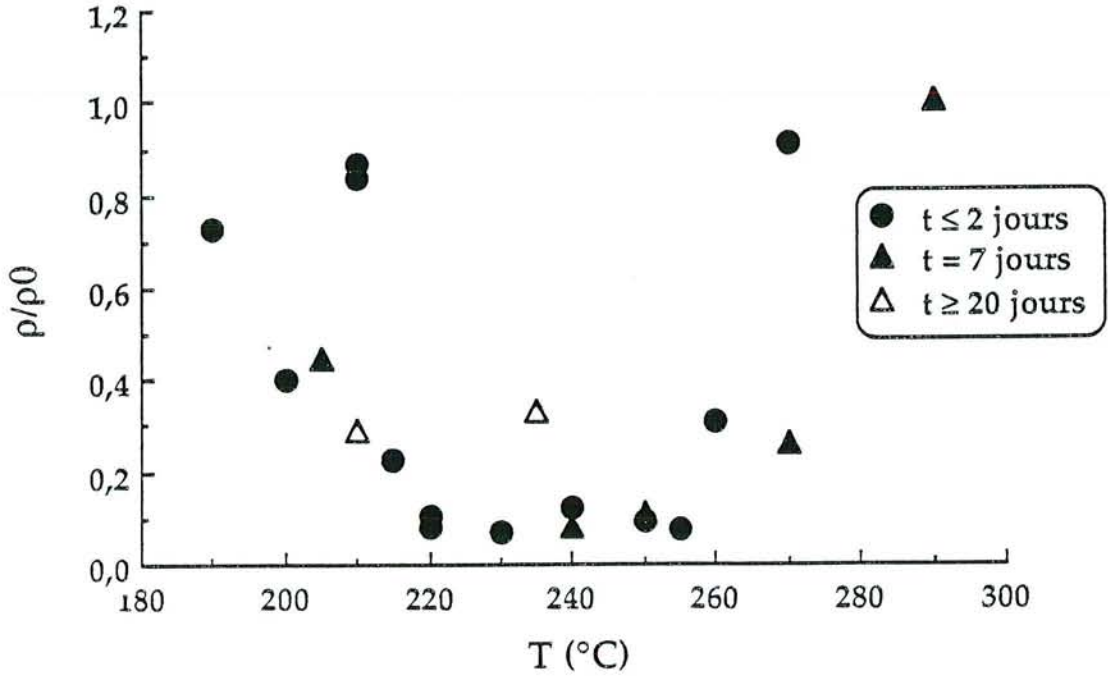


figure 35 : évolution de la résistivité en fonction de la température de traitement du graphite par l'acide sulfurique.

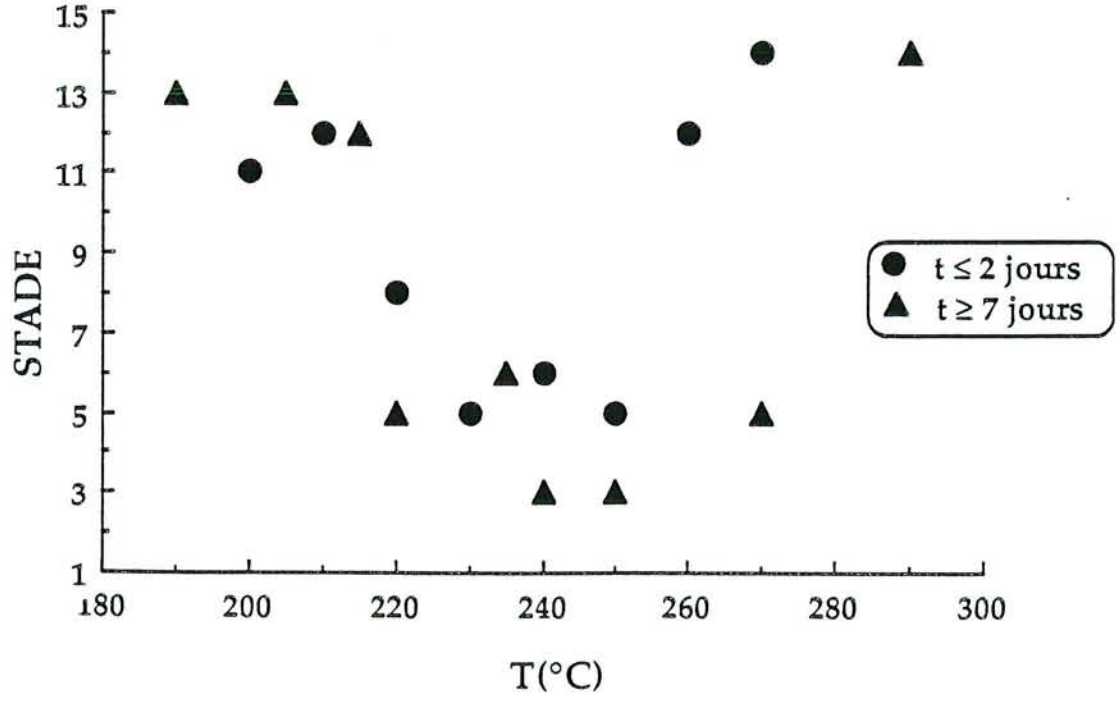


figure 36 : évolution du stade d'insertion en fonction de la température de traitement du graphite par l'acide sulfurique.

3.2.2 - Diffraction des rayons X

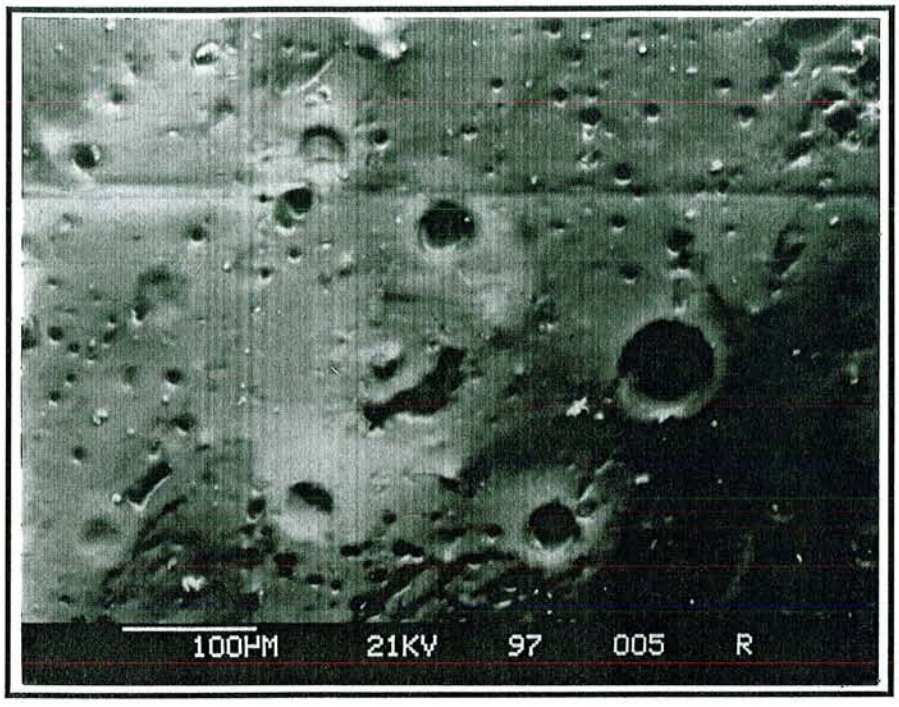
La courbe représentant le stade des composés d'insertion en fonction de la température présente, de la même manière que pour la résistivité électrique, un extremum dans la zone 230-250°C (figure 36). Pour des durées de chauffage inférieures ou égales à deux jours, un mélange de stades 4 et 5 est obtenu à l'extremum. L'augmentation des durées réactionelles de deux à sept jours favorise nettement le phénomène d'insertion: le domaine d'insertion s'étend de 220 à 270°C et l'extremum correspond à un composé de stade 3.

Une augmentation supplémentaire de la durée d'insertion met cependant en évidence une réaction de suroxydation parasite dès 235°C. L'échantillon chauffé pendant 20 jours à cette température, qui présente une résistivité relativement grande (figure 35) est constitué d'un mélange de stade 6 et de stade 7. Ce composé présente de plus des traces évidentes d'altérations sous la forme de trous et de fissures apparentes au microscope électronique à balayage (figure 37). Cette altération provient probablement d'une forte réaction d'oxydation entraînant non seulement la désorption des espèces insérées mais aussi la destruction locale du réseau graphitique et donc des lignes de conduction.

Au delà de 260°C, les échantillons fortement altérés sont souvent sujets à un phénomène d'exfoliation important. Ce processus est lié à la suroxydation du carbone par les espèces insérées (soit H_2SO_4, soit SO_3) et à la formation d'une part de CO_2 et de SO_2 gazeux mis en évidence par spectrométrie de masse et d'autre part de liaisons C=O et C-OH. La production de ces gaz provoque la brusque augmentation de l'espace interfoliaire et l'expulsion partielle de l'insérat. Ce mécanisme explique le plus faible taux d'insertion pour ces températures élevées.

3.2.3 - Distance interplanaire.

L'exploitation des diffractogrammes de rayons X (réflexions [00l]) permet de déterminer les distances interplanaires. Ces distances di (780 ± 5 pm) et Ic sont en moyenne plus faibles que les valeurs obtenues par la méthode électrochimique (di=800 pm). Ce phénomène peut être expliqué par une plus grande solvatation de l'acide pur inséré par voie chimique que par voie électrochimique (Fuzellier et al., 1981). En effet, aux températures d'insertion chimique H_2SO_4 peut se dissocier au contact du graphite selon H_2SO_4 ---> SO_3 + H_2O. L'eau ainsi formée provoquerait une dilution de l'acide qui s'insère.



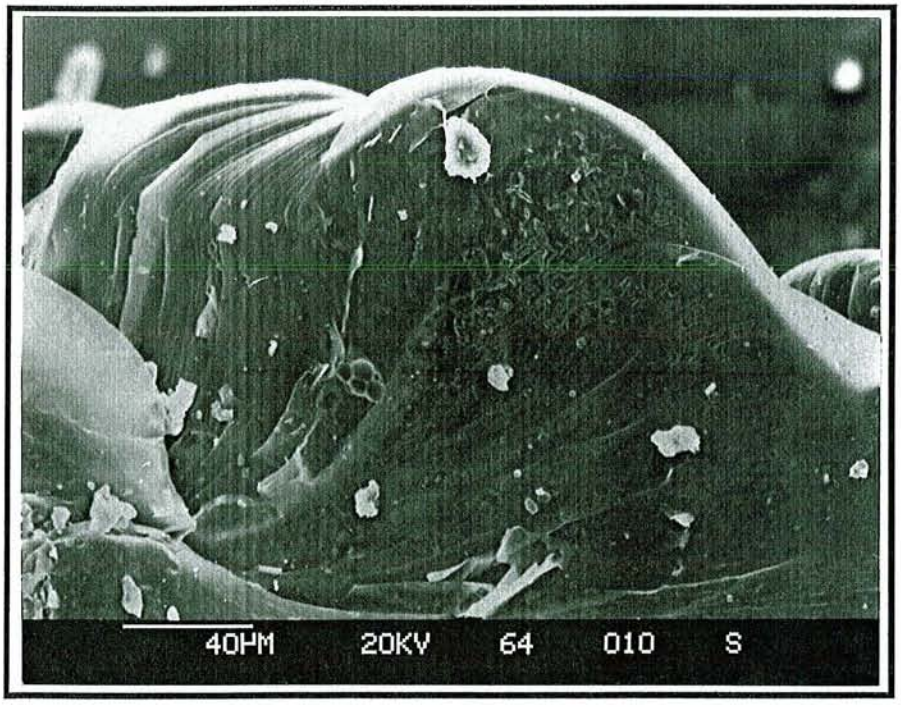


figure 37 : traces d'altération du réseau graphitique mises en évidence par microscopie électronique à balayage.

4 - CONCLUSION

L'étude électrochimique a précisé les domaines d'existence des différents stades d'insertion en fonction du potentiel électrique, aussi bien en oxydation qu'en réduction. Elle a également fourni le nombre p d'atomes de carbone du macrocation C_p^+ pour chaque stade pur.

Les mesures de résistivité réalisées sur les composés synthétisés par électrochimie ont montré que le processus d'insertion se traduit par une forte augmentation de la conductivité électrique parallèlement aux feuillets. La conductivité atteint son maximum dès la formation d'un stade de l'ordre 8 à 5 et reste sensiblement constante jusqu'au stade 1. Lorsque l'oxydation du stade 1 est prolongée, il se produit un phénomène de suroxydation qui se caractérise par une dégradation du réseau graphitique et une diminution de la conductivité.

Les expériences menées par voie chimique ont permis de synthétiser pour la première fois des composés d'insertion sulfatés sans apport d'un agent oxydant extérieur. Ces composés ne se forment que pour des températures supérieures à 190°C; l'insertion maximale étant observée vers 240°C avec formation du stade 3.

CHAPITRE III

INSERTION DANS LE GRAPHITE DE SOLUTIONS DE SULFATE D'URANYLE

CHAPITRE III

INSERTION DANS LE GRAPHITE DE SOLUTIONS DE SULFATE D'URANYLE

1 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES CONDITIONS D'OBTENTION DE MELANGES BIPHASES

Pour déterminer si l'oxyde d'uranium interagit avec l'acide sulfurique et avec le graphite, nous avons tout d'abord utilisé une solution H_2SO_4 18 M et UO_3 0,5 M. L'acide pur a été employé de manière à relier les résultats avec ceux obtenus précédemment. La concentration de l'oxyde d'uranium utilisée a été déterminée de manière à se placer à la limite de sa solubilité en milieu sulfurique concentré pour des températures supérieures à 100°C. Le dispositif expérimental est identique à celui utilisé pour la synthèse chimique des composés sulfatés.

L'addition de UO_3 (UO_2^{2+} en solution) augmente le pouvoir oxydant du milieu par rapport au graphite. L'insertion du sulfate a ainsi été observée pour des températures très inférieures à 200°C parce que la formation de SO_3 n'est plus indispensable pour engendrer ce processus. Des composés d'insertion riches en sulfate ont été obtenus à la température ambiante sous forme de mélanges de stades 2 et 3 alors que l'oxyde n'était pas entièrement solubilisé. Le stade 1 sulfate, jamais obtenu avec H_2SO_4 pur, est formé dès 110°C.

Les expériences montrent que les ions UO_2^{2+} jouent non seulement le rôle d'agent oxydant dans le cadre de l'insertion des sulfates mais s'insèrent aussi sous la forme de sulfate d'uranyle. Nous obtenons ainsi dès 90°C un mélange de phases: graphite sulfate (GS) et graphite uranyle sulfate (GUS), phase jusqu'alors inconnue; chaque mélange est caractérisé par la proportion de ces phases et le stade de chacune d'elles (figure 38). Le rapport des intensités des réflexions [00l] de diffraction des rayons X relatives à chaque phase ne permet malheureusement pas de quantifier l'abondance de chacune d'elle en raison de la forte absorption des atomes d'uranium par rapport à celle du sulfate: il sous-estime la phase GUS. Ce rapport apparent est cependant utilisé pour comparer les composés obtenus (tableau 6 et figure 39).

Pour des températures inférieures à 150°C, UO_2^{2+} agit principalement comme oxydant dans l'insertion des sulfates (stades 1, 2, 3 ou 4) et s'insère de façon minoritaire sous forme de stades 1 ou 2. Le rapport des intensités des raies principales de la phase sulfate sur celles de la phase contenant l'uranium est

n°	T (°C)	durée (jours)	stade GUS	stade sulfate	tendance	GS/GUS
159	20	2,5	-	2+3	sulfate	-
158	20	12	-	2+3	"	-
157	40	14	-	2+3	"	-
156	65	7	-	2+3	"	-
56	90	6	epsi2	2	"	76
143	95	7	1+epsi2	2	"	20
40	95-100	6,5	1+2	2	"	20
87	110	7	2+epsi1	3+4	"	32
88	110	7	1	1-->2	"	16
43	125	8	1+2	2+epsi1	"	5-10
37	120	4	1	2	"	8
42	130	5	1	3	"	25
39	150	6,5	2	3+epsi2	"	5
53	160	26	2	3	"	3
44	170	6	2	2	GUS	1/2,15
52	175	9,5	2	2+epsi3	sulfate	3,4
16	180	8	2	3	GUS	1/2,54
46	185	7	2	2+3	<=>	?
58	185	13	2	3	sulfate	4
49	185	26	2	3	GUS	1/3,13
62	190	13	2	4	"	1/5,34
68	190	9	2	4+5	"	1/1,17
65 monocristal	195	12	2	3+epsi3	"	1/2,43
71	190	4	2	3+epsi4	"	1/3,16
70	195	12	2	3	"	1/2
38	200	7	2	4	"	1/1,72
85	210	8	2	3	<=>	1/3,7
82	210	6	2	3	sulfate	7
51	215	4	2	3	<=>	7
73	220	8	2	2+3	sulfate	1,71
33	245	7	-	2+3	sulfate	éch. exfolié
84	250	6,5	2+epsi3	4	GUS	1/3,5

tableau 6 : influence de la température sur l'insertion du sulfate (GS) et du mélange uranyle-sulfate (GUS) dans le graphite en présence de H_2SO_4 18 M et UO_3 0,5 M.

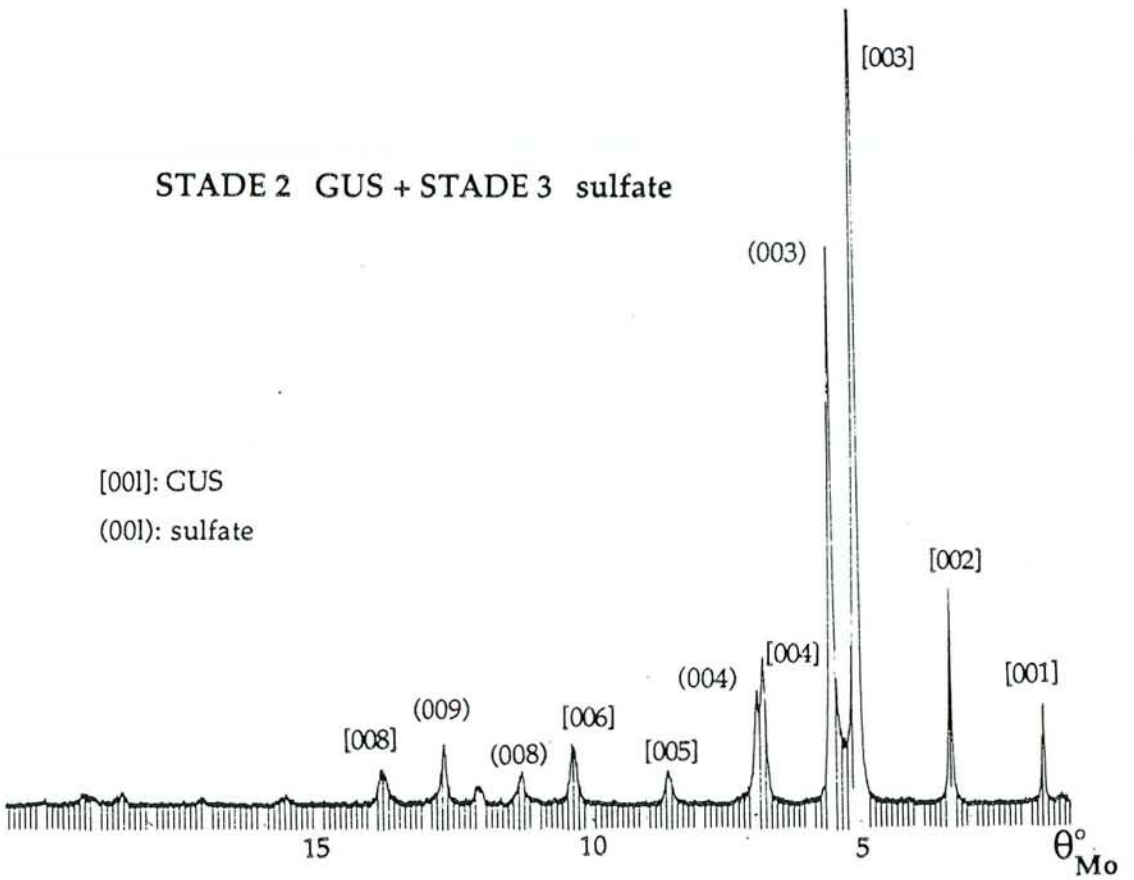


figure 38 : mise en évidence d'un mélange de phases par diffraction des rayons X (réflexions [00l]): stade 3 sulfate et stade 2 GUS.

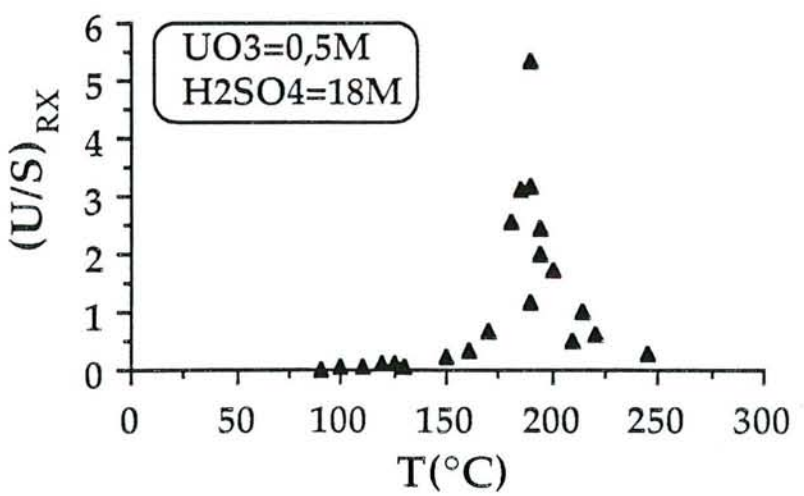


figure 39 : évolution, en fonction de la température de réaction du graphite avec H_2SO_4 et UO_3, de la proportion de phase GUS par rapport à la phase sulfate, telle qu'elle apparaît dans le diagramme [00l] de diffraction des rayons X.

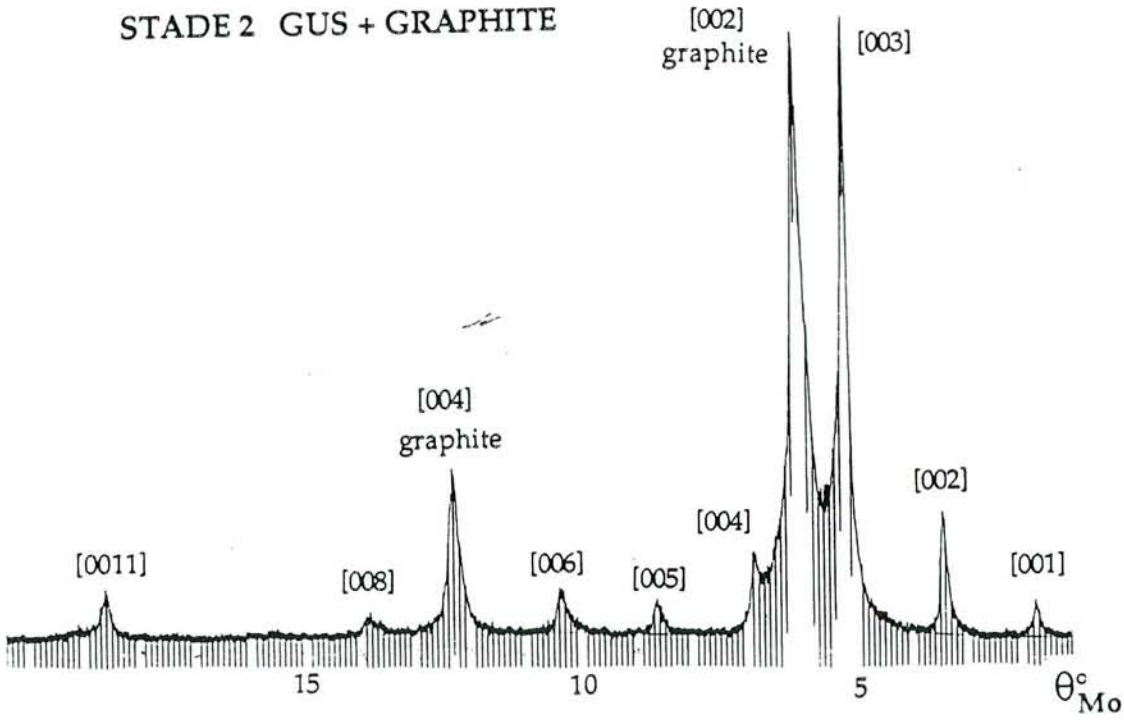


figure 40 : réflexions [00l] des rayons X d'un composé de stade 2 GUS + graphite obtenu après expulsion de la phase H_2SO_4 par chauffage.

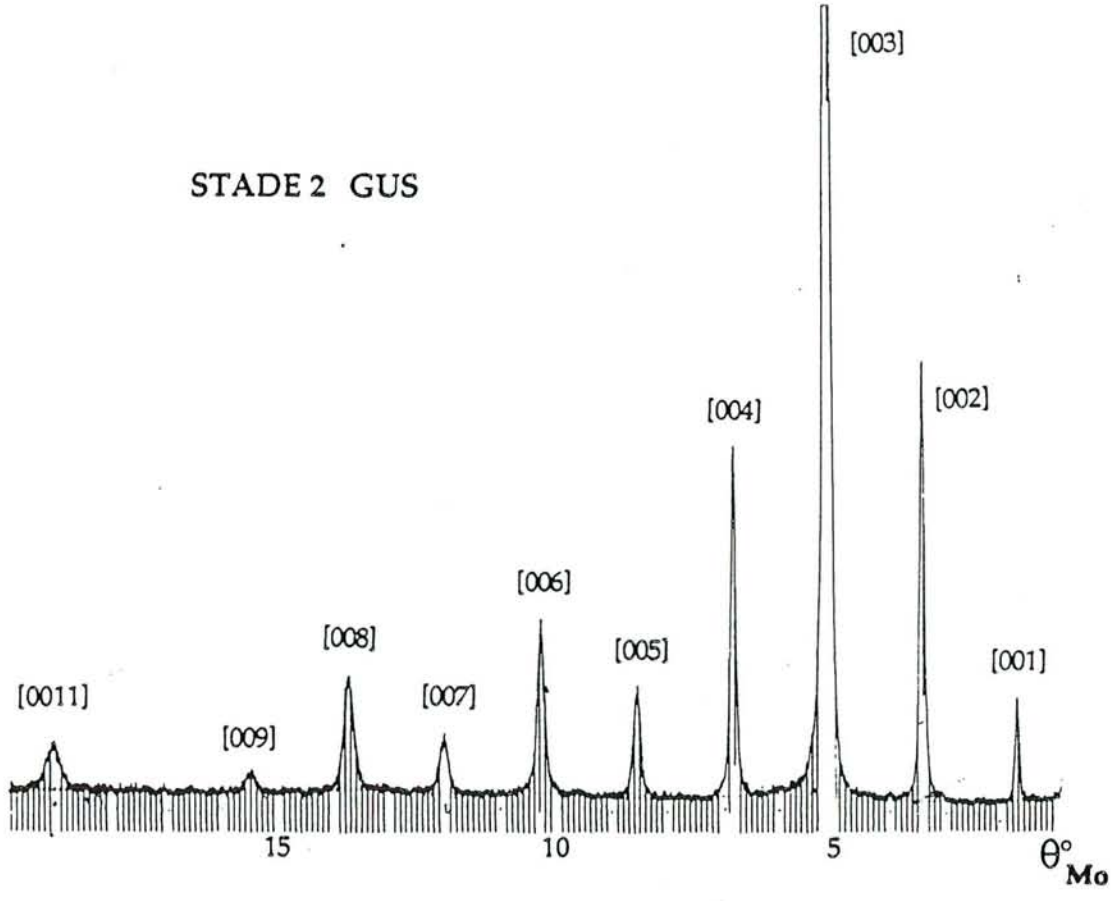


figure 41 : réflexions [00l] des rayons X d'un composé de stade 2 GUS pur obtenu par enrichissement d'un composé de stade 2 GUS + graphite.

alors de l'ordre de 10 à plus de 100. La phase GUS devient prépondérante pour des températures supérieures à 170°C avec une insertion maximale de cette phase par rapport à la phase sulfate vers 190-200°C. Dans ce domaine de température, la nouvelle phase à uranium est exclusivement sous forme de stade 2 quelle que soit la durée de chauffage alors que le stade d'insertion de la phase sulfate varie entre 2 et 5. Pour ces conditions de températures, le rapport I(GUS)/I(GS) est situé entre 1 et 10.

Paradoxalement, des stades 1 de la phase à uranium ont été observés en faible quantité à des températures voisines de 130°C. L'explication de ce phénomène est probablement liée à la variation du potentiel d'oxydation en fonction de la température et à la différence de stabilité thermique des composés GS et GUS (Moissette et al., 1991 a et b).

2 - OBTENTION DES PHASES PURES SULFATE-URANYLE DE STADES 1 ET 2

La figure 38 montre le diffractogramme d'un échantillon dans lequel le stade 2 GUS coexiste avec le stade 3 sulfate. La distance di de la phase GUS (855 pm) est supérieure à celle de la phase sulfate (795 pm), ce qui indique un encombrement supérieur du réactif intercalé.

La phase contenant l'uranium n'a pas été obtenue à l'état pur par préparation directe. Nous avons remarqué que cette phase est nettement plus stable à l'air que la phase sulfate. La désorption progressive des sulfates (quelques jours à quelques semaines) à l'air libre n'a toutefois pas permis d'atteindre la phase GUS pure; le sulfate évolue en effet vers des stades pauvres qui s'avèrent plus difficiles à désorber. Pour éliminer totalement la phase sulfate, les composés d'insertion biphasés ont été chauffés une ou plusieurs fois dans un four, à une température comprise entre 150 et 200°C pendant 2 à 3 heures. Dans ces conditions, la phase sulfate se désorbe totalement, et un mélange de phase GUS + graphite est obtenu (figure 40). A partir du composé mixte initial, les zones sulfatées se sont entièrement désorbées alors que les zones contenant l'uranium demeurent intactes; les zones sulfatées sont donc remplacées par des domaines purement graphitiques. Il est à noter que lors des désorptions spontanées (à l'air) ou provoquées (four), la phase GUS demeure très stable en restant sous forme de deuxième stade alors que la phase sulfate passe successivement par des stades de plus en plus élevés pour finalement se désorber totalement. Les produits ainsi obtenus (graphite et phase GUS) sont alors replacés dans une solution UO_3 0,5 M + H_2SO_4 18 M. A l'issue d'un nouveau chauffage à 195°C pendant quelques

n°	T (°C)	durée (jours)	stade GUS	stade sulfate	tendance	GS/GUS
74	190	0,625	2	3	sulfate	29,5
72	190	1,67	"	3 + epsi2	sulfate	6,78
75	190	2,67	"	3	sulfate	10,52
76	195	2,67	"	4	sulfate	1,48
71	190	4	"	3 +(4)	GUS	1/1,04
67	195	5	"	3	sulfate	1,5
83monocrist.	190	6	"	4 ou 5	GUS	1/14,7
81	190	8	"	3	sulfate	2,9
38	200	7	"	4	GUS	1/1,72
46	185	6	"	2+3	<=>	1
68	190	9	"	4+5	GUS	1/1,21
69	197	9,5	"	4+5	GUS	1/2,8
70	195	12,5	"	3	GUS	1/2
65monocrist.	195	12	"	4+(3)	GUS	1/2,43
62	190	13	"	4	GUS	1/5,34
49	185	26	"	3	GUS	1/3,13

n°83M:Volume solution>>vol. graphite

tableau 7 : influence de la durée de réaction, à température constante (195°C), sur la formation des deux phases GUS et sulfate (GS) en présence de H_2SO_4 18 M et UO_3 0,5 M.

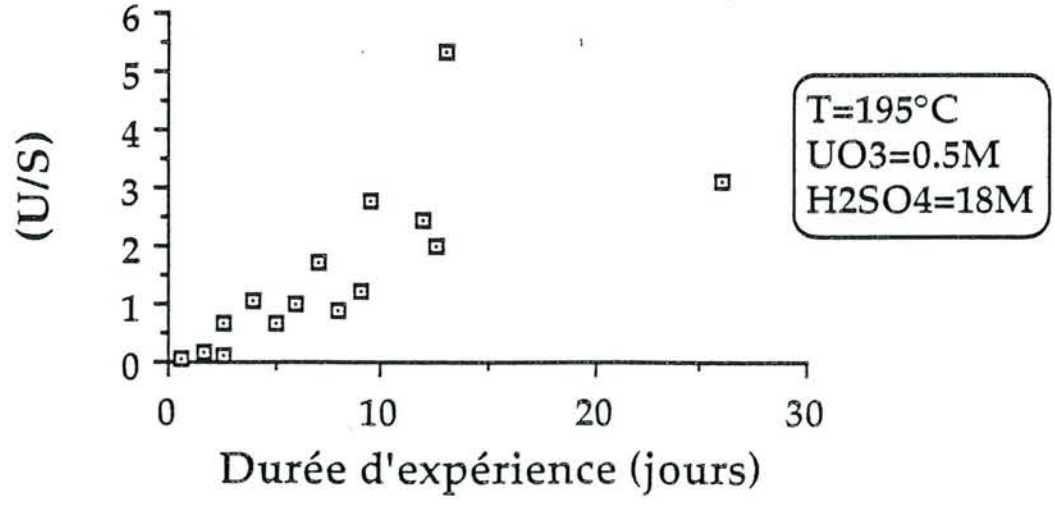


figure 42 : évolution, en fonction de la durée de réaction, de la proportion de phase GUS par rapport à la phase sulfate telle qu'elle apparaît dans le diagramme [001] de diffraction des rayons X.

jours, les zones graphitiques ont totalement disparu pour donner un composé de stade 2 GUS pur: **la phase sulfate n'a pu se réinsérer** (figure 41). Ce phénomène pourrait être interprété par un abaissement du niveau de Fermi, provoqué par la première insertion qui faciliterait une insertion massive de la nouvelle phase GUS.

Lorsque les produits, constitués par des domaines de phase GUS (stade 2) et de graphite, sont replacés dans la solution acide sulfurique + uranyle vers 120°-130°C, des composés purs de stade 1 GUS se forment alors spontanément. A cette température, un stade 2 GUS se transforme, en outre, en stade 1 GUS. Dans les conditions de concentrations utilisées, le stade 2 est donc thermodynamiquement plus stable vers 190°C alors que le stade 1 l'est vers 130°C (Moissette et al., 1992a).

Par diffraction des rayons X, les composés de stade 1 ne sont identifiables qu'en utilisant une grande sensibilité. C'est pourquoi, lors de la formation de composés mixtes, nous obtenons toujours un pic intense de sulfate, même si la teneur est faible, par rapport à celui de la phase GUS.

3 - DETERMINATION DU PROCESSUS REACTIONNEL

Les synthèses ont été réalisées à 195°C, température correspondant au maximum d'insertion pour la phase uranium relativement à la phase sulfatée. Nous avons alors étudié l'influence de la durée de l'expérience sur la nature de la phase insérée (figure 42 et tableau 7).

Il apparait que la phase sulfate s'insère d'abord de façon majoritaire sous forme de stade 2 ou 3, UO_2^{++} n'agissant alors que par son action oxydante pour des durées de l'ordre de la journée. L'insertion de la phase GUS se produit ensuite progressivement jusqu'à un maximum après 13 jours de chauffage. Pour des durées plus longues, la proportion de phase GUS semble se stabiliser puis même diminuer. Cette évolution pourrait indiquer une réaction parasite de suroxydation principalement dans la phase GUS. En résumé, cette étude montre que les cinétiques de formation ou d'exfoliation sont plus rapides pour la phase GS que pour la phase GUS.

4 - ANALYSES CHIMIQUES DE LA PHASE GUS.

4.1 - Les techniques d'analyses

Pour préciser la nature des espèces insérées ainsi que leur proportion, des analyses chimiques ont été réalisées sur des composés d'insertion purs en phase GUS de stades 1 et 2.

- Le dosage de l'uranium a été effectué sur des verres fabriqués à partir du composé inséré et de métaborate de lithium. Une source I.C.P. (inductive coupled plasma) entraîne la formation d'un plasma. Ce plasma, dont les éléments excités émettent un rayonnement, est ensuite analysé par un spectromètre.

- Le soufre a été dosé par coulométrie à impulsions (acidimétrie coulométrique). L'échantillon est grillé sous courant d'oxygène dans un four à induction où tout le soufre présent est transformé en SO_2. Le SO_2 est envoyé dans le compartiment cathodique d'une cellule d'électrolyse et oxydé en acide sulfurique par l'eau oxygénée, ce qui abaisse le pH de la solution absorbante. Cette variation de pH, mesurée par un système (électrode de verre - électrode de référence) met en oeuvre à la cathode des impulsions électriques calibrées provoquant l'électrolyse de l'eau en libérant des ions OH^- qui ramènent le pH à sa valeur initiale et l'arrêt de l'électrolyse. Chaque impulsion correspond à une quantité déterminée de soufre, environ 0.5 mg par impulsion et est comptabilisée par affichage numérique.

- Le carbone a été également dosé par analyse du CO_2 après grillage sous courant d'oxygène.

4.2 - Résultats

Les résultats des analyses chimiques des stades 1 et 2 de la phase GUS sont résumés dans le tableau 8. On observe une forte dispersion des valeurs. Le pourcentage massique du carbone est voisin de 25% pour le stade 1 et de 33% pour le stade 2. Celui du soufre est de l'ordre de 12% pour le stade 1 et de 9% pour le stade 2. Celui d'uranium est trop imprécis pour différencier les stades.

Le rapport molaire (C/S) moyen vaut environ 10-11 pour le stade 2 et 5-6 pour le stade 1. Ces quantités semblent cependant sous-estimées compte tenu des valeurs attendues pour des stades 1 et 2 avec les modèles obtenus par transformée

de Fourier des facteurs de structure sur les réflexions [00l] (observées par diffraction des rayons X).

Echantillon n°:	uranium (% massique)	soufre (% massique)	carbone (% massique)	moleS/moleU	moleC/moleS	stade GUS
70	9,4	5,9	61,9	4,67		2 + graphite
76	16,3	8,2	31,6	3,73	10,3	2
80	8	8,7	32,5	8,1	9,96	2
81	7	9,9	33,8	10,64	9,08	2
82	17,4	8,7	35,7	3,7	10,94	2
82 bis	11,1	9,7	30,1	6,36	8,2	2
77	12,3	12,5	26,2	7,6	5,55	1
80 bis	11,7	12,1	18,4	7,71	4,03	1
84	21,5	11,6	25,3	3,99	5,83	1
75	9,6	11,9	25,5	9,21	5,73	1

tableau 8 : analyses chimiques des composés de stades 1 et 2 de la phase GUS.

La dispersion des mesures peut être liée à l'adsorption de la solution sur les composés. A l'inverse, les durées parfois longues entre l'arrêt de l'expérience et l'analyse peuvent également entraîner des désorptions. Nous supposons que l'oxygène et l'hydrogène, non analysables, permettent de boucler le bilan massique.

L'hygroscopie de ces produits peut aussi entraîner une forte adsorption d'eau en surface et ainsi explique les écarts importants observés lors des bilans massiques une fois que le nombre d'atomes d'oxygènes correspondants à l'uranyle et aux sulfates ont été pris en compte.

L'étude par diffraction des rayons X permettra de préciser cette composition à l'aide de calculs avec les facteurs de structure et d'établir un modèle stoechiométrique et structural (chapitre: étude cristallographique).

5 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES ESPECES EN SOLUTION

Pour déterminer les valeurs limites d'insertion en fonction des concentrations en solution acide et en uranyle dans la solution initiale, nous avons fait varier ces deux paramètres sous la pression atmosphèrique et sous 1 kbar, à T=95°C et 195°C.

n°	T (°C)	durée (jours)	stade GUS	stade sulfate	(H2SO4) mole/l	(UO3) mole/l	tendance
62	190	13	2	4	18	0,5	GUS
65monocrist.	195	12	2	4+epsi3	"	0,5	GUS
71	190	4	2	3+(4)	"	0,5	GUS
83monocrist.	190	6	2	4 ou 5	"	0,5	GUS
101	190	9	2	2+3	"	0,28	sulfate
16	180	8	2	2+(3)	"	0,24	GUS
90	195	7,5	2	2+3	"	0,17	sulfate
89	195	5,5	2	3	"	0,17	sulfate
61	195	13	-	2+(3)	"	0,139	sulfate
91	195	7,5	2	3+(2)	"	0,087	sulfate
92	195	7,5	-	3	"	0,035	sulfate
93	195	8	-	3	"	0,026	sulfate
94	195	8	-	3	"	8,7.10-3	sulfate
95	195	8	-	3+4	"	3,5 .10-3	sulfate
96	195	11	-	3+4	"	2,1 .10-3	sulfate
97	200	11	-	3+4	"	1,2 .10-3	sulfate
98	200	11	-	3+4	"	4,5 .10-4	sulfate
102	190	9	-	3+4	"	4,4 .10-4	sulfate
99	190	7	-	9	"	2,7 .10-4	graphite
100	195	7	-	4+5	"	1,4 .10-4	sulfate
104	190	9	-	3+4	"	4,5 .10-5	sulfate
101	195	7	-	9	"	0	graphite

tableau 9 : insertion de l'uranium et de l'acide sulfurique dans le graphite en fonction de la concentration en UO_3 dans H_2SO_4 18 M (T = 195°C et P = 1 bar).

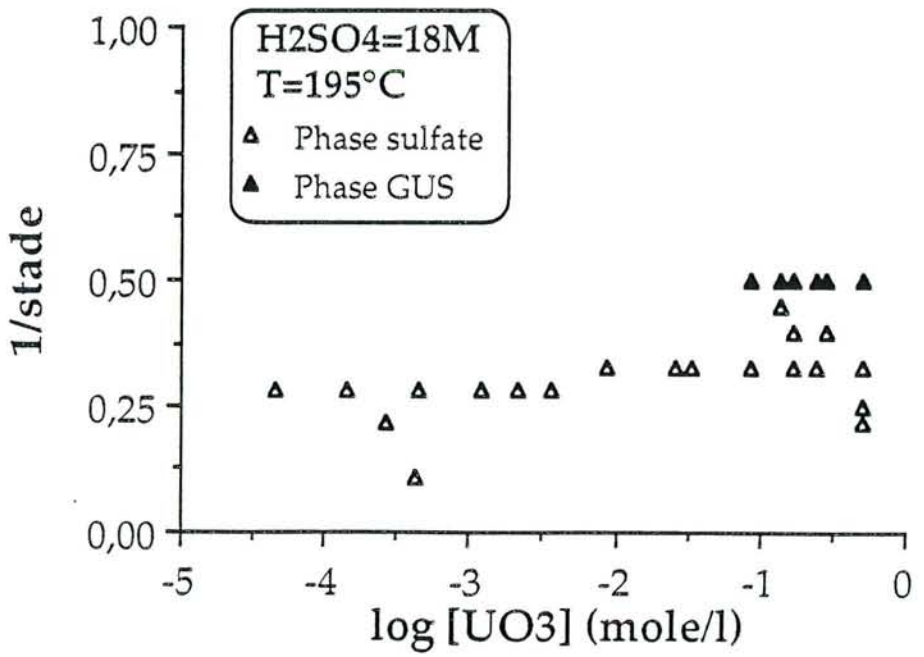


figure 43 : formation des composés GUS et sulfate en fonction de la concentration en UO_3, la concentration en H_2SO_4 étant constante et égale à 18 M, T=195°C et P=1 bar.

5.1 - (H_2SO_4) = 18 M et (UO_3) variable, T = 195°C, P = 1 bar.

Dans un premier temps, nous avons travaillé à la pression atmosphérique à 195°C, température pour laquelle nous avions obtenu un maximum d'insertion de la phase GUS relativement à la phase sulfate pour (UO_3)=0,5 M. A cette température, nous avons dû nous limiter à des solutions contenant l'acide pur, en raison de l'évolution de la concentration des solutions diluées par vaporisation préférentielle de l'eau (la température d'ébullition de l'acide étant supérieure à 300°C). Les expériences ont été réalisées avec des concentrations en UO_3 allant de 0,5 M à 4.10^{-5} M, pendant une semaine (tableau 9 et figure 43).

Pour des fortes concentrations en UO_3, (0,08 M ≤ (UO_3) ≤ 0,5 M), nous observons l'insertion simultanée de la phase GUS et de la phase sulfate. La phase GUS ne s'insère que sous la forme de stade 2; aucune insertion détectable de stades plus élevés n'est observée, même pour les teneurs les plus faibles en UO_3, comme si 200°C correspondait à une zone où le stade 2 est le seul composé stable susceptible de se former.

La phase sulfate s'insère sous forme de stade 2 pour les fortes concentrations en UO_3; le stade augmente progressivement lorsque la concentration en UO_3 diminue puisque la quantité d'oxydant dans la solution est moins importante. Dans cette gamme de concentrations, UO_3 joue deux rôles:

- il s'insère lui-même
- il permet l'insertion en quantité importante du sulfate grâce à son caractère oxydant.

Pour (UO_3) ≤ 0,035 M, l'insertion de la phase uranium n'est plus détectable. Seule la phase sulfate s'intercale. L'insertion de l'acide sulfurique devient de plus en plus faible quand la quantité de UO_3 introduite décroît. Nous atteignons ainsi des stades 4, 5 et même 9. Nous constatons ainsi que UO_3 n'agit ici que par son potentiel oxydant, celui-ci s'amenuisant de plus en plus quand la concentration en UO_3 diminue. Rappelons que la même expérience réalisée avec H_2SO_4 en l'absence de UO_3 ne donne qu'une très faible insertion des sulfates sous la forme de traces d'un stade 9.

Ces expériences mettent donc en évidence les deux modes d'actions de l'oxyde d'uranium ainsi que la limite d'insertion de l'uranyle.

n°	T (°C)	durée (jours)	stade GUS	stade sulfate	(H2SO4) mole/l	(UO3) mole/l	tendance
143	95-100	6,5	1+2	2	18	0,5	sulfate
116	"	7	1+epsi2	-	16,2	"	GUS
115	"	7	2	2	14,4	"	GUS
112	"	8	2	2	13,6	"	GUS
120	"	12,5	2	2+3	13,3	"	<=>
113	"	8	2	2	12,6	"	GUS
142	"	6,5	3	epsi4	12,6	"	GUS
114	"	7	4	epsi4	11,5	"	GUS
119	"	12,5	4	-	10,8	"	GUS
117	"	12,5	4+5	-	9,7	"	GUS
141	"	6,5	6+(7+8)	-	9	"	GUS
139	"	14,5	6+epsi	-	8,45	"	graphite
138	"	14,5	6+epsi	-	7,55	"	graphite
137	"	14,5	6+epsi	-	5,75	"	graphite
140	"	6,5	traces	-	5,4	"	graphite

tableau 10 : insertion de l'uranium et de l'acide sulfurique dans le graphite en fonction de la concentration de H_2SO_4 en présence de UO_3 0,5 M, (T = 95°C et P =1 bar).

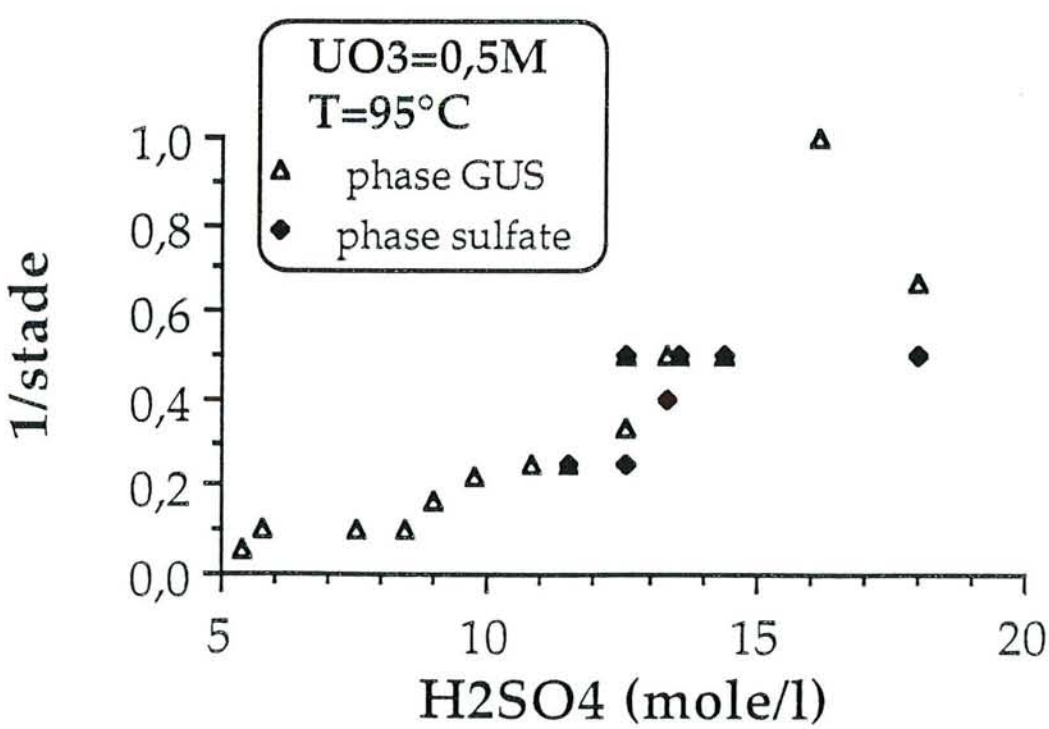


figure 44 : formation des composés GUS et sulfate en fonction de la concentration en H_2SO_4, la concentration en UO_3 étant constante et égale à 0,5 M, T=95°C et P=1 bar.

5.2 - (UO_3) = 0,5 M et (H_2SO_4) variable, T = 95°C, P = 1 bar.

Dans cette partie, nous avons réalisé les expériences à 95°C, température inférieure au point d'ébullition de l'eau, pour étudier le phénomène d'insertion sur toute une gamme de concentrations en H_2SO_4. La concentration en UO_3 est maintenue constante et égale à 0,5 M (tableau 10 et figure 44).

Nous remarquons que la phase GUS est apparemment toujours prépondérante, à l'inverse de ce qui était observé lorsque (H_2SO_4)=18 M. La dilution progressive de l'acide se traduit par l'obtention de stades de plus en plus pauvres de la phase sulfate. Pour les concentrations supérieures à 13,6 M, la phase sulfate s'insère sous la forme de stade 2. Les concentrations plus faibles mènent à la formation de mélange de stades 2 et 3 puis à un stade 4 pour 11,5 M qui correspond à la limite d'insertion de la phase sulfate.

En ce qui concerne la phase GUS, la dilution de H_2SO_4 affaiblit le processus d'insertion. Alors que nous obtenons des composés riches, stade 1 pour 16,2 M, et 2 pour des concentrations supérieures à 13 M, les produits formés pour des plus grandes dilutions (c<10 M) sont de stade supérieur ou égal à 4. Le composé GUS le plus pauvre formé est un stade 6 pour une concentration en acide de 5,7 M. La limite d'existence de la phase GUS se situe vers 5,4 M, concentration pour laquelle seules quelques traces d'insertion sont détectables. Cette valeur est proche de celle déterminée par Bouayad (1983c) pour l'insertion de l'acide sulfurique située à 4,7 M, à température ambiante.

La diminution du rapport molaire S/U limite donc l'insertion des sulfates et permet la formation de stades plus pauvres en phase GUS sans mélange de phases.

Pour les concentrations de (H_2SO_4) inférieures à 5,4 M et supérieures à 4 M, l'insertion de la phase GUS devient très faible mais reste cependant détectable ponctuellement malgré la forte présence de graphite, notamment grâce à la spectrométrie Raman. En effet, cette technique permet de mettre localement en évidence de petites zones insérées et de grands domaines graphitiques même si le diffractogramme des rayons X ne présente pas de réflexions relatives à l'insertion.

5.3 - (UO_3) = 0,5 M et (H_2SO_4) = variable, T = 195°C, P = 1000 bar.

Pour tester l'influence de la pression, nous avons réalisé ces expériences dans des capsules en or sous une pression de 1 kbar nous permettant ainsi de travailler en phase liquide à 195°C.

n°	T (°C)	durée (jours)	stade GUS	stade sulfate	(H2SO4) mole/l	(UO3) mole/l	tendance
121	200	23	2	-	18	0,5	GUS+graphite
122	200	23	1+2+epsi3	5	16,2	0,5	GUS
123	200	23	2+3	-	15,12	0,5	GUS+graphite
124	200	23	3+epsi4	-	13,32	0,5	GUS+graphite
125	200	23	traces	-	11,52	0,5	graphite
126	200	23	traces	-	9,72	0,5	graphite
127	200	14	-	-	5,4	0,5	graphite

tableau 11 : insertion de l'uranium et de l'acide sulfurique dans le graphite en fonction de la concentration de H_2SO_4 en présence de UO_3 0,5 M, (T = 200 °C et P =1000 bar).

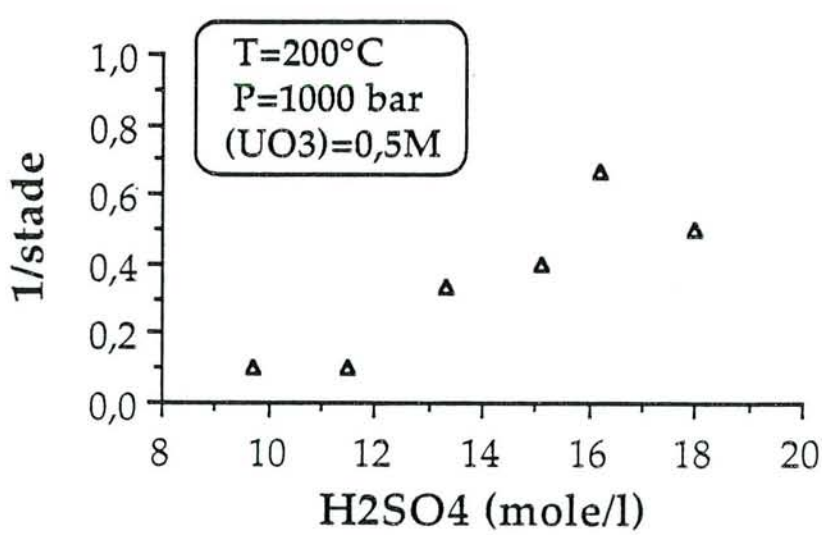


figure 45 : formation des composés GUS en fonction de la concentration en H_2SO_4, la concentration en UO_3 étant constante et égale à 0,5 M, T=195°C et P=1000 bar.

Dans un premier temps, seule la concentration en H_2SO_4 a été modifiée, tandis que celle de UO_3 demeurait constante (0,5 M) (tableau 11 et figure 45).

Les expériences sous pression donnent des résultats proches de ceux obtenus sous pression atmosphérique. Sous une pression de 1 ou de 1000 bar, il se forme toujours la phase GUS de deuxième stade. L'absence de phase sulfate n'est cependant pas étonnante puisque les analyses par diffraction des rayons X n'ont été réalisées que deux jours après la fin de la période de chauffage, temps pendant lequel une phase sulfate minoritaire, instable, aurait eu la possibilité de se désorber.

Lorsque la concentration en acide sulfurique diminue, nous relevons une évolution comparable à celle observée à la pression atmosphérique et à 100°C. Nous obtenons toutefois des stades plus élevés (stade 3) pour des concentrations de 13 M et 15 M. Ces différences ne sont probablement pas imputables à la pression mais plutôt à la température de réaction. Pour les concentrations 9,7 M et 11,5 M, seules quelques traces d'insertion sont détectables. Quand l'acide est davantage dilué, aucune trace d'insertion n'est visible.

De plus, dans la plupart des composés préparés, y compris celui avec l'acide 18 M, nous notons la présence de raies aux angles de diffraction 6° et 12° se rapportant au graphite sur le diffractogramme des rayons X. Ces zones graphitiques sont surprenantes car à la pression atmosphérique nous avons toujours formé des composés entièrement insérés. Nous pourrions alors interpréter ceci de deux manières:

- la première explication est liée à l'éventuelle désorption de la phase sulfate qui aurait pu donner naissance à des domaines graphitiques
- l'explication la plus plausible reste certainement associée au rapport (masse carbone/volume de solution) qui dans les capsules d'or utilisées pour ces expériences est 12,5 fois supérieur à celui des expériences à la pression atmosphérique.

5.4 - Concentrations (UO_3) ≤ 0.125 M et (H_2SO_4) variable à 95°C, P = 1 bar.

5.4.1 - (UO_3) = 0,125 M

Pour des concentrations en acide supérieures à 16,2 M, l'insertion de la phase GUS a lieu sous forme d'un mélange de stades 1 et 2 (tableau 12). Plus l'acide est dilué, plus les stades de phase GUS sont élevés; un stade 3 est ainsi

n°	T (°C)	durée (jours)	stade GUS	stade sulfate	(H2SO4) mol/l	(UO3) mol/l	tendance
144	95-100	6,5	1+2	5	18	0,125	sulfate
145	"	6,5	1+2	6	16,2	0,125	<=>
148	"	6,5	3	4	12,6	0,125	<=>
147	"	6,5	4	4	9,72	0,125	<=>
149	"	7,5	traces	traces	7,2	0,125	graphite

tableau 12 : insertion de l'uranium et de l'acide sulfurique dans le graphite en fonction de la concentration de H_2SO_4 en présence de UO_3 0,125 M, (T = 95°C et P =1 bar).

n°	T (°C)	durée jours	stade GUS	stade sulfate	(H2SO4) mol/l	(UO3) mol/l	tendance
150	95-100	7,5	-	1+2+3	18	0,035	sulfate
151	"	7,5	-	2+3+4	14,4	0,035	sulfate

tableau 13 : insertion de l'uranium et de l'acide sulfurique dans le graphite en fonction de la concentration de H_2SO_4 en présence de UO_3 0,035 M, (T = 95°C et P =1 bar).

formé avec l'acide 12,6 M et un stade 4 avec l'acide 9,7 M. La concentration limite, pour laquelle l'insertion de la phase GUS est observée, est 7,2 M.

Pour tous les composés d'insertion synthétisés, la phase GUS est associée à une phase sulfate de stade 4, 5 ou 6. La limite d'insertion pour cette phase est également 7,2 M.

5.4.2 - (UO_3) = 0,035 M

A cette concentration, la formation de la phase GUS n'a jamais été détectée (tableau 13). Pour (H_2SO_4) = 18 M, la phase sulfate s'est insérée sous la forme d'un mélange de stades 1,2 et 3; et pour (H_2SO_4) = 14,4 M, cette phase est sous la forme d'un mélange de stades 2, 3 et 4.

Il apparait donc que, pour cette concentration, UO_3 n'agit que par son caractère oxydant en permettant l'insertion des sulfates puisqu'à 95°C aucune insertion de H_2SO_4 seul n'est observée.

5.5 - (UO_3) ≤ 0,35 M et (H_2SO_4) variable, T = 195°C, P = 1000 bar.

5.5.1 - (UO_3) = 0,35 M

Sous cette pression et dans les conditions expérimentales de synthèse que cela impose, la formation de la phase GUS (stade 2) n'a eu lieu que pour des concentrations en acide supérieures à 16,2 M (tableau 14). La phase sulfate est détectée sous forme de stade 3 ou 4 pour (H_2SO_4) ≥ 14,4 M. Lorsque la concentration de l'acide est 12,6 M, aucune insertion n'est mise en évidence.

5.5.2 - (UO_3) = 0,125 M

Des expériences ont été réalisées avec des solutions d'acide de 18 M à 9,7 M (tableau 15). La phase GUS ne s'est jamais formée, même avec l'acide pur. La phase sulfate s'insère, sous forme de stade 4, quand la concentration d'acide est supérieure à 15 M. Des traces d'insertion très faibles ont été détectées jusqu'à 9,7 M; elles se traduisent par un élargissement dissymétrique du pied de la réflexion [002] du graphite.

n°	T (°C)	durée (jours)	stade GUS	stade sulfate	(H2SO4) mole/l	(UO3) mole/l	tendance
106	200	20	2	-	18	0,35	graphite+GUS
108	200	20	2	4	16,2	0,35	GUS
107	200	20	-	3	14,4	0,35	sulfate
105	200	20	-	-	12,6	0,35	graphite

tableau 14 : insertion de l'uranium et de l'acide sulfurique dans le graphite en fonction de la concentration de H_2SO_4 en présence de UO_3 0,35 M, (T = 195°C et P =1000 bar).

n°	T (°C)	durée (jours)	stade GUS	stade sulfate	(H2SO4) mole/l	(UO3) mole/l	tendance
128	200	14	-	4+5	18	0,125	sulfate
129	200	14	-	4	16,2	0,125	sulfate
130	200	14	-	4	15,12	0,125	sulfate
131	200	14	-	traces	13,32	0,125	graphite
132	200	14	-	traces	11,52	0,125	graphite
133	200	14	-	traces	9,72	0,125	graphite

tableau 15 : insertion de l'uranium et de l'acide sulfurique dans le graphite en fonction de la concentration de H_2SO_4 en présence de UO_3 0,125 M, (T = 195°C et P =1000 bar).

6 - STABILITE DE LA PHASE GUS ET EXISTENCE D'UNE PHASE A GRANDE DISTANCE INTERPLANAIRE

Les analyses par diffraction de rayons X et par microspectrométrie Raman discutées plus loin montrent que les composés uniquement sulfatés riches évoluent rapidement à l'air vers des stades élevés qui se désorbent eux-mêmes plus lentement en donnant du graphite après des durées de l'ordre de quelques semaines.

Nous avons également étudié la stabilité des composés monophasés GUS et biphasés (GUS, sulfate). Alors que la phase sulfate se désorbe progressivement, la phase GUS est stable à l'air sous sa forme initiale (stade 1, stade 2) pendant plusieurs semaines.

Un échantillon GUS de stade 1, laissé à l'atmosphère ambiante pendant trois semaines et qui a été ensuite placé dans de l'eau pendant 48 heures soumis à une centrifugation puis à une forte agitation n'a présenté aucune trace de désorption. Pour de plus longues périodes (quelques mois), le stade 1 se désorbe finalement en stade 2. Nous n'avons cependant pas pu obtenir des composés de stades plus pauvres (3,4,...) par désorption progressive même après de très longues durées.

Après des durées de plusieurs mois à un an, les diffractogrammes [00l] de rayons X réalisés sur ces échantillons, conservés soit à l'air, soit dans la solution H_2SO_4 ou dans UO_2^{2+} + H_2SO_4 présentent des réflexions semblables à celle du graphite pur à 6 et 12 degrés mais accompagnées par d'autres plus petites situées environ tous les degrés (figure 46).

Or les analyses chimiques effectuées sur ces produits montrent que ceux-ci renferment encore de l'uranium et du soufre en quantité non négligeable: de 0,85% à 9,32% en pourcentage massique pour U et de 2,86% à 5,41% pour le S. Le pourcentage de C est de l'ordre de 65 à 75% (tableau 16).

Les essais d'indexations par spectroscopie Raman réalisés sur ces composés montrent que nous avons affaire à des stades 4 ou 5 (raies doubles). Par spectroscopie infrarouge, nous observons également une raie caractéristique d'un composé faiblement inséré. Il est donc surprenant que, au vu des quantités de U et S détectées dans les échantillons et des spectres obtenus en infrarouge et Raman, aucune insertion ne soit décelée par diffraction des rayons X (réflexions [00l]). Les réflexions [hk0] caractéristiques de ces composés montrent, de plus, l'existence d'une structure propre (figure 47). Ces échantillons semblent ainsi se réorganiser en se désorbant, avec formation de nouveaux composés d'insertion dont la distance interplanaire serait un multiple de celle du graphite.

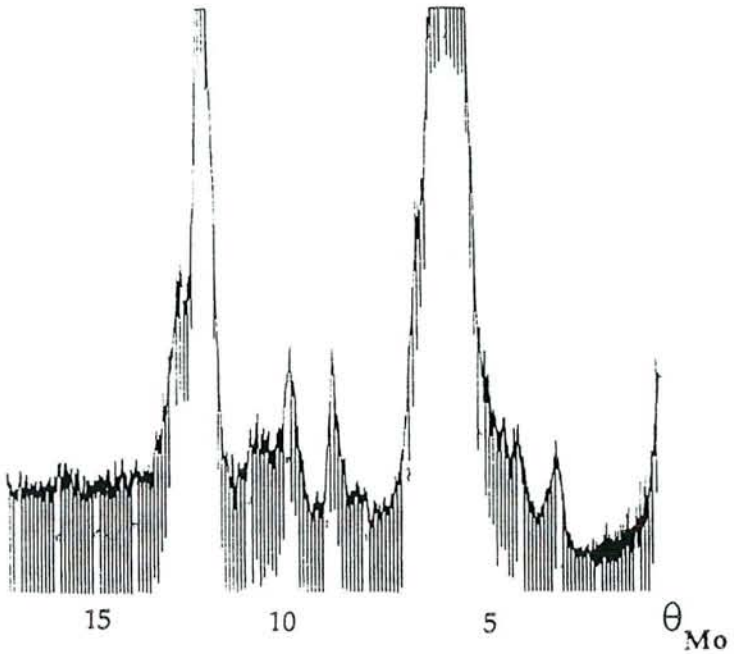


figure 46 : réflexions [00l] des rayons X d'un composé GUS désorbé, obtenu après avoir été conservé plusieurs mois à l'air.

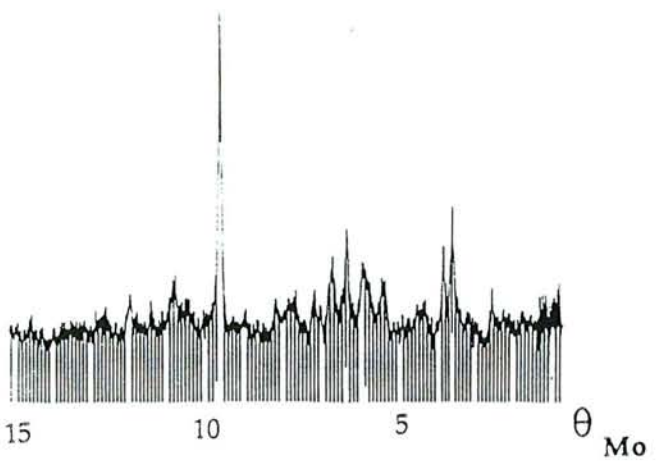


figure 47 : réflexions [hk0] des rayons X d'un composé GUS désorbé, obtenu après avoir été conservé plusieurs mois à l'air.

Ce phénomène est à rapprocher de celui observé pour les composés graphite-HNO_3 de type α dont la formule générale est $C_{5n}HNO_3$ avec n = 1, 2, 3... (Fuzellier et al., 1977 et 1981; Clinard et al., 1983). En effet, ces composés, laissés à l'air ou sous atmosphère anhydre, se transforment en donnant une nouvelle variété de nitrate de graphite de formule générale $C_{8n}HNO_3$ avec n = 2, 3, 4... Leur distance interplanaire di = 655 pm est plus faible que celle des produits habituels pour lesquels di = 780 pm. Dans cette nouvelle variété, dite β, l'acide forme une seule couche de motifs NO_3 plans disposés parallèlement aux feuillets graphitiques alors que pour la phase α, les ions nitrates présentent une orientation oblique θ=55° par rapport aux plans graphitiques. Comme dans le cas des composés GUS réorganisés, tous les diffractogrammes des stades 2, 3, 4 relatifs à cette phase β présentent deux réflexions intenses à 6° et à 12° alors que les autres réflexions sont nettement plus faibles. Ces deux réflexions principales apparaissent aux mêmes angles que les réflexions [002] et [004] du graphite et peuvent ainsi entraîner une caractérisation erronée des composés réorganisés.

Dans le tableau 17, sont récapitulés les angles de diffraction des différentes réflexions des composés GUS "réorganisés". La seule valeur de la période d'identité Ic compatible avec toutes ces réflexions est de 2040±10 pm. La distance interplanaire di déduite de cette valeur pourrait donc être 365 pm, 700 pm, 1035 pm, 1370 pm et même 2040 pm. Or, comme les composés GS ont un encombrement minimal supérieur à 700 pm, et comme ces produits se sont probablement hydratés à l'air, seule une distance interplanaire supérieure ou égale à 1035 pm est envisageable. De plus, la présence des 2 raies obtenues en spectroscopie Raman ($E_{2g(2^\wedge)}$ vers 1607 cm^{-1} et $E_{2g(2^\circ)}$ vers 1586 cm^{-1}) suggère l'existence d'un stade 4 ou 5 ce qui confirme la valeur de di égale à 1035 pm (stade 4). L'augmentation de distance interplanaire jusqu'à 1370 pm serait très surprenante puisque la plus grande distance interplanaire connue est di=1340 pm pour des alliages métalliques graphite-Rb-Tl. L'évolution de ces composés GUS, dont la distance di augmente de 855 à 1035 pm implique une réorganisation des espèces insérées (sulfate et uranyle) probablement complexe et qui reste encore inexpliquée.

Echantillon n°:	uranium (% massique)	soufre (% massique)	carbone (% massique)
38a	9,32	5,14	62,45
46	5,62	3,86	69,77
46b	?	3,14	83,12
60	2,07	3,64	63,56
72	3,44	2,26	78,05
43	1,51	2,83	79,8
73	4,88	3,71	78,93

tableau 16 : analyses chimiques réalisées sur des composés GUS désorbés.

Echantillon 66			
angle (°)	d (picomètres)	[00l]	période d'identité (picomètres)
2	1016	[002]	2032
2,96	687	[003]	2061
4	508,4	[004]	2034
6,04	337	[006]	2022
8,86	230,2	[009]	2072
9,9	206,3	[0010]	2063
12,2	167,8	[0012]	2013
18,51	111,7	[0018]	2011
			Ic(moyen)=2038,5

Echantillon 38			
1,97	1031	[002]	2062
3	677	[003]	2031
4	508	[004]	2033
6,04	337	[006]	2022
8,02	254	[008]	2033
8,9	229	[009]	2062
9,97	204,8	[0010]	2048
10,9	187	[0011]	2062
12,2	168	[0012]	2013
12,88	159	[0013]	2068
			Ic(moyen)=2043

tableau 17 : évaluation de la période d'identité de la phase réorganisée pour deux échantillons distincts.

7 - ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

7.1 - Présentation de la méthode

Pour préciser les conditions de stabilité thermique des composés GUS en fonction de la température des mesures d'analyse enthalpique différentielle (AED) ont été effectuées. Cette technique est basée sur l'étude des changements induits thermiquement dans les matériaux pendant leur chauffage ou leur refroidissement. En effet, lors de variations de température, beaucoup de composés sont le siège de changements physiques ou chimiques qui vont des transformations allotropiques à la décomposition complète en passant par les changements d'état. Cette technique permet une mesure directe et quantitative des énergies mobilisées au cours des transformations thermiques. A mesure que la température s'élève ou décroît, la température de l'échantillon et celle d'un matériau pris comme référence (capsule d'aluminium vide) sont maintenues égales. Lorsque l'échantillon absorbe ou dégage de l'énergie, le support de l'échantillon exige une puissance plus élevée ou plus faible pour être maintenu à la même température que celui de la référence. C'est cette puissance différentielle, amenée à varier automatiquement d'une manière continue, qui est enregistrée en fonction de la température. Comme la puissance est une énergie par unité de temps, le calorimètre enregistre la vitesse d'absorption ou de dégagement d'énergie en fonction de la température de l'échantillon. Par conséquent, la surface d'un pic représente l'énergie associée à la transformation. La température maximale accessible par le calorimètre est de 500°C. La vitesse de balayage et la puissance sont fixées au début de chaque expérience, leur gamme respective étant 0,5 à 64°/mn et 1 à 32 mcal/s. Habituellement, cette méthode permet de déterminer les enthalpies de formation ainsi que les chaleurs spécifiques d'un composé. Dans le cas des composés d'insertion, une quantité non négligeable de solution est toujours adsorbée sur les feuillets graphitiques et ne peut être expulsée. Aucune mesure précise de la masse de l'échantillon ne peut alors être faite avant la montée en température ce qui interdit tout calcul thermodynamique. Cette technique nous permet cependant de préciser les domaines de stabilité thermique des composés et de déterminer s'il y a lieu les températures de transformation des différents stades.

n° échantillon	Température de réaction (°C)	stade initial	stade final
4	160	1 (GUS)	1 (GUS)
3	230	1 (GUS)	1 + epsilon 2 (GUS)
1	267	1 (GUS)	1 + 2 (faible) (GUS)
5	327	1 (GUS)	1 + 2 (GUS) <==>
2	390	1 (GUS)	2 (GUS)+ phase réorganisée? (faible)
7	427	1 (GUS)	2 (GUS)+ phase réorganisée (ou graphite?)
8	500	2 (GUS)	phase réorganisée ou graphite?

tableau 18 : résultats obtenus par analyse enthalpique différentielle.

7.2 - Etude expérimentale

Avec les composés étudiés, l'augmentation de la température a été généralement fixée à 8 degrés/minute et la puissance à 8 mcal/s.

Les composés insérés par l'acide sulfurique seul et chauffés progressivement se désorbent facilement pour se transformer quasiment totalement en graphite à 330°C, résultat attendu en raison de la proximité de la température d'ébullition de l'acide. Les thermogrammes relatifs à ces composés n'ont pas de pic ce qui peut s'expliquer par une désorption progressive et continue des sulfates jusqu'à un stade 8-10 pour lequel l'exfoliation a lieu.

Les expériences ont ensuite été effectuées sur des composés GUS de stades 1 et 2 qui ont été chauffés jusqu'à 500°C. Après chaque cycle de température, le stade des échantillons est contrôlé par diffraction des rayons X, de manière à déterminer les éventuelles transformations (tableau 18).

Le thermogramme représenté figure 48 correspond à l'évolution d'un composé GUS de stade 1 chauffé jusqu'à 430°C. Hormis un pic large vers 240°C, la formation du stade 2 ne semble pas nécessiter une forte énergie. L'apparition du stade 2, sous forme de traces, ne se produit qu'à 230°C; à 270°C, le stade 1 est toujours nettement majoritaire avec cependant une légère augmentation du stade 2; à partir de cette température et jusqu'à 330°C, la proportion de stade 2 s'accroit progressivement pour devenir équivalente à la quantité de stade 1. Les faibles variations de pente observées traduisent une transformation étalée sur une gamme de température importante et qui aboutit à la formation du stade 2 GUS vers 400-430°C.

La présence d'un pic vers 240°C est probablement liée à la décomposition de l'acide sulfurique en SO_3, réaction dont la vitesse serait maximale à cette température. Cette observation peut être corrélée avec les résultats obtenus lors de la synthèse chimique spontanée des composés sulfatés pour lesquels le maximum d'insertion était obtenu autour de 240°C; en effet, cette réaction n'avait lieu que grâce à la décomposition de l'acide en SO_3 et au caractère oxydant de celui-ci (chapitre II). Ces deux résultats conduisent à supposer que les sulfates insérés de la phase GUS passent progressivement de la forme H_2SO_4 à SO_3, l'état intermédiaire étant un oleum (SO_3, xH_2SO_4) plus ou poins concentré. Cette transformation se produirait sans changement de la distance interplanaire puisque celle des composés G-SO_3 est sensiblement la même que celle des composés G-H_2SO_4 (Fuzellier, 1974). A plus haute température, les composés GUS seraient donc des composés G - UO_2^{2+} - SO_3.

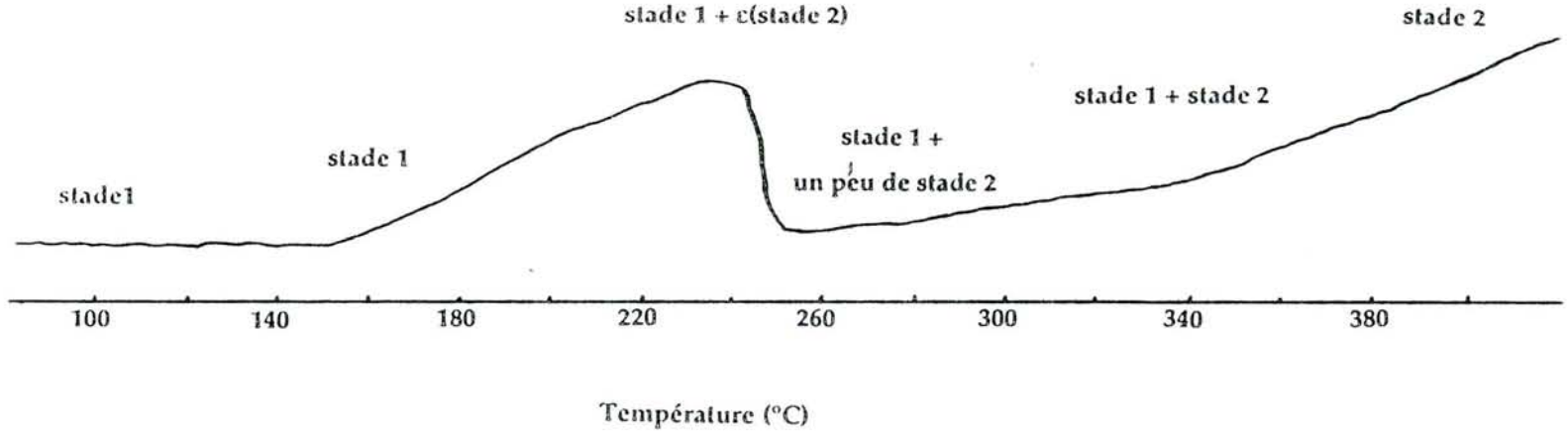


figure 48 : thermogramme enregistré sur un composé initialement de stade 1 GUS et chauffé jusqu'à 400°C.

Le stade 2, chauffé jusqu'à 500°C, se réorganise pour former une phase avec une réflexion [001] principale à 6°. Cette phase correspond à celle obtenue par désorption progressive à l'air pendant plusieurs mois des composés de stade 1 et 2. Le thermogramme présente une évolution régulière avec une pente quasi constante depuis 430°C.

Ces analyses réalisées par AED confirment donc ce qui avait été observé pour les composés maintenus à l'air et qui se sont spontanément désorbés, à savoir la grande stabilité de la phase GUS puis sa probable réorganisation sous la forme d'une phase dont la distance interplanaire serait de l'ordre de 1035 pm.

8 - CONCLUSION

Dans ce chapitre, l'influence des ions uranyle sur la réactivité du graphite a été étudiée en milieu sulfurique. Les expériences ont montré que les ions UO_2^{2+} agissaient d'une part par leur caractère oxydant, en favorisant l'insertion des sulfates dès la température ambiante, et d'autre part en s'insérant dans le graphite à partir de 90°C sous une forme associée avec le sulfate constituant ainsi **une nouvelle phase jamais observée auparavant**. Cette phase coexiste avec la phase sulfate et leur proportion est fonction de la température de réaction. Une étude complète de l'insertion a été réalisée en fonction des concentrations de l'acide et de l'oxyde permettant de déterminer les seuils d'insertion pour les diverses situations. En présence d'acide pur, la phase contenant l'uranyle n'est formée que pour des concentrations en UO_3 supérieures à 0,08 M. Avec l'oxyde 0,5 M, l'insertion de la phase contenant l'uranium se produit pour des concentrations en acide supérieures ou égales à 5 M. De plus, la grande stabilité des composés contenant de l'uranium a été mise en évidence contrairement aux composés sulfatés qui se désorbent rapidement. On notera, cependant, que ces concentrations sont incompatibles avec la composition des fluides géologiques. Toutefois, en raison de la grande stabilité des phases contenant l'uranyle, on pourrait se demander si pour de plus faibles concentrations, l'adsorption à la surface de feuillets plus ou moins exfoliés ne pourrait avoir lieu.

CHAPITRE IV

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

CHAPITRE IV

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Cette étude, d'abord consacrée aux composés sulfatés, est destinée à améliorer le modèle de distribution atomique perpendiculairement aux plans de carbones proposé par Bouayad (1983c). Ensuite, avec les composés GUS, le but de l'étude des réflexions [00l], [hk0] et [hkl] est non seulement de présenter un modèle selon l'axe **c**, mais aussi de déterminer la maille plane de cette nouvelle phase.

1 - LES COMPOSES GRAPHITE-H_2SO_4

1.1 - Calcul des intensités des réflexions [00l] et recherche du modèle cristallin

Dans le cas de l'acide sulfurique, la distance interplanaire utilisée pour les calculs est celle déterminée à partir de synthèses électrochimiques dont la valeur est 800 ± 5 pm. Cette valeur est plus fiable que celle obtenue avec les composés préparés chimiquement car ceux-ci ont subi des réactions d'oxydation et d'exfoliation.

1.1.1 - Etude du stade 2

Le diffractogramme correspondant aux réflexions [00l] d'un composé de deuxième stade (figure 49) permet de déterminer les intensités relatives des quatorze réflexions visibles.

Pour le deuxième stade, la formule brute généralement admise est la suivante: $C_{15}H_2SO_4$ (Bouayad et al, 1983b). Cependant, une formule en $C_{14,4}$ a été aussi proposée (Bouayad, 1983c). De nombreux essais avec différents modèles montrent que ce paramètre ne joue pas un rôle essentiel. C'est pourquoi, la formule en C_{15} a été retenue.

Le modèle proposé par Bouayad correspond à une disposition symétrique des ions sulfates. Les atomes sont répartis sur trois couches avec le soufre situé à

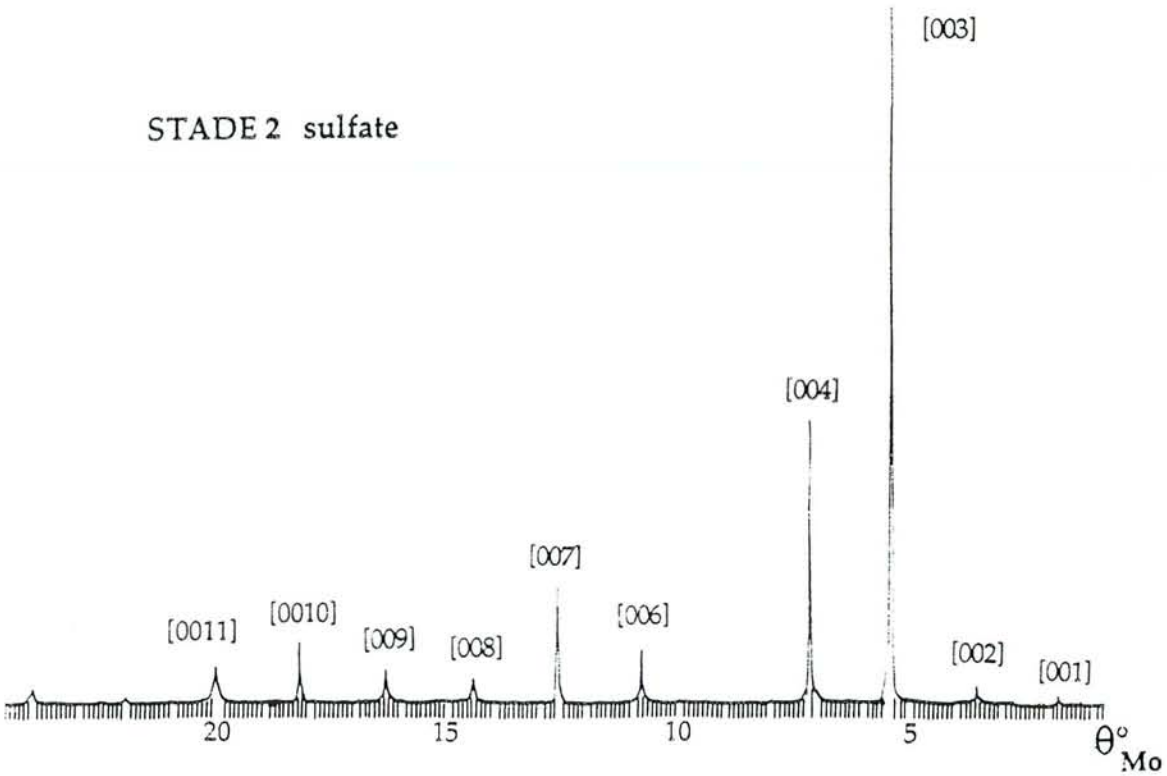


figure 49 : réflexions [001] des rayons X d'un composé de stade 2 sulfate.

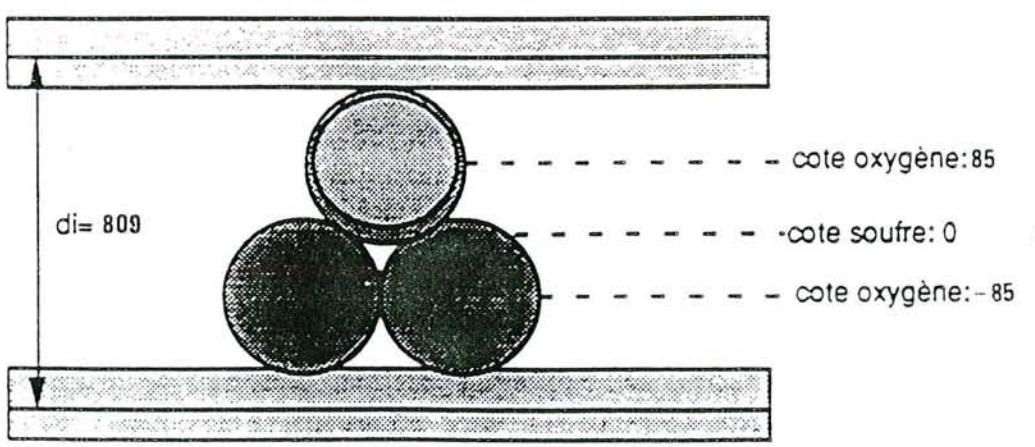


figure 50 : représentation schématique de la disposition des atomes selon le modèle de Bouayad (les cotes sont exprimées en picomètres mais l'échelle n'est pas respectée).

égale distance des deux couches de graphite adjacentes (figure 50). Or, le profil de densité électronique relatif à ce modèle (figure 51) donne un facteur résiduel R égal à 27,2%. Même si en première approximation, ce modèle est intéressant, l'accord ne semble toutefois pas excellent surtout en ce qui concerne les intensités des réflexions [009], [0010] et [0011].

Pour améliorer ce modèle, les cotes des atomes d'oxygène ainsi que le nombre de couches sur lesquelles ils se répartissent ont été modifiés (soufre: 0 pm; oxygène: 70 et 100 pm en valeur absolue). Avec cette nouvelle configuration (annexe B), il est possible d'obtenir les cotes des quatre atomes d'oxygène en fonction de deux angles. Bien que le facteur résiduel ait diminué (23% contre 27,2%) (figure 52), les résultats peuvent être encore améliorés en considérant un atome de soufre excentré par rapport à l'axe médian. Ceci conduit à admettre que les oxygènes peuvent "pénétrer" dans l'espace libre laissé par les orbitales π, à l'intérieur des feuillets graphitiques (annexe C). En tenant compte de ce nouveau paramètre, la valeur minimale de R est obtenue lorsque la cote du soufre vaut 20 pm, les atomes d'oxygène étant disposés aux cotes suivantes (en valeur absolue): 126 pm pour le premier, 89 pm pour le deuxième et les deux derniers à 67 pm. Ainsi, l'ordre des intensités relatives est respecté. Le facteur résiduel est alors égal à 18,5% (figure 53). De plus, en tenant compte du facteur d'agitation thermique défini dans l'annexe A, la valeur de R peut être considérablement abaissée soit R=2,65% pour B=2 (valeur correspondant au minimum de R). La densité électronique selon l'axe **c** est représentée figure 54.

Si le profil de la densité électronique est nettement amélioré, il faut néanmoins vérifier que l'oxygène à la cote 126 pm ne pénètre pas de plus de 50 pm dans les plans graphitiques. Pour cela, il faut ajouter le rayon de cet atome (environ 140 pm) ainsi que la moitié de l'épaisseur d'une couche de graphite soit 335/2 = 167,5 pm; la valeur obtenue égale à 433,5 pm est à comparer avec di/2 = 400 pm. L'enfoncement de l'oxygène dans le plan de graphite est donc au plus de 33,5 pm, ce qui est cohérent puisque la valeur maximale de pénétration établie dans l'annexe C est 50 pm.
Les angles pour lesquels ces résultats sont obtenus sont respectivement p=63° et t=60°±1 (avec leurs complémentaires). Le stade 2 ($C_{15}H_2SO_4$) est donc représenté sur la figure 55.

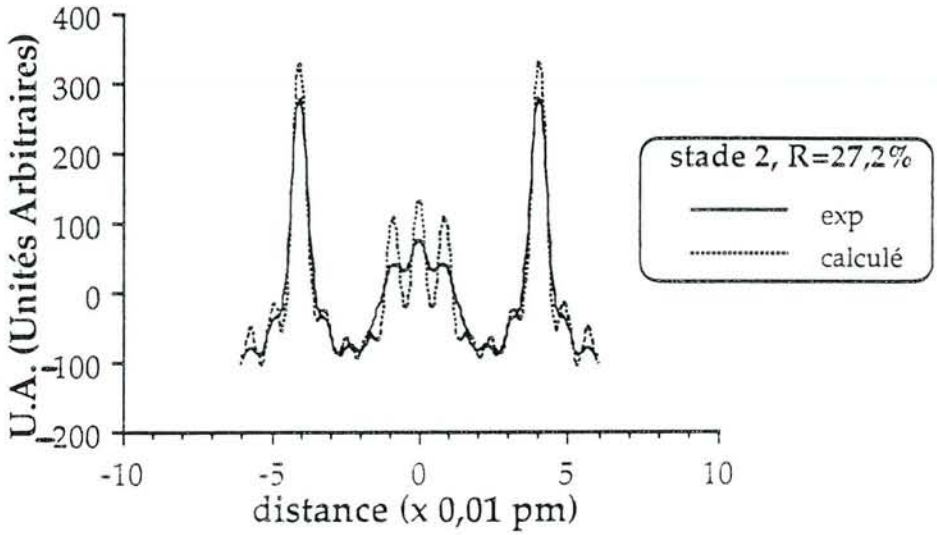


figure 51 : courbe de densité électronique selon l'axe c correspondant au modèle de Bouayad pour un composé sulfaté de stade 2 (1983).

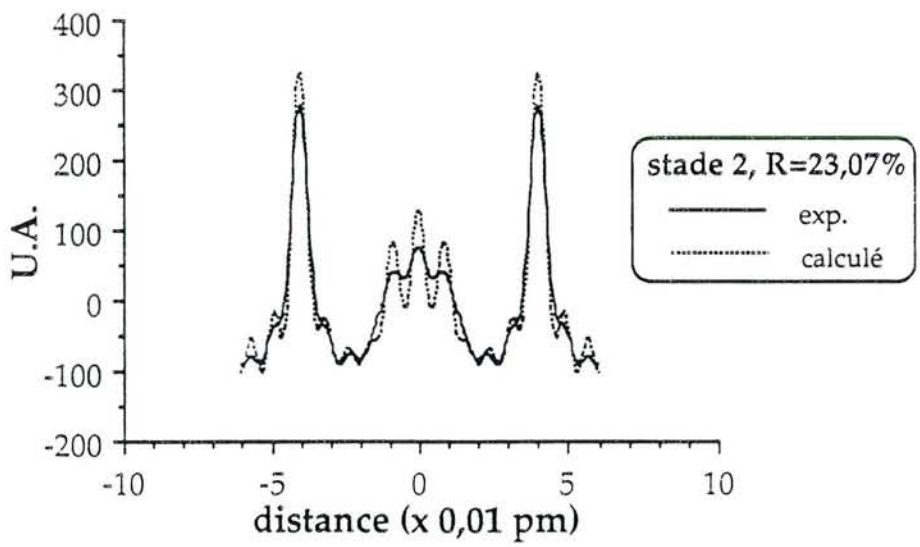


figure 52 : courbe de densité électronique selon l'axe c lorsque les atomes d'oxygène sont placés sur deux cotes différentes dans un composé de stade 2.

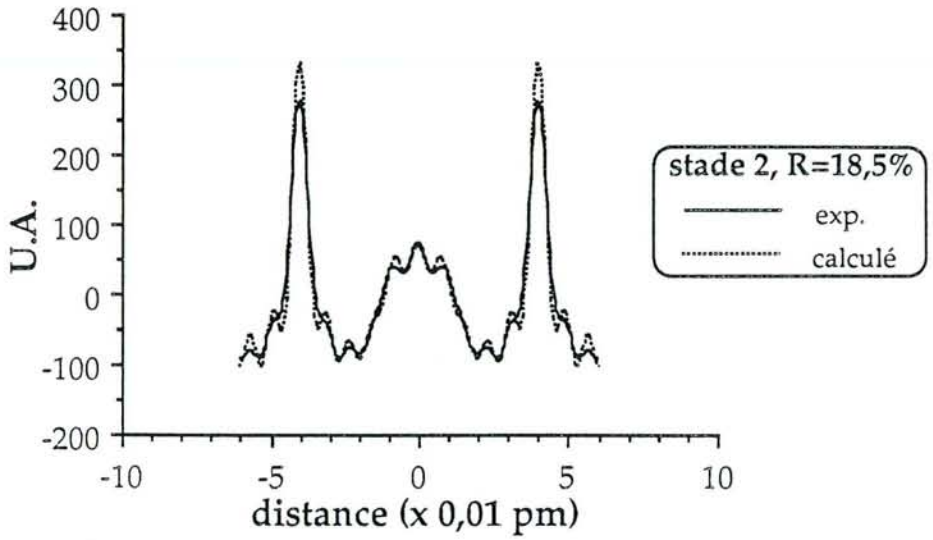


figure 53 : densité électronique selon l'axe **c** pour un composé de stade 2 sulfate avec les atomes aux cotes suivantes, en valeurs absolues (pm): S=20, O(1)=126, O(2)=89, O(3 et 4)=67.

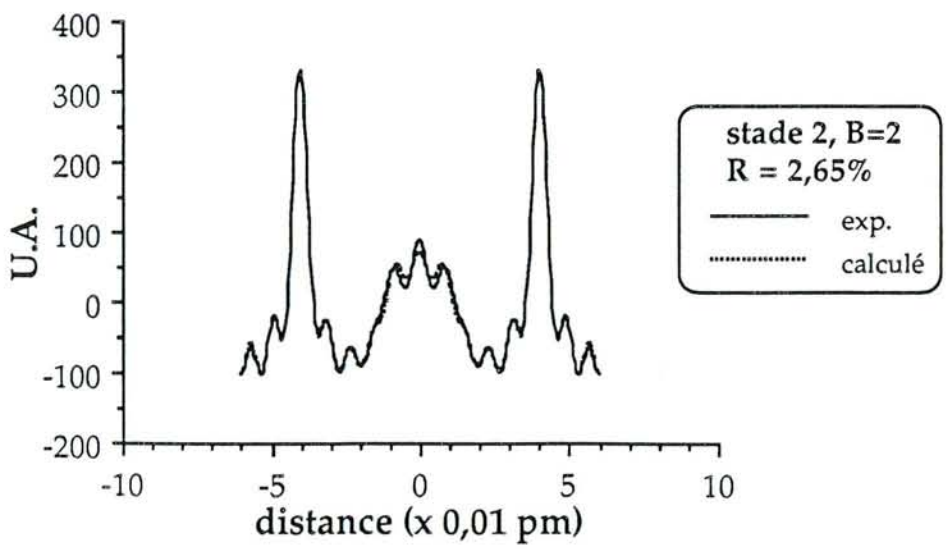


figure 54 : densité électronique selon l'axe **c** pour un composé de stade 2 sulfate, le facteur d'agitation thermique B=2 est pris en compte et les cotes des atomes (pm) sont : S=20, O(1)=126, O(2)=89, O(3 et 4)=67.

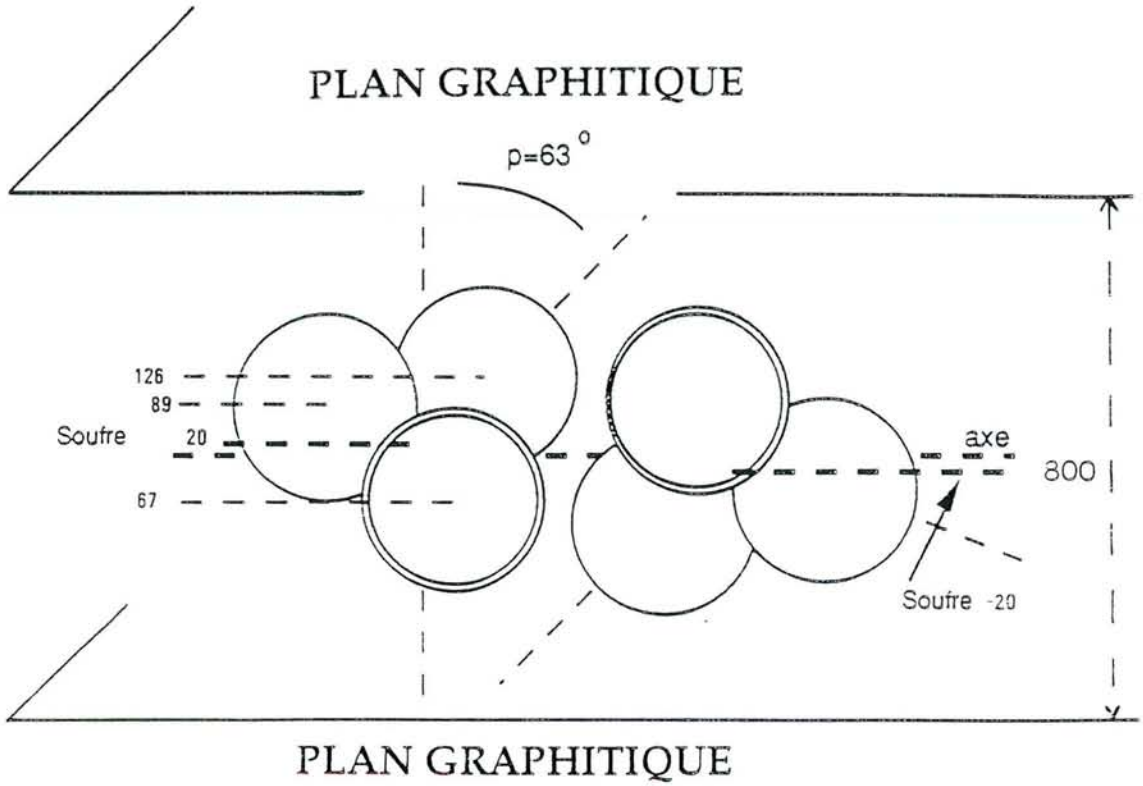


figure 55 : représentation schématique de la disposition des atomes dans un composé sulfaté de stade 2 (les cotes sont exprimées en picomètres et l'échelle n'est pas respectée).

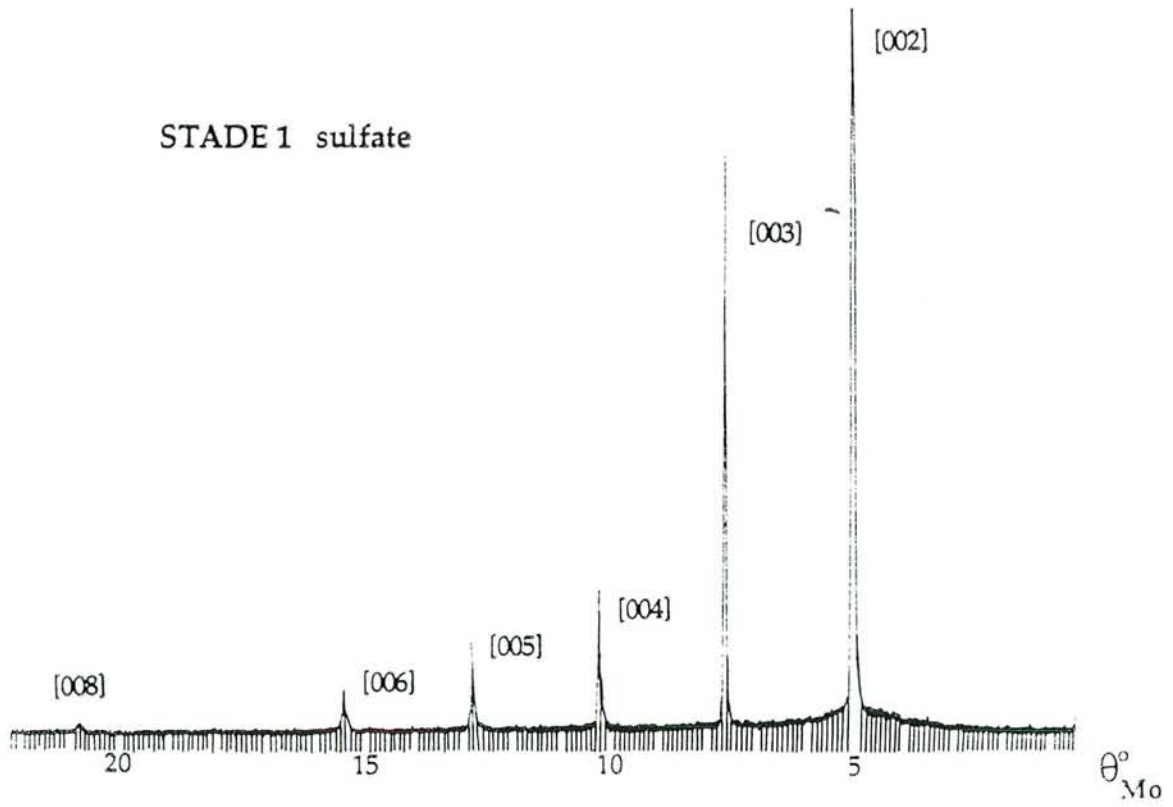


figure 56 : réflexions [001] des rayons X d'un composé de stade 1 sulfate.

1.1.2 - Stades 1, 3 et 4

Le modèle défini pour le stade 2 doit être applicable à tous les autres stades pour avoir une réelle signification physique.

Avec le stade 1 (figure 56), le facteur résiduel vaut 10,1%. R est abaissé à 3,9% lorsque le facteur d'agitation thermique B=2 est pris en considération (figures 57 et 58).

Avec le stade 3 (15 réflexions) (figure 59), R= 11,04% et 6,13% pour B=2 (figures 60 et 61). Cependant, les distances di déterminées expérimentalement pour les stades 3 et 4 sont généralement inférieures à 800 pm. La valeur moyenne de di pour ces stades plus élevés est en effet 790 pm. Avec cette valeur, le facteur résiduel est égal à 5,99% dans le cas du stade 3 et même 4,72% si le facteur d'agitation thermique (B=2) est introduit dans les calculs (figures 62 et 63).

Avec le stade 4 (figure 64), le facteur R est 21,3% (4,9% pour B=2) (figure 65). Ce résultat est moins satisfaisant que les précédents. Une dispersion des valeurs des distances interplanaires pourrait indiquer que les échantillons sont légèrement interstratifiés (fautes dues à la présence aléatoire de s+1 ou s-1 couches de carbone dans les séquences de stade s).

1.2 - Structure plane de l'acide inséré

Un modèle a été proposé par Bouayad et al (1983 b et c) suggérant une organisation possible des molécules d'acide sulfurique selon un ensemble de chaînes. La distance entre ces chaînes serait bien définie (404 pm); et l'origine de chacune d'elle pourrait varier d'une chaîne à l'autre ce qui détruirait tout effet d'interférence. L'angle des chaînes par rapport à la direction (100)* du graphite serait égal à ± 5° (figure 66).

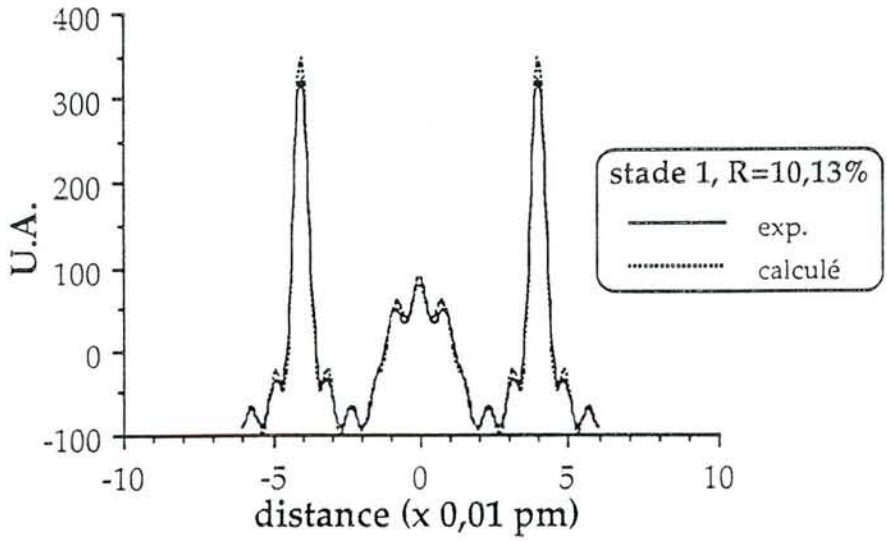


figure 57 : densité électronique selon l'axe c pour un composé de stade 1 sulfate; les cotes des atomes (pm) sont : S=20, O(1)=126, O(2)=89, O(3 et 4)=67.

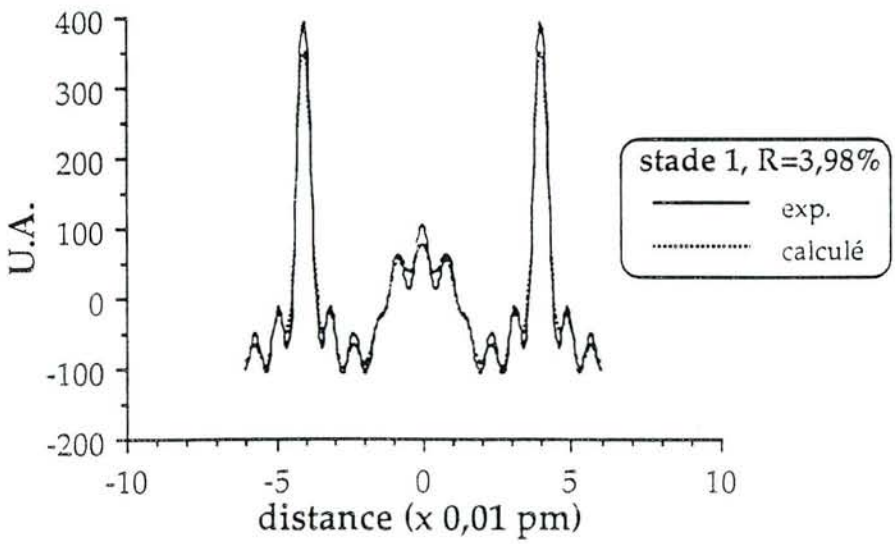


figure 58 : densité électronique selon l'axe c pour un composé de stade 1 sulfate, le facteur d'agitation thermique, B=2, est pris en compte.

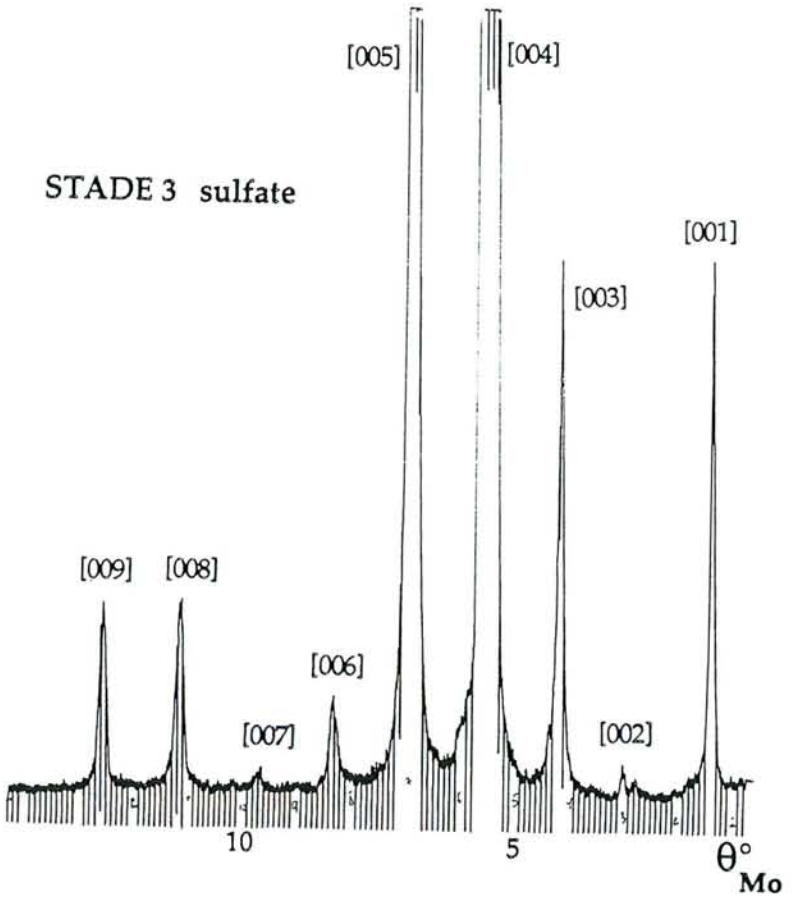


figure 59 : réflexions [00l] des rayons X d'un composé de stade 3 sulfate.

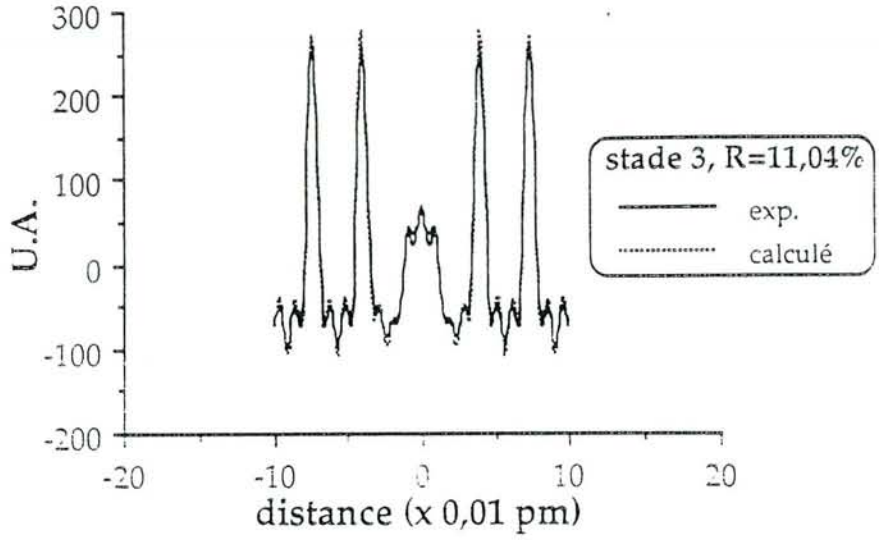


figure 60 : densité électronique selon l'axe **c** pour un composé de stade 3 sulfate, la distance interplanaire d_i est égale à 800 pm; les cotes des atomes (pm) sont : S=20, O(1)=126, O(2)=89, O(3 et 4)=67.

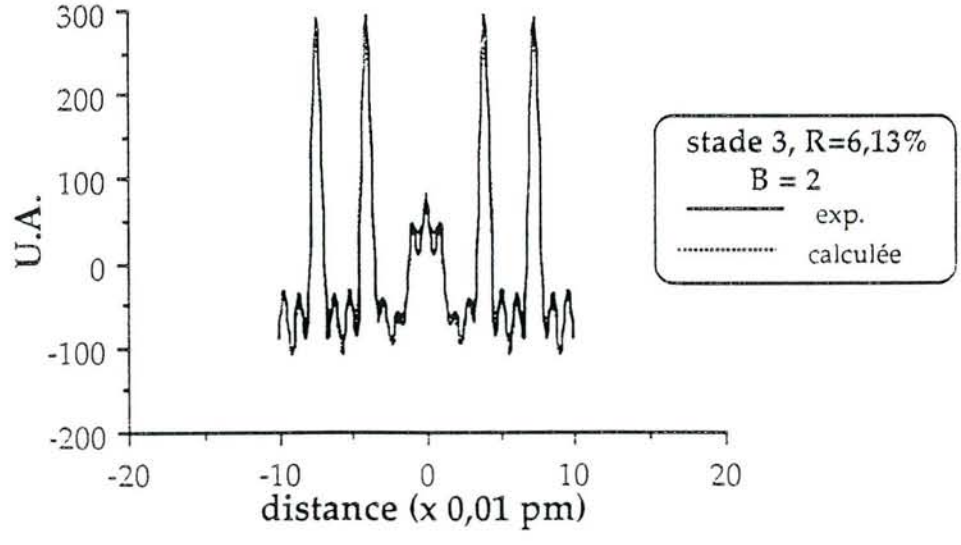


figure 61 : densité électronique selon l'axe **c** pour un composé de stade 3 sulfate, la distance interplanaire d_i vaut 800 pm et le facteur d'agitation thermique, B=2, est pris en compte.

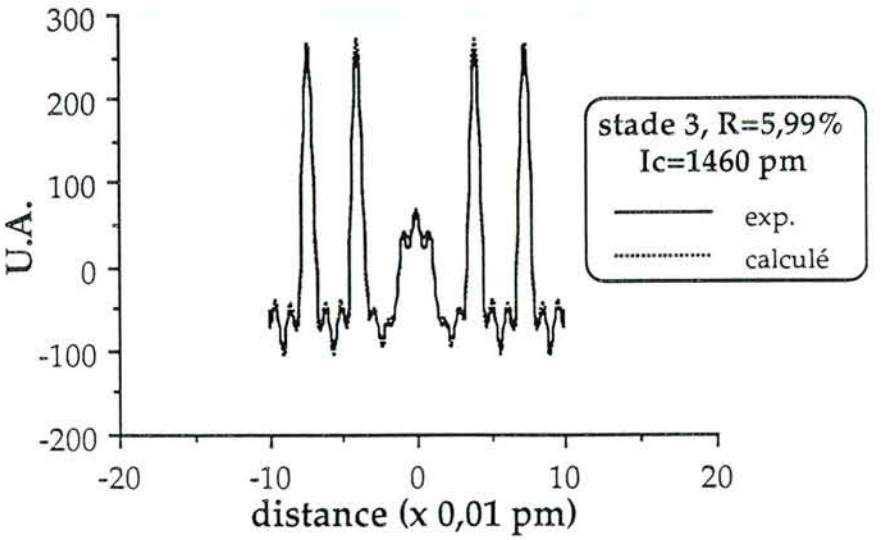


figure 62 : densité électronique selon l'axe c pour un composé de stade 3 sulfate, la distance interplanaire d_i étant égale à 790 pm.

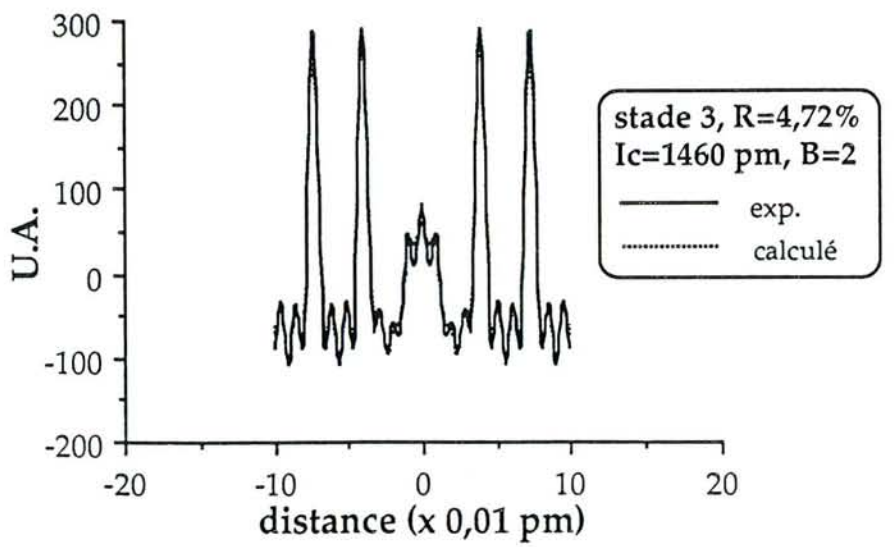


figure 63 : densité électronique selon l'axe c pour un composé de stade 3 sulfate, la distance interplanaire d_i vaut 790 pm et le facteur d'agitation thermique B=2 est considéré.

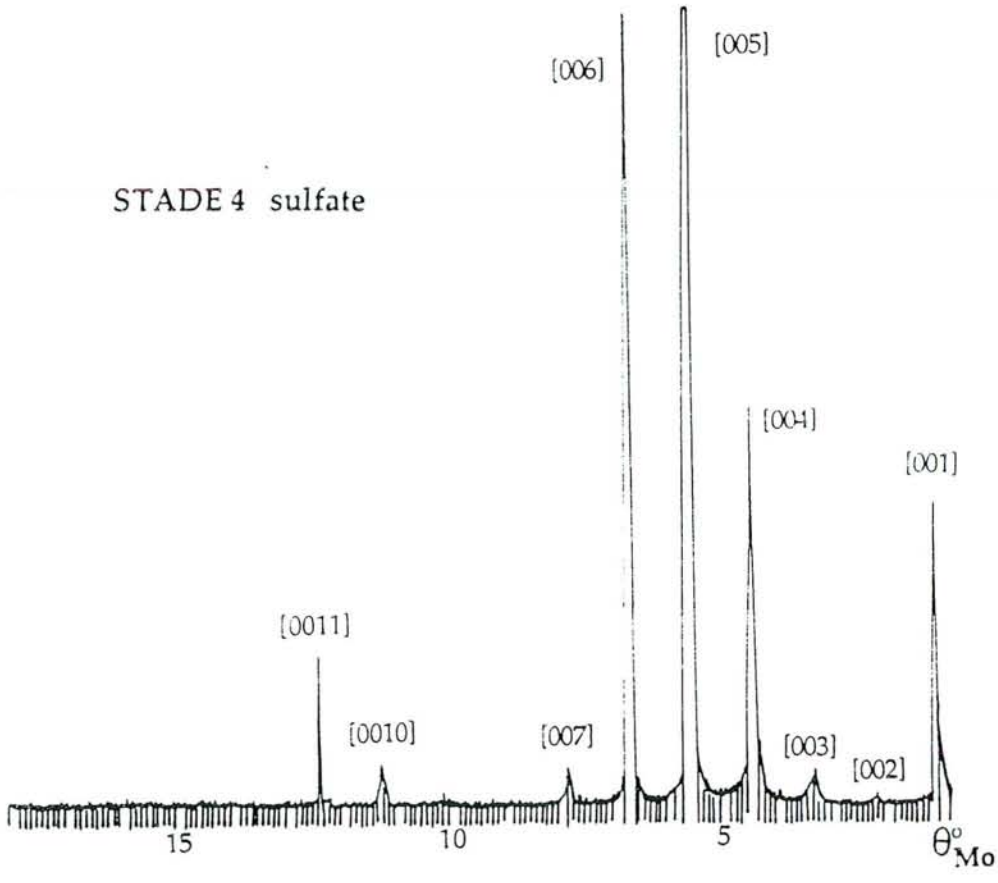


figure 64 : réflexions [00l] des rayons X d'un composé de stade 4 sulfate.

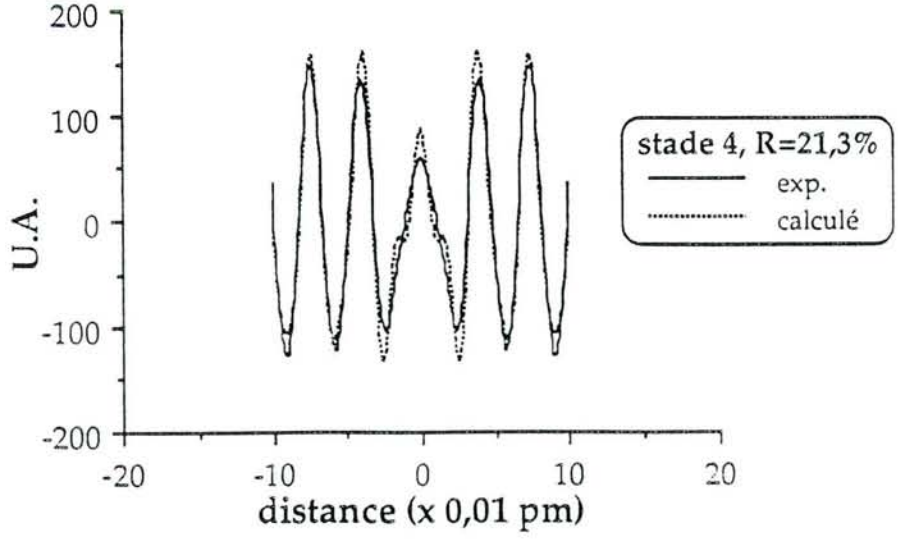


figure 65 : densité électronique selon l'axe c d'un composé de stade 4 sulfate; les cotes des atomes (pm) sont : S=20, O(1)=126, O(2)=89, O(3 et 4)=67.

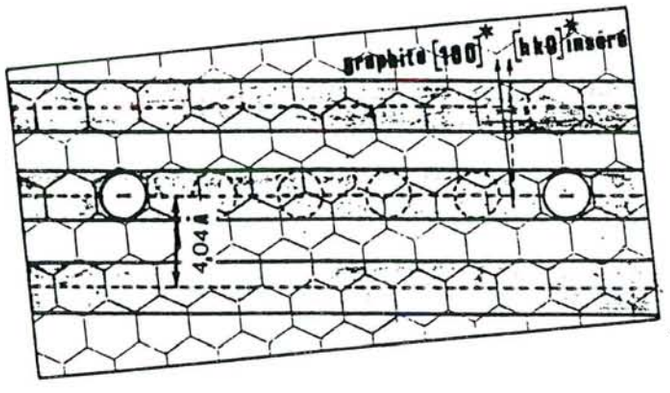


figure 66 : schéma de l'organisation en chaînes des molécules d'acide sulfurique montrant la répartition possible des charges centrées sur les hexagones d'une couche carbonée une fois toutes les cinq molécules le long d'une chaîne dans un composé de deuxième stade (Bouayad, 1983b).

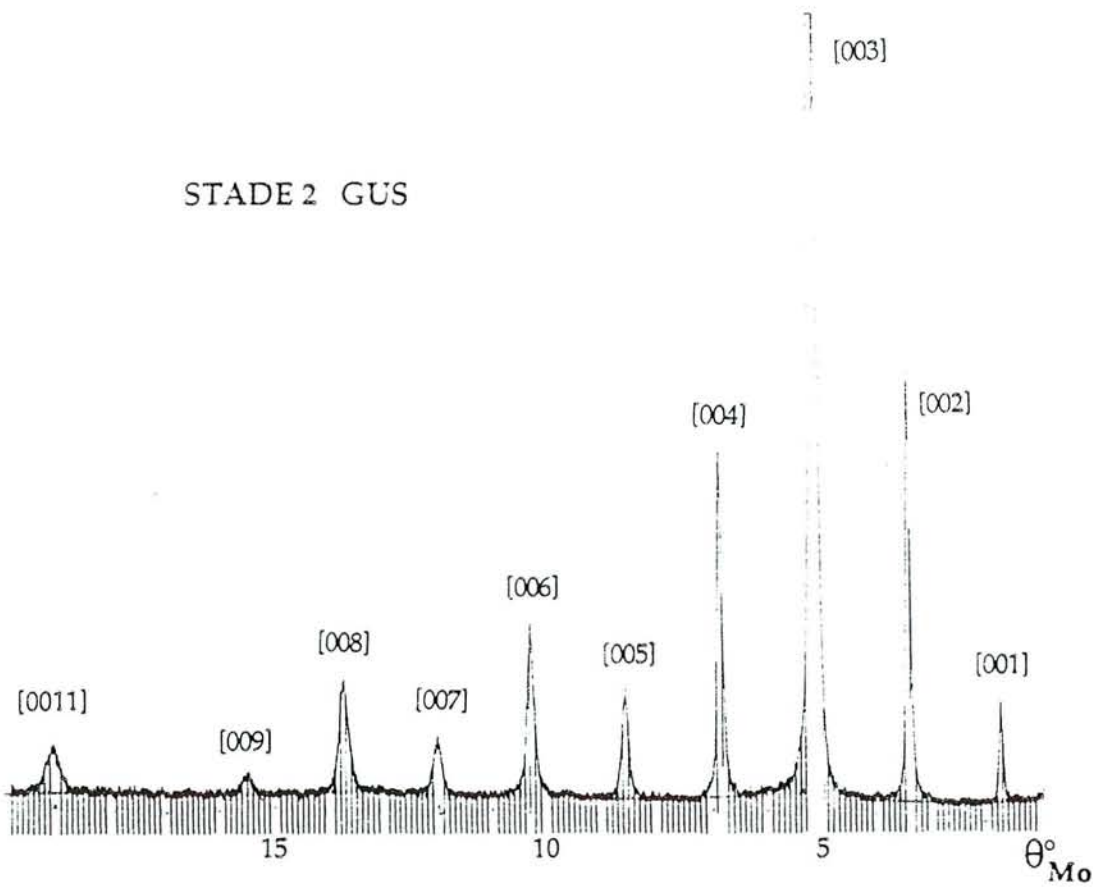


figure 67 : réflexions [00l] des rayons X d'un composé de stade 2 GUS.

2 - LES COMPOSES GRAPHITE-URANYLE-H_2SO_4

2.1 - Structure selon c: réflexions [00l] et modèle

Le programme de calcul utilisé dans le paragraphe précédent pour le sulfate seul a été également employé avec les composés GUS purs. Dans ce cas, le système à affiner comporte beaucoup plus de variables qui ne sont pas indépendantes entre elles. Il a fallu en effet faire varier non seulement les cotes des différents atomes selon l'axe **c**, mais aussi les stoechiométries de tous les atomes car les analyses chimiques n'ont fourni que des estimations grossières des rapports U/S. C'est pourquoi, de très nombreuses itérations ont été nécessaires avant d'obtenir des facteurs résiduels convenables.

Les réflexions qui correspondent au stade 2 étant intenses et nombreuses, nous utilisons ce stade pour tenter d'établir le modèle

2.1.1 - Recherche d'un modèle: stade 2

La distance interplanaire est égale à 855±2 pm pour le stade 2 (figure 67) comme pour les stades 1, 3 et 4. La période d'identité est 1190±2 pm. Chaque couche d'atome est positionnée par rapport à la cote zéro située sur le plan médian distant de 427,5 pm de chaque plan graphitique.

Nous avons supposé que le soufre est inséré sous la forme de SO_4^{--}. Il peut également s'agir de H_2SO_4 ou HSO_4^-, nous ne tenons pas compte des atomes d'hydrogène dans nos calculs en raison de leur faible masse et donc de leur faible contribution.

L'uranium est supposé s'insérer sous forme d'UO_2^{2+}, espèces présentes initialement dans la solution.

Les calculs itératifs conduisent à plusieurs modèles dont les facteurs résiduels sont tout à fait corrects car inférieurs à 8%.

-<u>stoechiométrie</u>

Les meilleurs modèles sont obtenus avec un rapport $SO_4^{--}/UO_2^{++}=6$, valeur proche de celle obtenue par les analyses chimiques.

L'optimisation réalisée pour le nombre d'atomes de carbone mène à une valeur de 13,8 carbones par sulfate. Il est à noter que cette valeur est proche de celle obtenue pour les composés sulfatés de stade identique ($C_{15}H_2SO_4$).

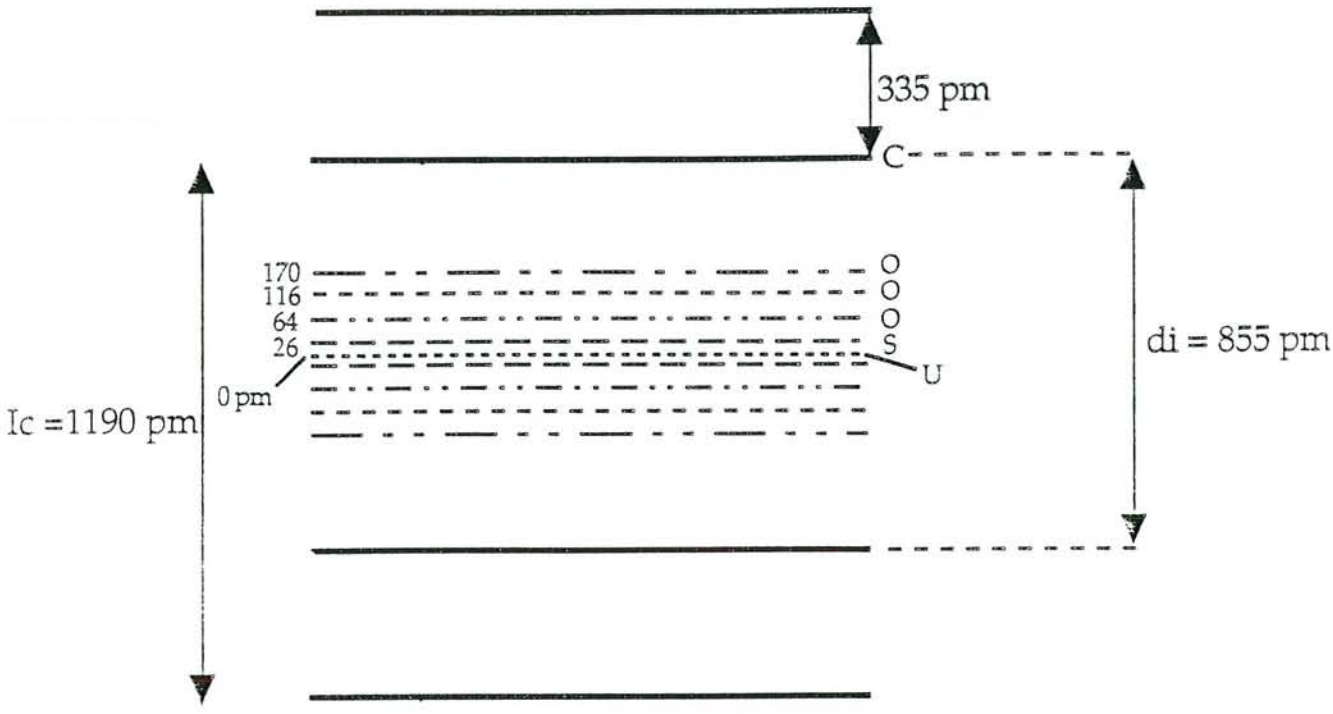


figure 68 : représentation schématique de la répartition atomique selon l'axe c pour les composés GUS.

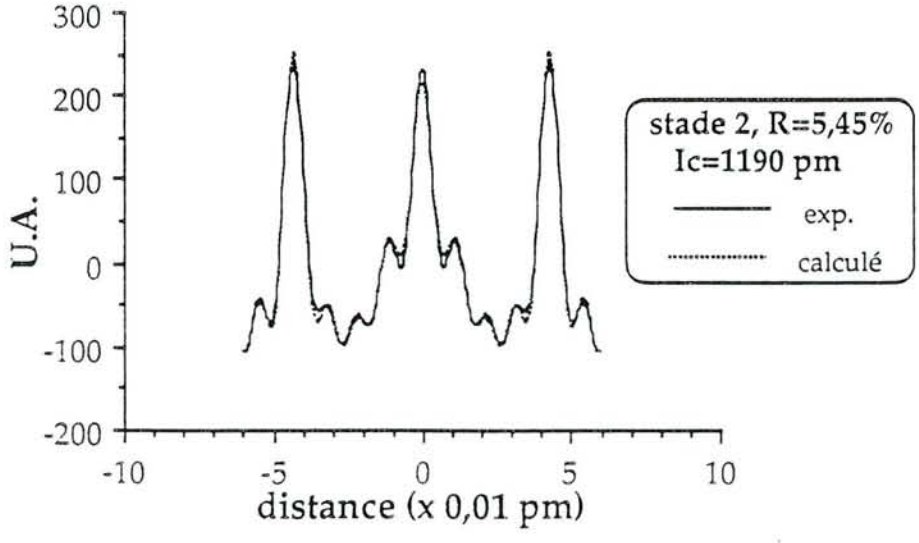


figure 69 : densité électronique selon l'axe c pour un composé de stade 2 GUS; les cotes en valeurs absolues (pm) sont: U=0, S=26, O(1 et 2)=64, O(3 et 4)=116 et O(5)=170.

La meilleure formule stoechiométrique du composé GUS obtenue par ces calculs serait: $C_{13,8}(SO_4)(UO_2)_{0,167}$ soit $C_{83}(SO_4)_6(UO_2)$; la valeur du facteur résiduel est R=5,45%.

-cotes

Dans ce modèle, les atomes de soufre sont légèrement décalés de 26 pm par rapport à l'axe médian. Les atomes d'oxygène relatifs aux sulfates sont disposés sur deux niveaux à 64 pm et à 116 pm (en valeur absolue). La distance moyenne entre les plans de soufre et d'oxygène est de 90 pm, la distance S-O étant égale à 152 pm. Le tétraèdre de SO_4^{--} est donc légèrement déformé avec un angle O-S-O égal à 107,4°, cet angle valant 109°28' dans le tétraèdre régulier.

L'uranyle est disposé perpendiculairement aux feuillets avec un uranium central et deux oxygènes placés à 170 pm de part et d'autre du plan médian (schéma du modèle: figure 68); l'enfoncement de l'atome d'oxygène appartenant à UO_2^{2+} situé à la cote 170 pm est de 50 pm, ce qui est cohérent avec les estimations précédentes. De cette façon, les intensités calculées et les intensités mesurées sont en bon accord. La distribution électronique correspondant à ce modèle est représentée sur la figure 69.

La prise en compte du facteur d'agitation thermique B ne permet pas de diminuer la valeur de R.

C'est ce modèle (stoechiométrie, cotes) ainsi défini qui est repris ensuite pour les autres stades.

2.1.2 - Le stade 1

L'enregistrement des réflexions [00l] s'est toujours avéré difficile pour les composés de stade 1 en raison de la forte absorption de ces composés. Ceci se traduit par une intensité assez faible de toutes les réflexions et par des problèmes de détermination de l'aire des réflexions [00l] avec un indice l grand. L'incertitude porte également sur la distance interplanaire qui pour certains échantillons vaut 860 pm au lieu des 855 pm habituels. Notons enfin une forte mosaïcité (environ 8°) (figure 70).

Lorsque la stoechiométrie affinée avec le stade 2 est extrapolée au stade 1, le nombre de carbones est divisé par 2. La formule correspondante est alors $C_{41}(SO_4)_6(UO_2)$ et le facteur résiduel est 10,13% (figure 71).

Les calculs ont cependant montré que pour ce stade, la diminution du rapport sulfate/uranyle amélioraient encore le modèle. La valeur optimale du facteur résiduel (R=4,5%) est obtenue pour le rapport $SO_4^{--}/UO_2^{++}=5$ (figure 72). Pour un nombre de carbone constant, ceci se traduit donc par une augmentation

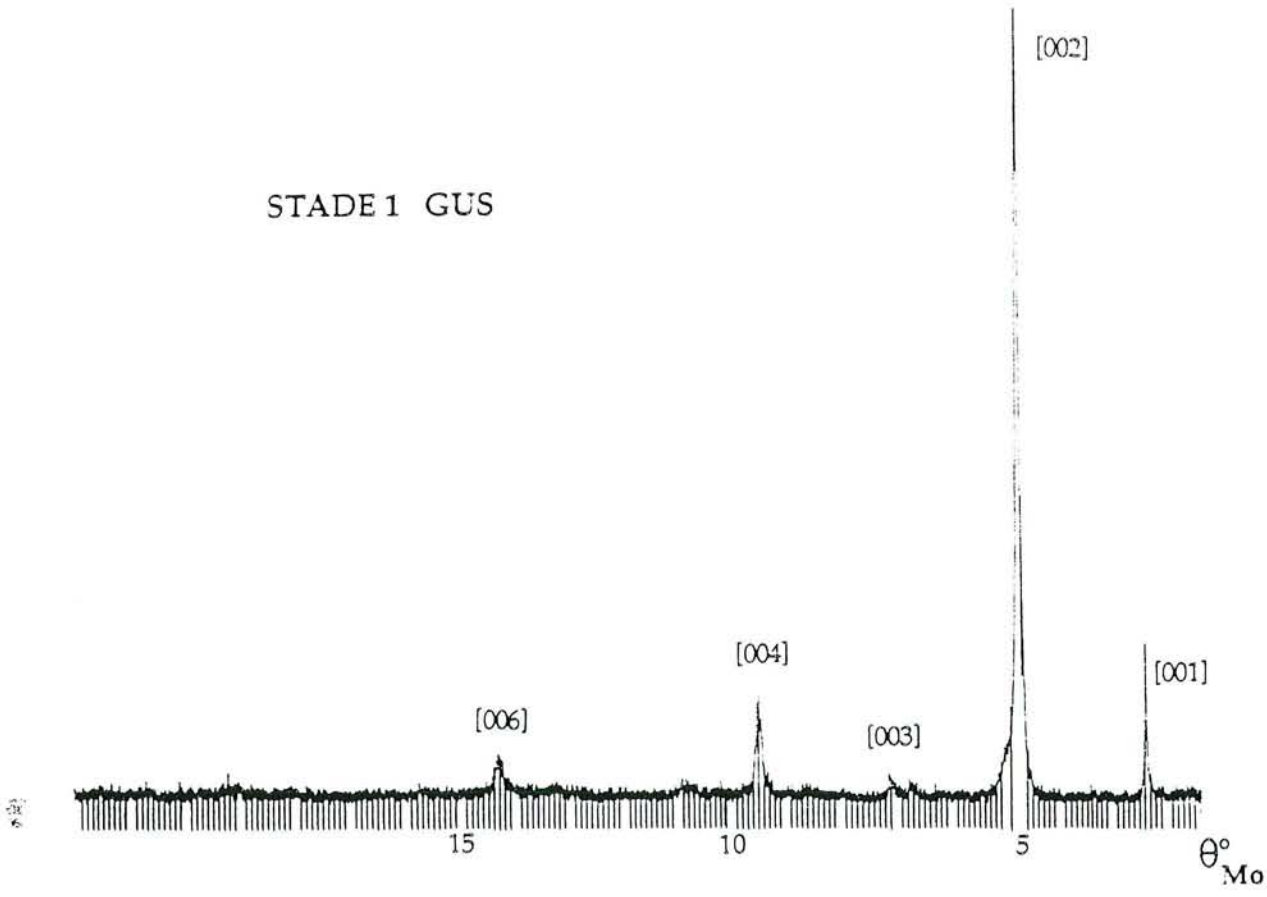


figure 70 : réflexions [001] des rayons X d'un composé de stade 1 GUS.

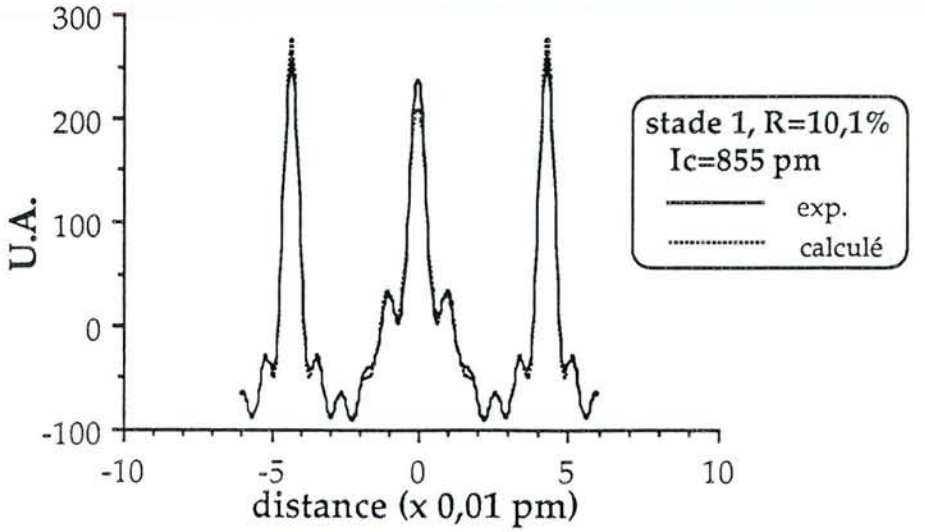


figure 71 : densité électronique selon l'axe c pour un composé de stade 1 GUS avec le modèle établi pour le stade 2 (rapport molaire (S/U)=6).

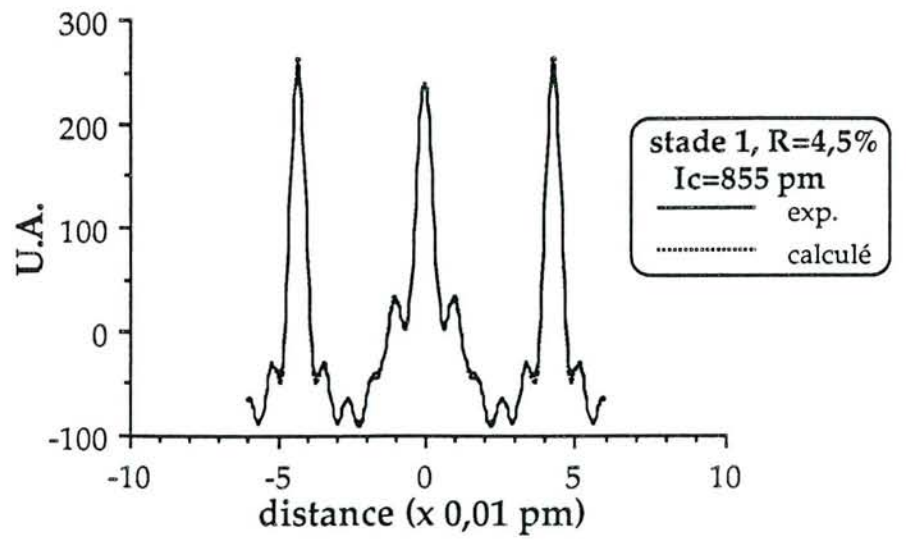


figure 72 : densité électronique selon l'axe c pour un composé de stade 1 GUS avec un rapport molaire (S/U)=5.

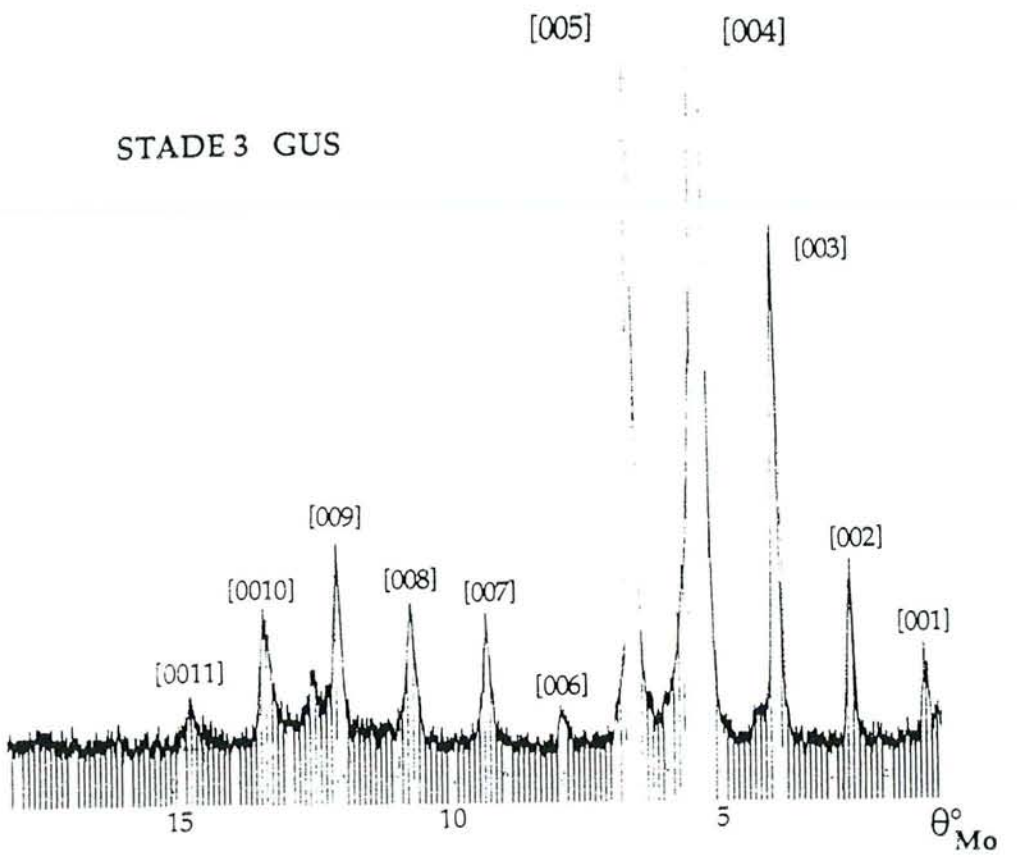


figure 73 : réflexions [00l] des rayons X d'un composé de stade 3 GUS.

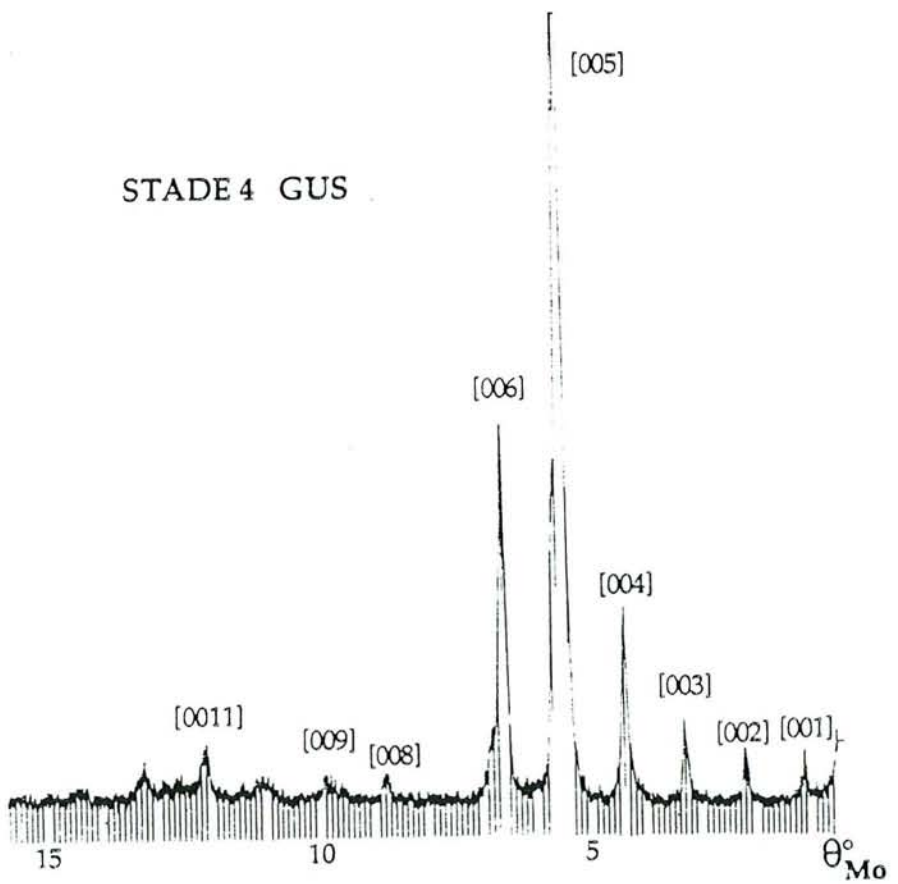


figure 74 : réflexions [00l] des rayons X d'un composé de stade 4 GUS.

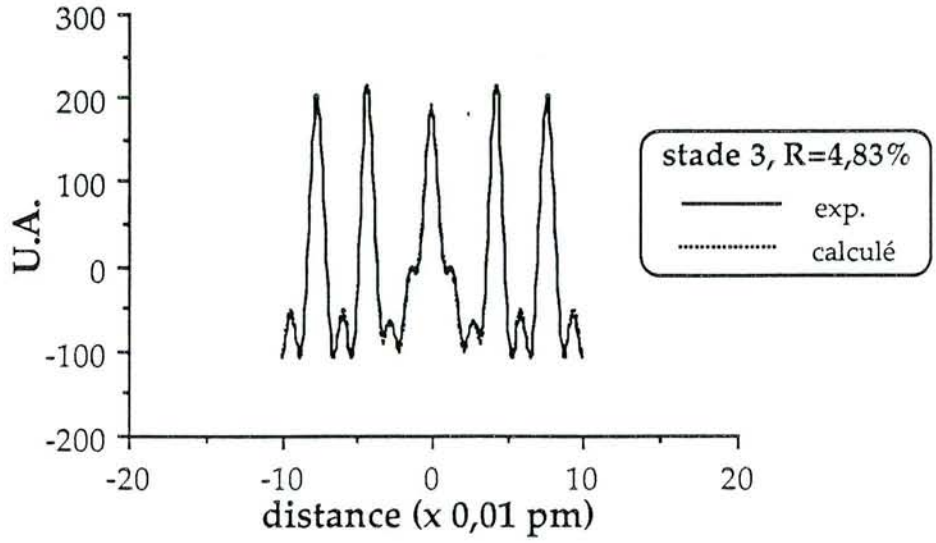


figure 75 : densité électronique selon l'axe **c** pour un composé de stade 3 GUS.

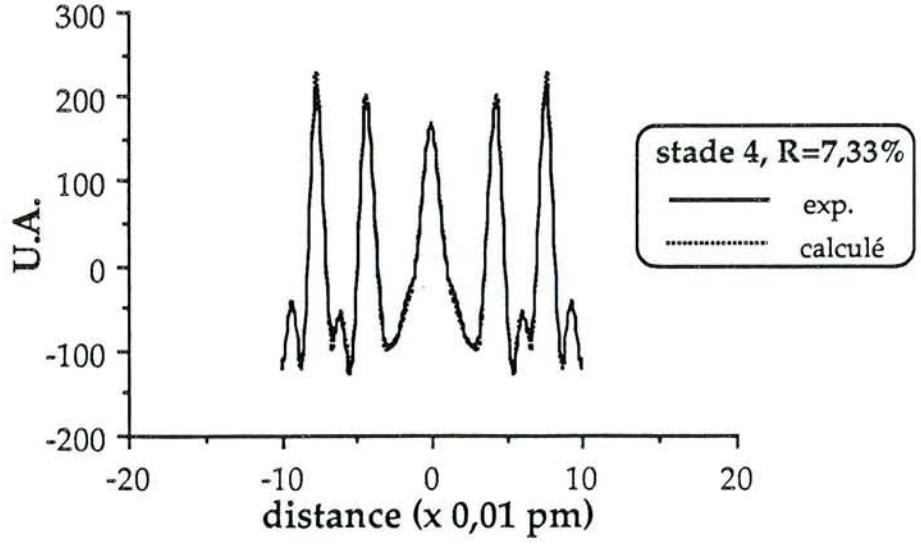


figure 76 : densité électronique selon l'axe **c** pour un composé de stade 4 GUS.

en ions uranyles. Ce phénomène d'enrichissement est comparable à celui observé pour les composés de premier stade G - SO_3 pour lesquels le taux de SO_3 est accru par rapport à la composition moyenne établie pour les autres stades.

Avec Ic = 860 pm, la facteur résiduel n'est quasiment pas modifié: R=9,86% pour SO_4^{--}/UO_2^{++}=6 et R= 4,32% pour SO_4^{--}/UO_2^{++}=5.

Si l'influence de l'agitation thermique est prise en compte, le facteur R est abaissé à 6,1% pour B=2 avec une distance interplanaire égale à 855 pm.

2.1.3 - Stades 3 et 4

Appliqué aux stades 3 et 4 (figures 73 et 74) dont les périodes d'identité sont respectivement Ic=1525 pm et Ic=1860 pm, ce modèle est encore bon avec des valeurs de R égales à 4,83% (stade 3) et 7,33% (stade 4).
(figures 75 et 76).

Pour le stade 3 et le stade 4, la prise en compte d'un facteur d'agitation thermique ne permet pas d'améliorer le facteur résiduel R.

Des stades 5 et 6 ont pu également être synthétisés; leur exploitation a cependant été rendue difficile en raison de la qualité moyenne des diagrammes (bruit de fond important et mélanges de stades). Quoi qu'il en soit, les valeurs de R inférieures à 8% pour les stades 1, 2, 3 et 4 montrent bien que la représentation établie suivant l'axe c est très cohérente. Seul, le stade 1 diffère quelque peu des trois autres stades, la précision s'améliorant avec un enrichissement en uranyle.

Les tableaux récapitulatifs des valeurs des facteurs de structure et des intensités se trouvent en annexe D.

2.2 - Structure plane des couches d'insérats (réflexions [hk0])

Les réflexions [hk0] (K_α Mo) obtenues avec des composés préparés à partir de pyrographite montrent l'existence d'une structure bidimensionnelle. Pour déterminer cette structure, la méthode de Laue monochromatique a été utilisée (K_α Cu) et la préparation d'échantillons à base de monocristaux de graphite naturel a été nécessaire.

Résultats

L'étude couplée de la série de taches de diffraction obtenue sur le cliché photographique reproduit figure 77 et du diffractogramme [hk0] (figure 78) a permis de mettre en évidence une structure bidimensionnelle puis de tracer la strate équatoriale du réseau réciproque relative à la phase GUS. A ce réseau plan correspond, dans l'espace réel, une maille oblique de paramètre **A** = **B** = 1520 pm et d'angle $\gamma = 95°$ tournée de sorte que $\mathbf{A^*}_{GUS}$ soit à ± 8° de $\mathbf{a^*}_G$, autrement dit $\mathbf{A}_{GUS}$ à ± 17° de $\mathbf{a}_G$.
Le réseau de l'insérat est incommensurable avec le réseau graphitique.

A l'aide de la formule (Guinier, 1956)

$$d_{hk0} = 1/[\,(h/a.\sin\gamma)^2 + (k/b.\sin\gamma)^2 - (2hk.\cos\gamma/ab.\sin^2\gamma)\,]^{1/2}$$

et des paramètres de la maille, nous pouvons calculer les valeurs d_{hk0} et indexer les taches de diffraction puis préciser les réflexions éteintes ou non visibles. Les valeurs sont rapportées dans le tableau 19 et l'image de la strate est représentée sur la figure 79. Elle rend compte du caractère polysynthétique des composés d'insertion. En effet, le réseau réciproque, représenté en trait plein figures 80 a et b, peut être tourné de ± 8° par rapport à l'une quelconque des directions [100]* du graphite (Lagrange et al, 1978; Guérard et al, 1978). Ainsi, chaque tache [hk0] du réseau de l'insérat se reproduira 12 fois correspondant dans l'espace réel à 2x3 domaines maclés tournés de 120° les uns des autres du fait de la symétrie hexagonale du feuillet carboné.

Comme la surface de la maille du graphite qui comporte deux atomes est égale à 52400 pm^2, la maille de l'insérat, de surface 2,3 10^6 pm^2, correspond à peu près à 88 atomes de carbone. Or, la formule chimique idéale du composé de stade 1 déterminée à partir des analyses chimiques et des calculs itératifs est $C_{41,5}(SO_4)_6UO_2$; pour être en coïncidence avec la maille déterminée, il faut multiplier par deux le nombre de SO_4^{--} et d'UO_2^{2+}. La maille correspondant à la phase GUS comporterait alors douze SO_4^{--} et deux UO_2^{2+} pour 83 atomes de carbone. Il apparait donc un léger déficit en carbone par rapport aux 88 atomes attendus. Cette différence n'est pas déterminante et son influence minime sur l'intensité des réflexions [00l]; en effet, pour le stade 2 avec lequel le modèle a été établi et sans tenir compte de l'agitation thermique, R varie de 5,45 à 7% selon que l'on prenne en compte 83 ou 88 atomes de carbone.

L'impossibilité d'obtenir des échantillons de premier stade non déformés à partir de monocristaux de graphite a rendu difficile l'exploitation complète des

d[hk0]	d (calculée) pm	d (goniomètre) pm	d (Laue) pm	Cristal tournant
[100]	1514			
[1-10]	1120			
[110]	1028	1026		oui
[200]	757	756	759	oui
[2-10]	702			
[210]	654			
[2-20]	560	559	561	oui
[220]	513			
[300]	505			
[3-10]	492	490	493	oui
[310]	467	464	468	oui?
[3-20]	438			
[320]	404			
[400]	379	378	372	oui
[4-10]	375	"	"	?
[3-30]	373	"	"	?
[410]	360			
[2-40]	351	350	350-350	oui
[330]	342	"	"	
[240]	327	326	322	oui
[3-40]	316			
[500]	303	302	299-296	oui
[5-10]	302	"	"	?
[510]	292			
[340]	291			
[5-20]	290			
[4-40]	280	278		
[250]	273	"	273	
[3-50]	270	"	"	
[440]	257	255	252	
[600]	252	"	"	
[350]	250	"	"	
[4-50]	247	249	248,8	
[450]	227			

tableau 19 :réflexions [hk0] des rayons X visibles par les diverses méthodes utilisées.

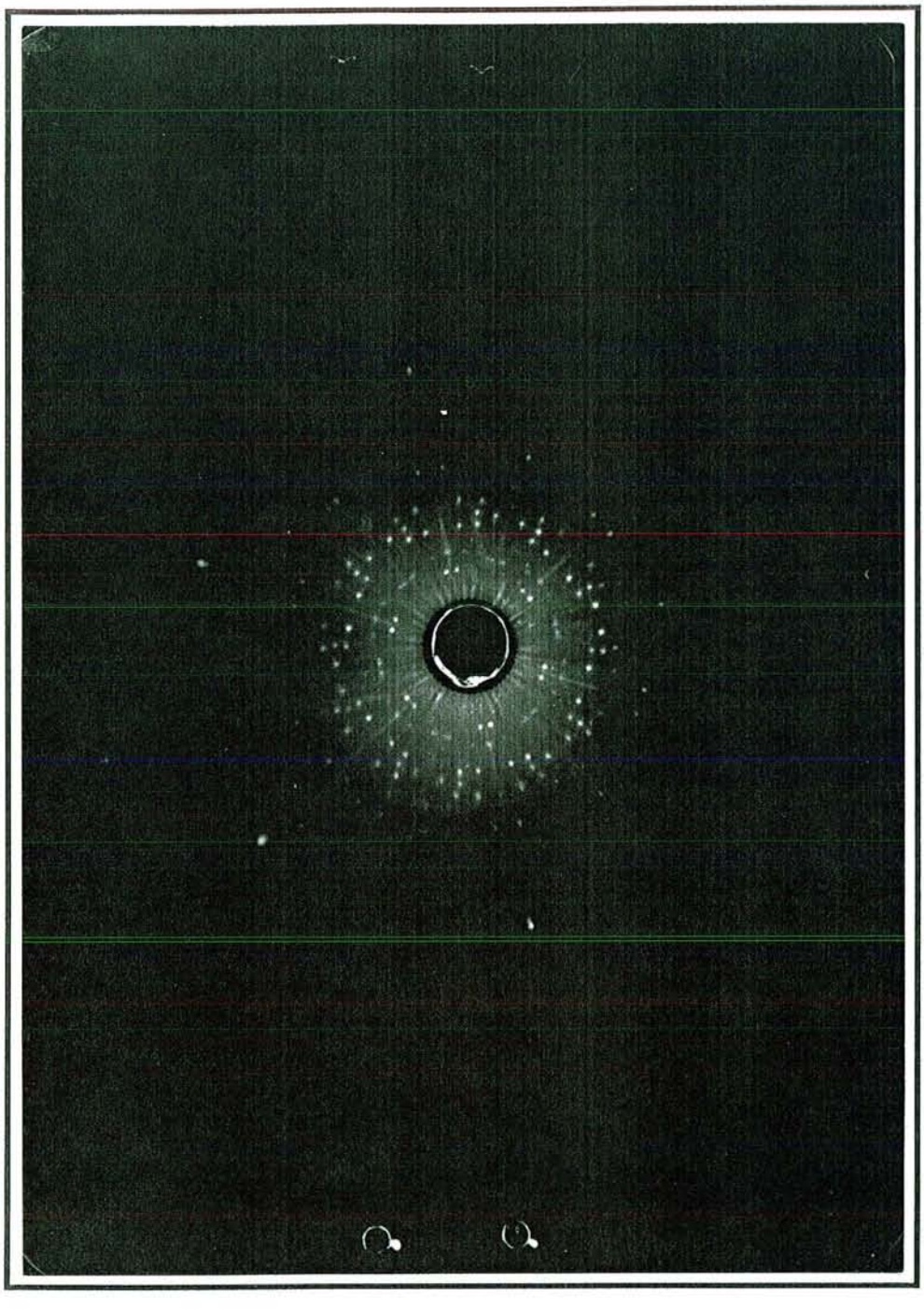


figure 77 : cliché photographique de la strate équatoriale obtenue par la méthode de "Laue monochromatique" avec un composé de stade 1 GUS.

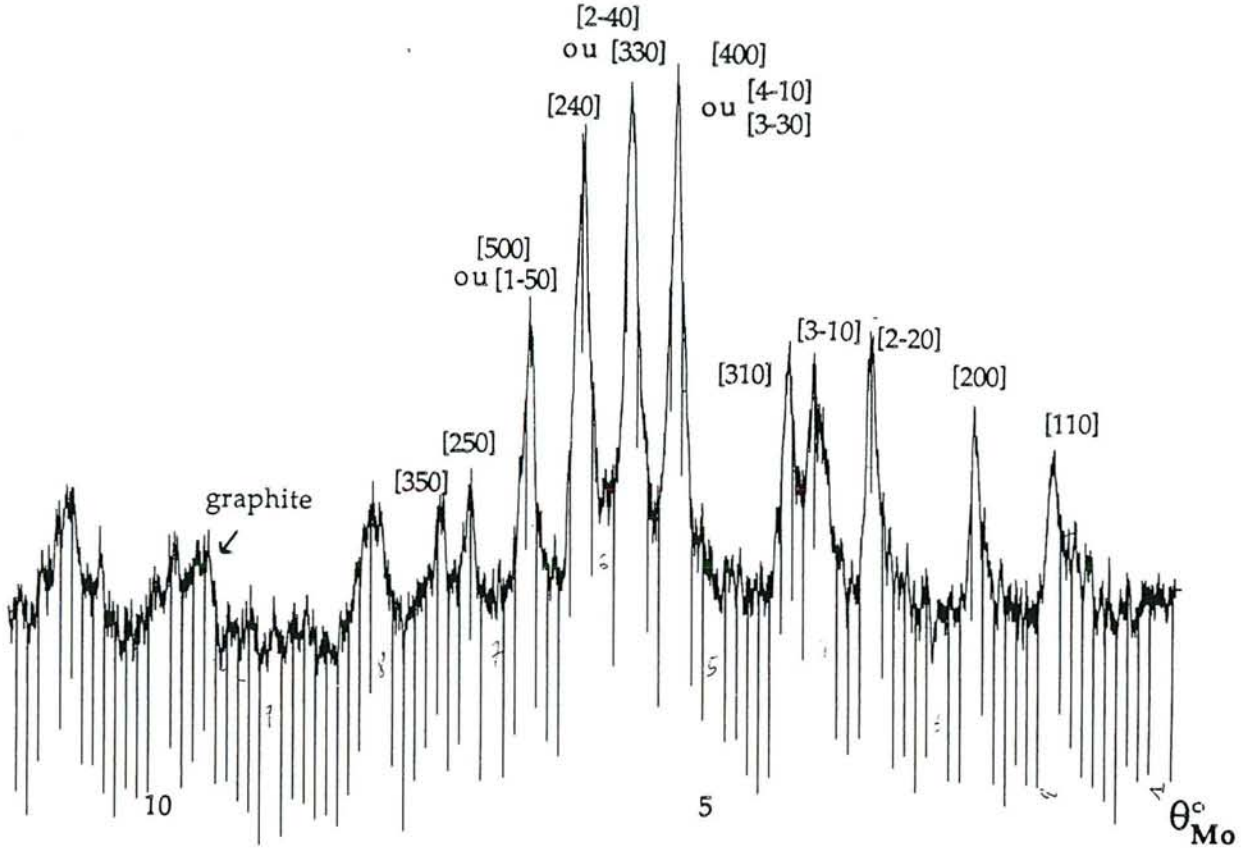


figure 78 : réflexions [hk0] des rayons X d'un composé de stade 1 GUS.

A = 1520 pm
B = 1520 pm
γ = (A,B) = 95°

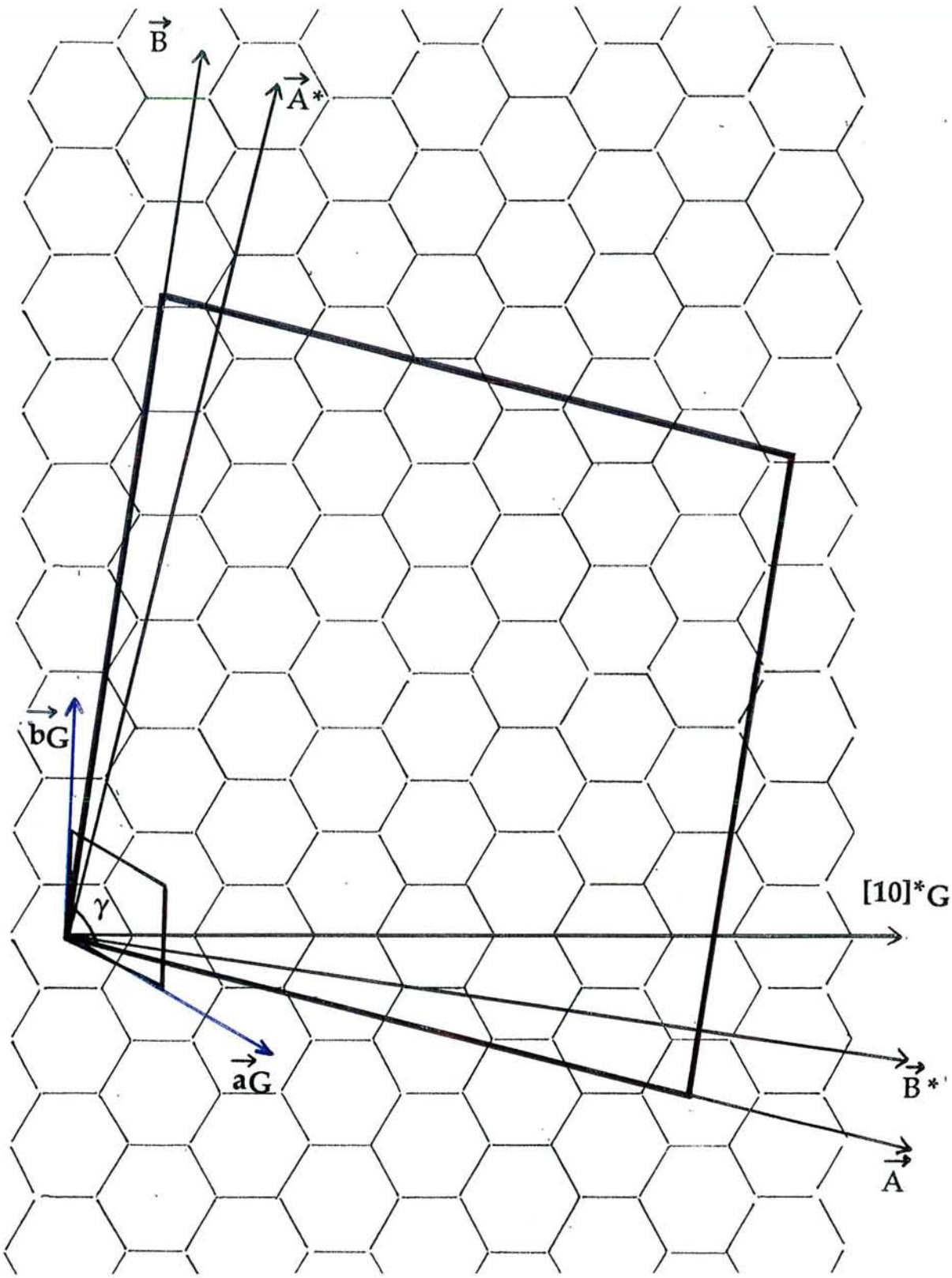


figure 79 : représentation de la strate équatoriale, les paramètres de la maille plane sont **A**=**B**=1520 pm et l'angle γ=95°, l'origine de la maille étant choisie arbitrairement.

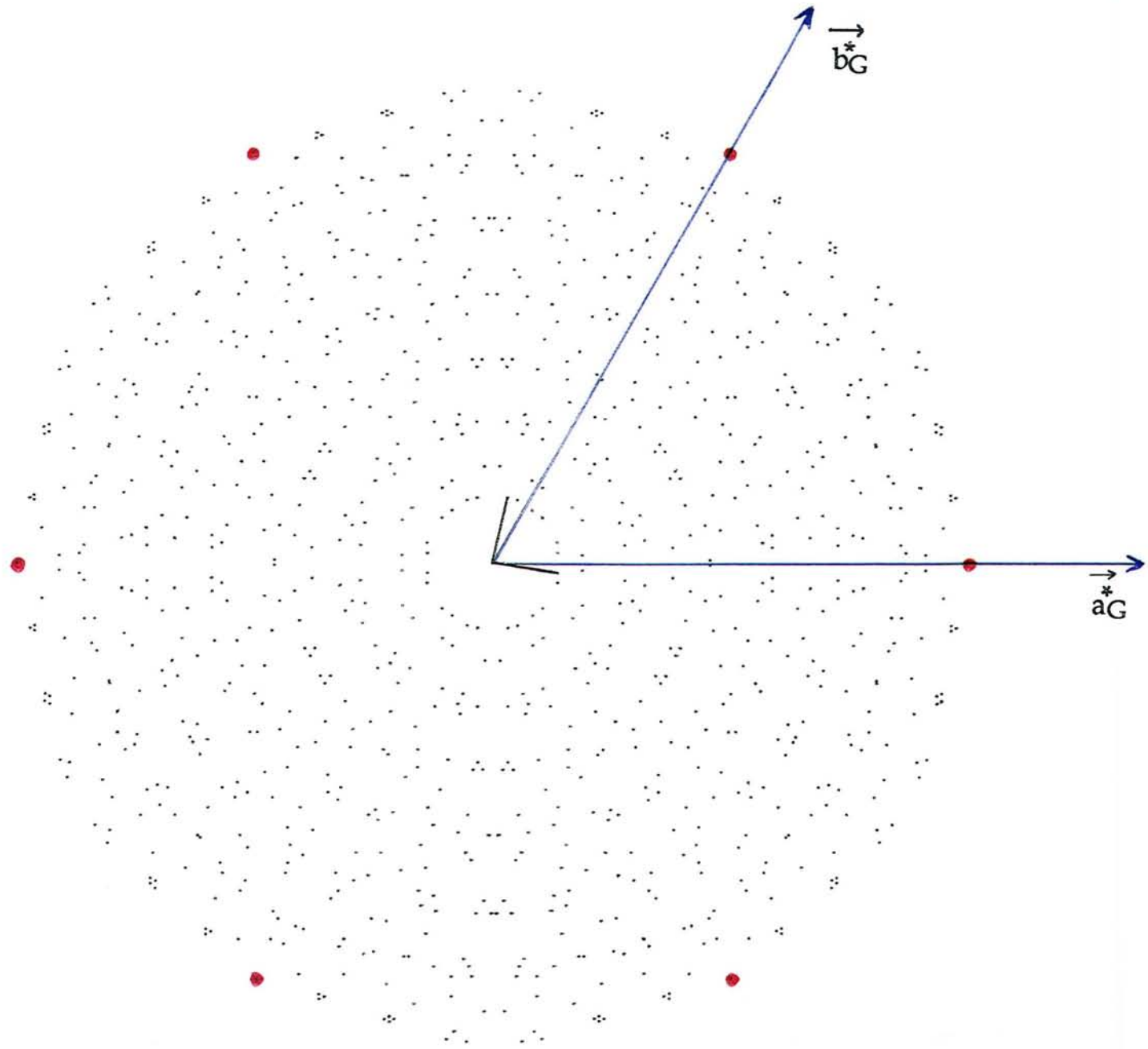


figure 80a : réconstitution du cliché de Laue monochromatique du composé de stade 1 GUS.

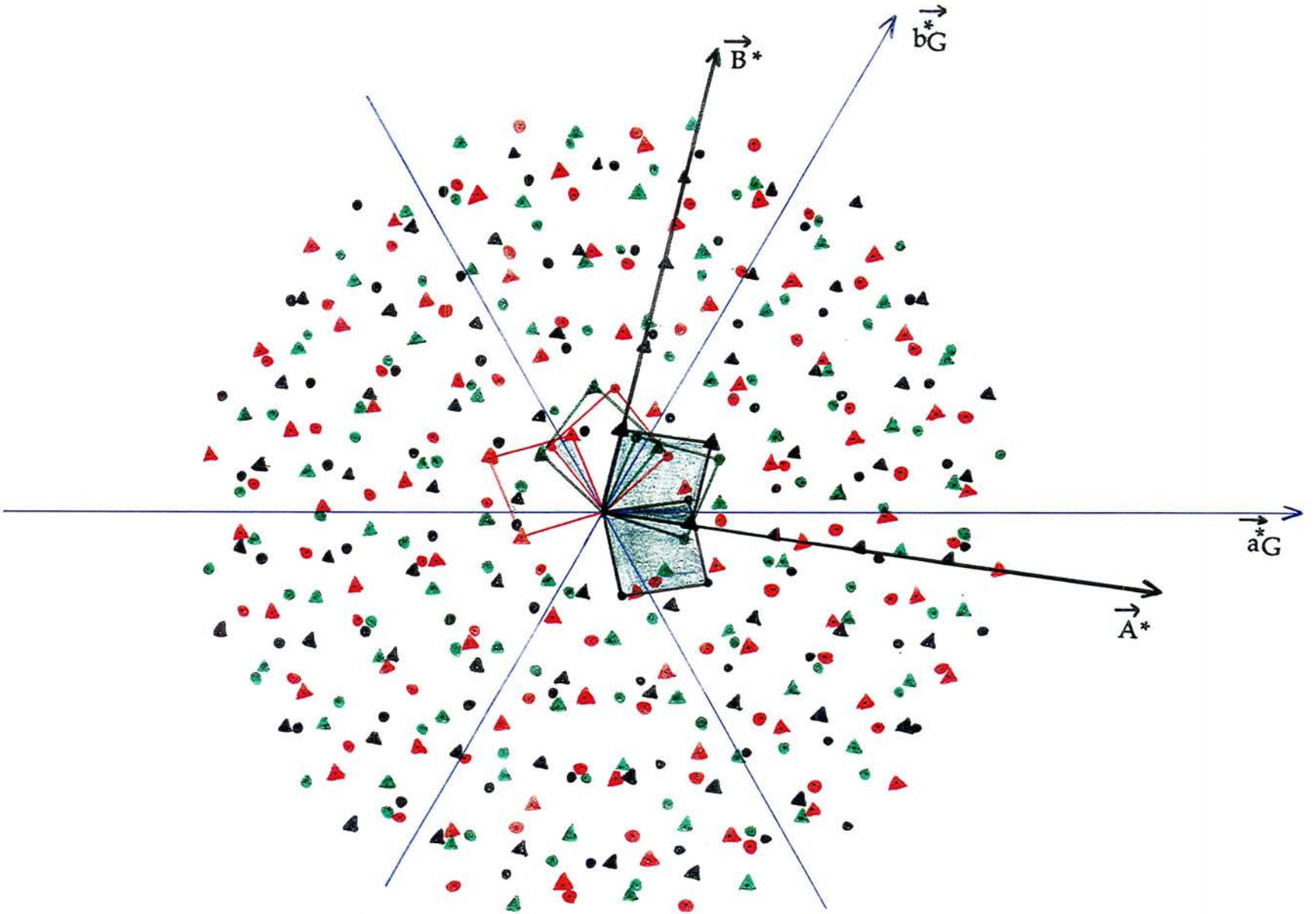


figure 80b : reconstitution du cliché de Laue monochromatique du composé de stade 1 GUS (agrandissement). Les trois couleurs correspondent aux contributions des trois domaines équivalents; chacun d'entre eux est tourné de ± 8° (triangle, cercle) par rapport à l'axe du graphite.

réflexions [hk0] qui aurait pu nous permettre de proposer un arrangement des ions et des molécules à l'intérieur de la maille oblique.

2.3 - Réflexions [hkl]

Cette étude est destinée à établir la période du motif selon l'axe **c** et à vérifier s'il existe un ordre tridimensionnel.

Le cliché photographique obtenu par la méthode du cristal tournant pour un composé de stade 1 est représenté figure 81. L'observation de ce cliché permet de mettre en évidence une organisation selon l'axe **c**. En effet, il est possible d'indexer non seulement les taches de diffraction propres à la strate équatoriale (réflexions [hk0]) mais aussi des taches correspondant pour certaines aux strates 1, 2, 3, 4 et même 5 (figure 82). La position des taches de la strate équatoriale sont en parfait accord avec celles observées par les méthodes de Laue monochromatique ou à l'aide du goniomètre.

La distance entre les différentes strates permet de préciser la périodicité des couches de composés insérés, soit c = 1710 pm, c'est-à-dire 2 fois la distance interplanaire 855 pm.

L'enregistrement de la distribution d'intensité répartie le long des rangées [hkl] a pu être réalisée pour la réflexion [111], seule raie pour laquelle l'intensité n'était pas noyée dans le bruit de fond (figure 83). Plusieurs observations peuvent être faites:

- la présence d'un fond de diffusion important qui a déjà été observé sur les clichés de cristal tournant; ceci est peut-être dû à une fraction résiduelle de sulfate non ordonné invisible en [001].
- l'intensité des réflexions décroît fortement quand l augmente ce qui peut signifier que l'ordre tridimensionnel est à courte distance.
- seules les réflexions pour lesquelles l = 2n+1 sont présentes
- enfin, la valeur du paramètre c = 2Ic = 1710 pm est confirmée.

D'une façon générale, de même que pour l'exploitation des réflexions [hk0], la présence de défauts n'a pas permis une caractérisation structurale plus poussée de ce système.

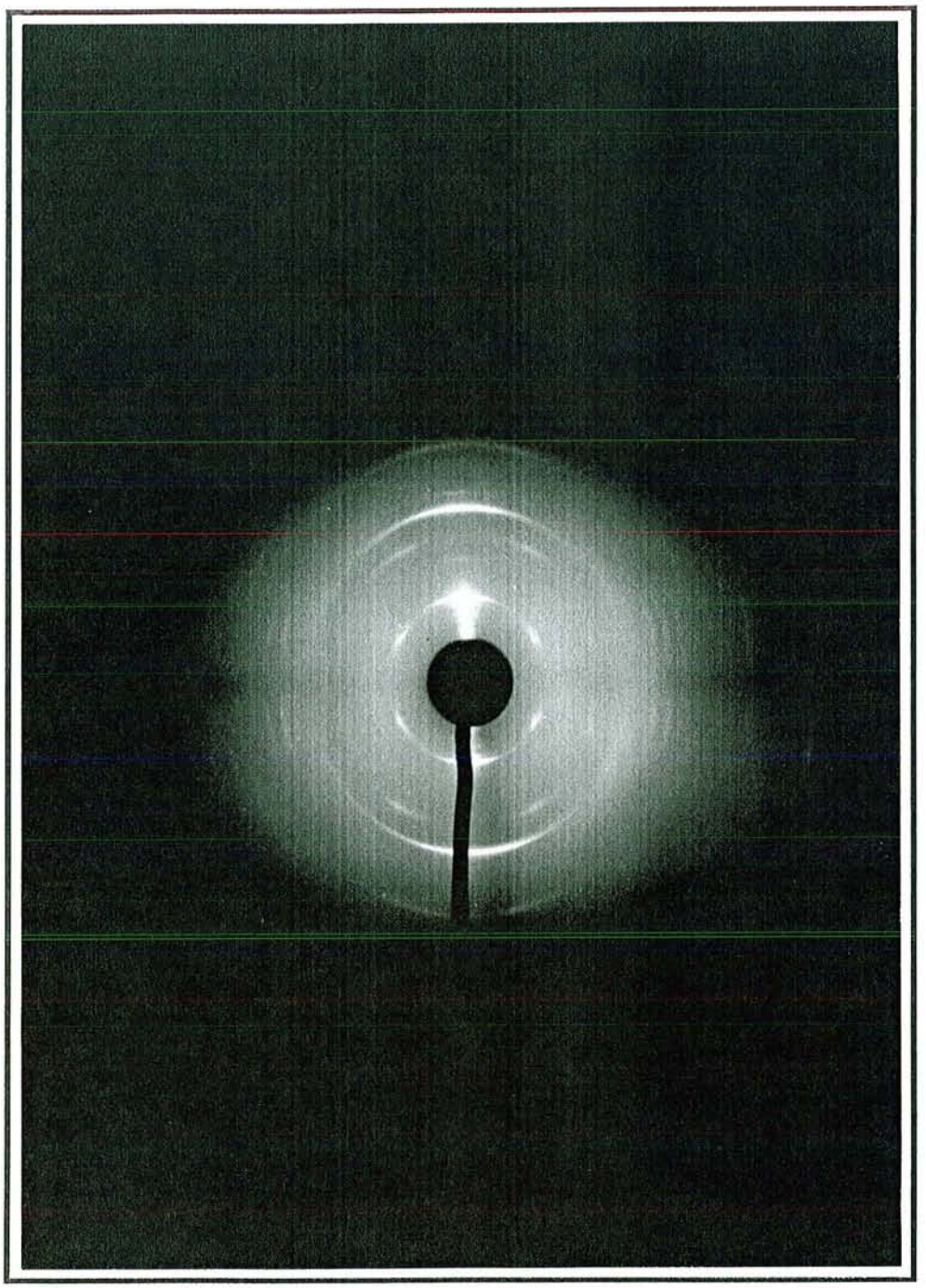


figure 81 : cliché photographique de cristal tournant réalisé sur un composé GUS de stade 1.

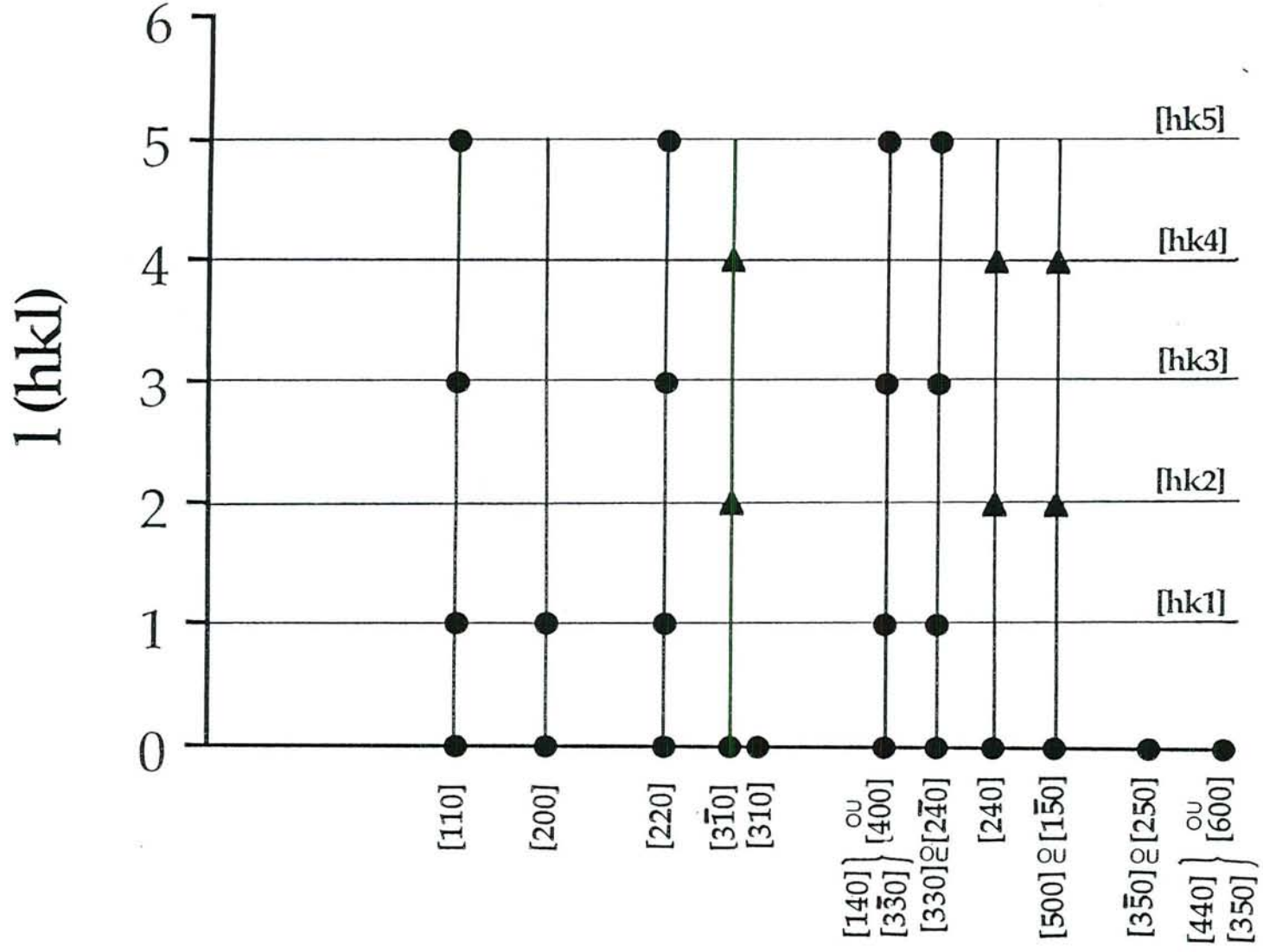


figure 82 : réseau réciproque établi à partir du cliché de cristal tournant. Les points correspondent aux taches de diffraction visibles.

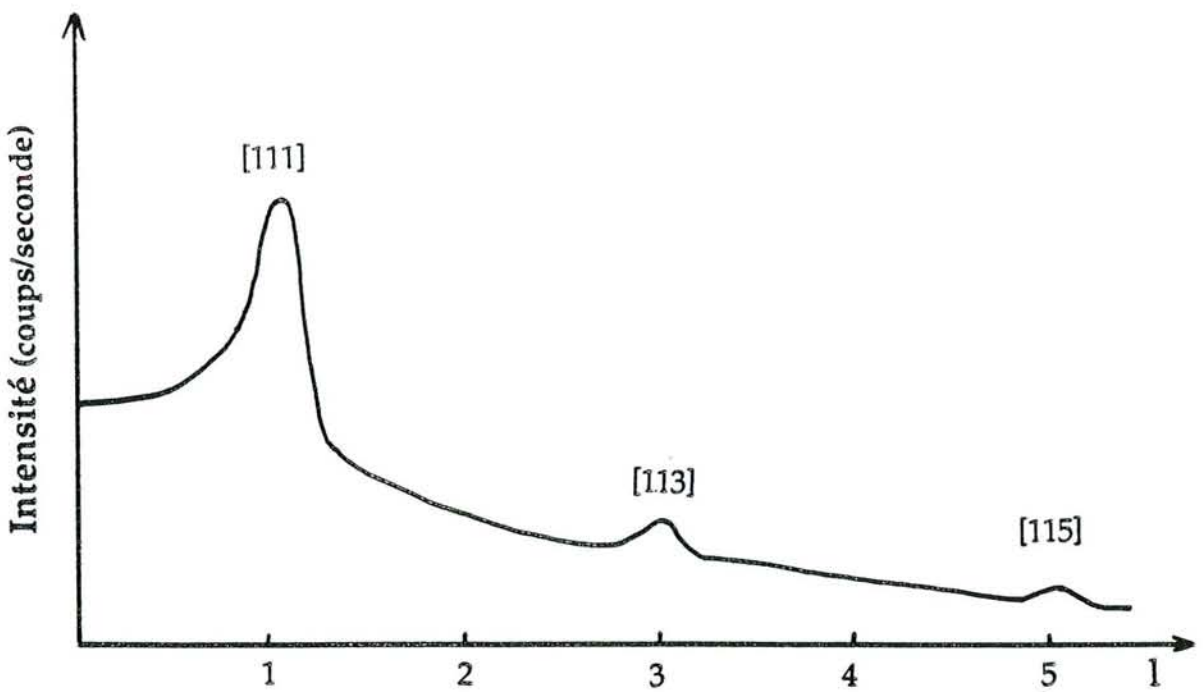


figure 83 : distribution d'intensité le long de la rangée [11l]. En abscisse, on a porté la variable l, calculée pour c=2.Ic soit 2x855=1710 pm.

3 - CONCLUSION

L'étude cristallographique a amélioré sensiblement le modèle établi précédemment par Bouayad pour les composés d'insertion de l'acide sulfurique, quant à la répartition des atomes perpendiculairement aux couches de graphite. Les calculs ont notamment montré que le soufre n'était pas situé parfaitement au milieu des couches de carbone, mais légèrement excentré. Ils ont aussi établi que les atomes d'oxygène étaient préférentiellement disposés sur trois cotes différentes.

L'étude cristallographique, aussi complète que possible, des composés à base d'uranyle, inconnus jusqu'à cette étude, a été réalisée. L'analyse des réflexions [00l] a permis de proposer un modèle de distribution atomique selon l'axe **c** dans lequel l'atome d'uranium est central. Les différents paramètres de la maille plane ont été déduits des réflexions [hk0]. Enfin, l'étude des réflexions [hkl] a démontré l'existence d'un ordre tridimensionnel. En résumé, la fiche d'identité structurale de la phase GUS de stade 1 est la suivante:

- di = 855 pm;
- maille oblique, **A** = **B** =1520 pm et $\Gamma = 95°$;
- ordre tridimensionnel à courte distance **c** = 2 Ic = 1710 pm
- mosaïcité estimée à 8°.

CHAPITRE V

SPECTROSCOPIE DES COMPOSES D'INSERTION

CHAPITRE V

SPECTROSCOPIE DES COMPOSES D'INSERTION

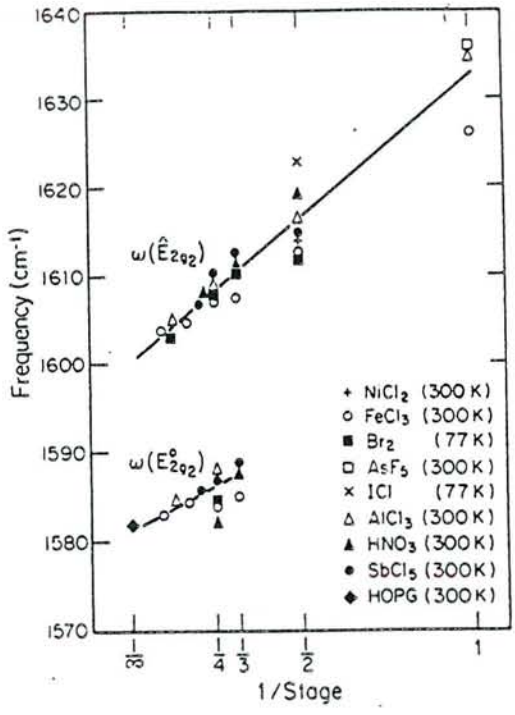
1 - RESULTATS DE LA LITTERATURE

1.1 - Spectroscopie Raman

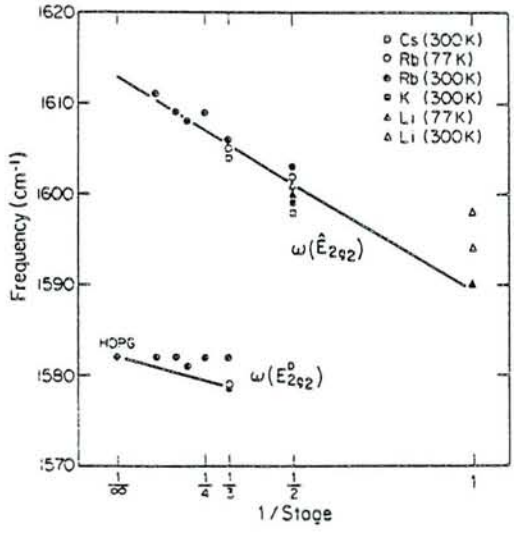
Malgré la diminution de la concentration de carbone dans le volume analysé, les spectres Raman des composés d'insertion correspondent essentiellement aux vibrations des feuillets graphitiques: l'observation du spectre de l'insérat, qui ne bénéficie pas de l'effet de résonance, se révèle difficile (Ohana et al., 1987; Yacoby et Ohana, 1988). En accord avec d'autres observations relevant de la structure électronique, ces spectres montrent que les feuillets graphitiques ne sont pas fortement perturbés par l'intercalat, du moins en l'absence de suroxydation.

Les travaux déjà réalisés par spectrométrie Raman (Dresselhaus, 1977; Solin, 1980 et 1990; Leung et al., 1980a), montrent que les spectres présentent un aspect différent dans le cas où le stade est inférieur ou égal à 2 (une seule raie) et dans le cas où il est supérieur à 2 (deux raies). Les spectres Raman des composés d'insertion de stades s supérieurs à 2 présentent deux types différents de signaux dont les fréquences sont proches de celle de la raie $E_{2g}(2)$ du graphite pur. La composante de plus basse fréquence du doublet est attribuée aux vibrations $E_{2g}(2)$ des atomes de carbone dans les domaines graphitiques qui ne sont pas en contact avec l'insérat; cette raie est notée $E_{2g}(2°)$. Cette identification est fondée d'abord sur la proximité du mode $E_{2g}(2°)$ avec le mode $E_{2g}(2)$ du graphite pur, puis sur la diminution de l'intensité de la raie $E_{2g}(2°)$ quand le stade diminue (c'est-à-dire quand la concentration en insérat augmente) et enfin sur la disparition de la raie $E_{2g}(2°)$ dans les composés de stades 1 et 2 pour lesquels la totalité des feuillets graphitiques est en contact avec une couche d'insérat. Ces résultats suggèrent que toutes les couches de graphite internes ont approximativement le même ensemble de constantes de force dans le plan et ont pratiquement des modes dégénérés; ceci est en accord avec les calculs des relations de dispersion réalisés pour les composés de stade élevé (Leung et al., 1981). Le faible déplacement en fréquence du mode $E_{2g}(2°)$ en fonction du stade laisse penser que l'insérat ne transfère qu'une faible densité de charge s'étendant sur les couches de graphite internes.

La composante de plus haute fréquence du doublet est associée à un mode



a



b

figure 84 : figure récapitulative de l'évolution des fréquences Raman pour les composés accepteurs (a) et les donneurs (b). (Leung et al., 1981)

graphitique de type $E_{2g}(2)$ présent dans les plans graphitiques liés à l'insérat; ce mode est noté $E_{2g}(2^{\wedge})$. L'attribution de cette raie aux vibrations des atomes de carbone dans les couches liées est corroborée par l'absence de cette raie dans le graphite pur, par l'augmentation parallèle de la concentration en insérat et de son intensité, et par l'apparition d'une raie unique $E_{2g}(2^{\wedge})$ pour les composés de stades 1 et 2 où tous les plans graphitiques sont en contact avec une couche d'insérat. La fréquence plus élevée du mode $E_{2g}(2^{\wedge})$ relativement au mode $E_{2g}(2^{\circ})$ est due à la différence de leur constante de force provenant des environnements différents des atomes de carbone dans les couches liées et internes. L'évolution des intensités relatives des modes $E_{2g}(2^{\wedge})$ et $E_{2g}(2^{\circ})$ en fonction de 1/s (où s représente le stade) indique qu'une simple couche de carbone de chaque côté de la couche d'insérat suffit pour écranter fortement les couches internes du graphite vis à vis de l'insérat.

Pour les composés accepteurs d'électrons ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $NiCl_2$, Br_2, AsF_5, SbCl, ICl et HNO_3), l'insertion se traduit par un déplacement vers les hautes fréquences en fonction du stade d'insertion pour chacune des deux raies relatives aux modes $E_{2g}(2^{\wedge})$ et $E_{2g}(2^{\circ})$ respectivement (figure 84a). Les fréquences de ces deux modes augmentent pratiquement de la même façon en fonction de 1/s; l'écart entre ces deux raies est en moyenne de 22 cm^{-1}, la valeur extrapolée lorsque 1/s tend vers zéro est 19 cm^{-1} (Dresselhaus et Dresselhaus, 1981) .

Au contraire, dans le cas des composés donneurs d'électrons, les études antérieures menées notamment sur les alcalins (Solin, 1977 et 1980; Eklund et al., 1980a; Nemanich et al., 1977b, Maeda et al., 1979) ont montré que ces deux modes subissent un déplacement vers les basses fréquences lorsque 1/s augmente comme le montre la figure 84b. Dans ce cas, le déplacement en fréquence du mode $E_{2g}(2^{\circ})$ est moins marqué que pour le mode $E_{2g}(2^{\wedge})$. L'extrapolation à 1/s ==>0 donne un écart de 31cm^{-1} entre les deux modes.

La baisse en fréquence du mode pour les composés donneurs d'électrons est liée à l'expansion du réseau lorsque 1/s augmente (Guérard et al., 1976) et est associée à une diminution de la constante de force. Le raidissement de la liaison qui se traduit par une augmentation de la constante de force pour les accepteurs et leur amollissement pour les composés donneurs a été attribué à une tension du réseau associée à des changements dans les paramètres du réseau en fonction du stade (Underhill et al., 1979). Sur cette base, l'augmentation de fréquence des modes dans le plan du feuillet en fonction de 1/s pour les composés accepteurs suggère une diminution de la distance C-C (Flandrois et al., 1981).

Dans le cas des composés de stade 1, une couche d'insérat est placée de part et d'autre de chaque couche de graphite, contrairement à la situation lorsque $s \geq 2$ où toutes les couches de graphite sont au moins en contact avec un autre feuillet

graphitique. Pour les composés accepteurs, l'interaction insérat-couche de graphite adjacente est faible, et les spectres Raman observés sont qualitativement les mêmes que ceux correspondant à des stades plus élevés: la largeur du pic demeure comparable à celle des stades plus importants et le déplacement vers les hautes fréquences du mode $\nu(E_{2g}(2^{\wedge}))$ en fonction de $1/s$ est en accord avec celui attendu. En revanche, les composés donneurs d'électrons ont un comportement anormal nécessitant des considérations spéciales non développées ici puisque nous n'avons pas affaire à de tels composés. Cette différence a été attribuée par Dresselhaus et Dresselhaus (1979) à un plus grand couplage entre les insérats et les couches de graphite liées dans le cas des donneurs. Ce couplage se manifeste par un plus grand recouvrement des orbitales électroniques s-p des métaux alcalins avec les orbitales π des couches de graphite liées, par un transfert de charge plus important entre les métaux alcalins et les couches de carbone liées, par une augmentation de la conductivité selon l'axe c et enfin par la relativement grande mobilité des électrons dans le plan de l'insérat.

1.2 - Spectroscopie infrarouge

1.2.1 - Généralités

La spectroscopie infrarouge est sensible aux modes de phonons impairs et donc apporte un outil complémentaire à la spectroscopie Raman qui est, elle, sensible aux modes pairs. Cette complémentarité s'applique au graphite pur puisque la symétrie d'inversion de sa structure cristalline permet d'attribuer à chaque mode du réseau, la partie paire ou impaire.

Le processus d'insertion introduit une modification dans la symétrie et c'est pour cette raison que les composés d'insertion ont une symétrie d'inversion seulement approximative (Dresselhaus et Dresselhaus, 1981). La spectroscopie infrarouge excite donc seulement les modes impairs dans le graphite tandis que la spectroscopie Raman n'excite que les modes dérivés des modes graphitiques pairs.

Pour obtenir des informations sur les modes de réseau, la contribution du réseau à la constante diélectrique doit être déterminée à partir de la réflectivité mesurée. De ce fait, l'interprétation des spectres infrarouge de réflectivité du réseau nécessite une analyse de la forme de la raie pour séparer les contributions du mode de réseau $\varepsilon_{(réseau)}$ de la constante diélectrique des autres contributions apparaissant dans l'équation :

$$\varepsilon = \varepsilon \text{ (porteur)} + \varepsilon \text{ (interbande)} + \varepsilon \text{ (réseau)} + \varepsilon \text{ (cœur)}.$$

Dans le cas général, en effet, les propriétés optiques liées à la fréquence d'un solide sont déterminées par les contributions relatives au tenseur complexe diélectrique ε provenant:

- des porteurs libres ε (porteur)
- des transitions électroniques interbandes ε (interbande)
- des excitations de phonons ε (réseau)
- d'autres processus non traités en détail inclus dans ε (cœur): les transitions contribuant au terme ε (cœur) n'interviennent qu'à des fréquences plus hautes que celles mises en jeu dans la gamme spectrale considérée et peuvent ainsi être traitées en terme de quantité moyenne.

Dans le cas du graphite et de ses composés d'insertion, la symétrie hexagonale du feuillet entraîne l'existence de deux composantes indépendantes du tenseur ε_a et ε_c correspondant respectivement au champ électrique optique parallèle et perpendiculaire aux couches planes. En raison des grandeurs très différentes de ces deux composantes, le graphite et ses composés d'insertion possèdent des propriétés optiques très anisotropes.

Dans le cas du graphite pur, ε (porteur), ε (réseau) et ε (interbande) interviennent tous de façon significative dans les fréquences infrarouges. Avec l'insertion, de gros changements apparaissent quant à l'importance relative de chacune de ces contributions. Ceci procure une importante information sur les effets des porteurs libres et sur les niveaux d'énergie électronique du graphite et de l'insérat pour chaque composé d'insertion. Bien que la structure électronique des composés d'insertion soit proche de la structure du graphite hôte et de celle de l'intercalat, un nombre important de différences a été trouvé dans les propriétés optiques. Ces différences sont classées dans plusieurs catégories; celles dues aux porteurs libres, celles relatives aux autres structures optiques et celle de l'anisotropie optique où les comportements pour les polarisations ε // **c** et ε perpendiculaire à **c** sont contrastés.

Pour le graphite pur, le tenseur diélectrique ε est dominé par le terme ε(interbande) dans les régions infrarouge et visible du spectre puisque les bandes de valence et de conduction du graphite sont essentiellement dégénérées sur les bords de la zone de Brillouin.

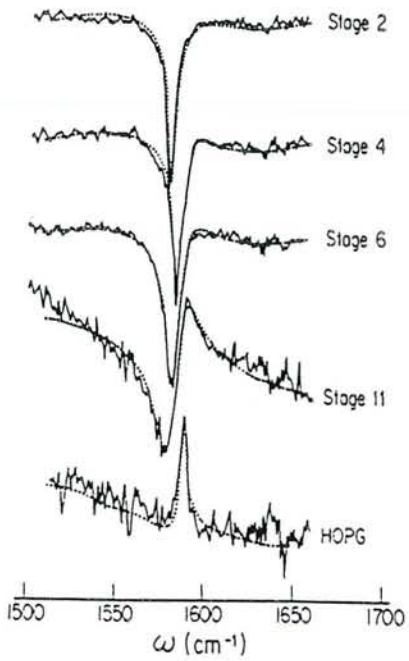


figure 85 : spectres infrarouge des composés $FeCl_3$ (accepteurs d'électrons) enregistrés par Underhill et al. (1979).

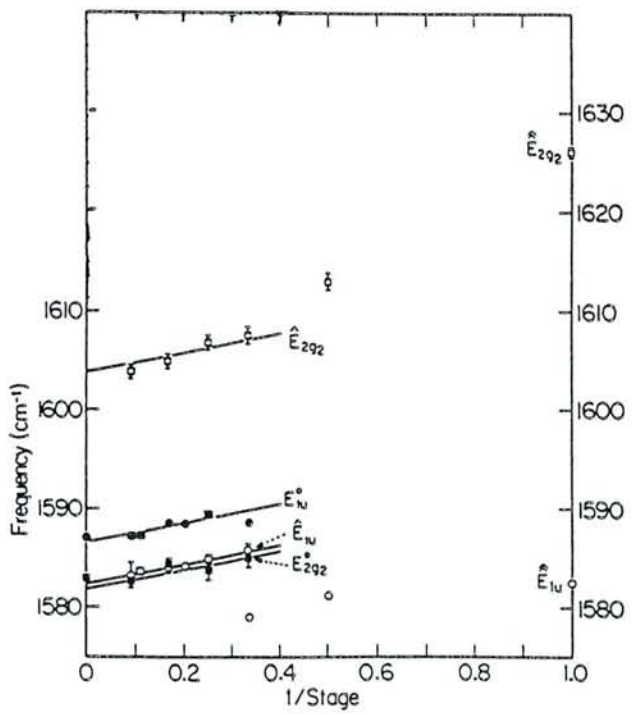


figure 86 : représentation du déplacement en nombre d'onde en fonction de l'insertion pour les composés $FeCl_3$ pour les raies $E_{1\hat{u}}$ et $E_{1u}°$ (Leung et al, 1981).

1.2.2 - Effets des donneurs et des accepteurs d'électrons.

L'insertion de donneurs ou d'accepteurs d'électrons provoque une forte augmentation de ε (porteur) et une grande diminution de ε(interbande) à basses fréquences de sorte que la transmission optique montre une fenêtre de transmission marquée associée de façon prédominante avec les effets de porteurs libres. La forte augmentation de ε (porteur) provient de la forte augmentation de la densité de porteurs et est cohérente avec les mesures de conductivité électrique. Simultanément, ε (interbande) à basse fréquence devient beaucoup plus faible dans les composés d'insertion car le niveau de Fermi est généralement élevé pour les donneurs et abaissé pour les accepteurs, de telle sorte que les grosses transitions interbandes sur les bandes de graphite presque dégénérées sont supprimées.

Les spectres enregistrés par Underhill (1979) pour $FeCl_3$, accepteur d'électrons sont représentés sur la figure 85. L'oscillateur de plus haute énergie pour les stades 3 et plus est attribué à la vibration $E_{1u}{}^{o}$ alors que le mode de plus basse fréquence, $E_{1\hat{u}}$, est associé aux paires de couches de carbone contenant au moins une couche liée. La paire d'oscillateurs pour les composés de stade 2 est associé avec des couches entièrement liées. L'extrapolation du mode $E_{1u}{}^{o}$ lorsque la concentration en insérat diminue ($1/s \Longrightarrow 0$, stade $\Longrightarrow \infty$) conduit au mode E_{1u} du graphite pur; ce mode est également non détecté dans les composés de stade 2.

Les études antérieures réalisées sur $FeCl_3$ en particulier et sur les composés accepteurs d'électrons en général, ont montré que tous avaient sensiblement le même comportement vis à vis de l'insertion, à savoir un déplacement des modes $E_{1u}{}^{o}$ et $E_{1\hat{u}}$ vers les hautes fréquences (cas de $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_5$, Br_2, IBr: Leung et al., 1981; Gualberto et al., 1980) (figure 86).

Les analyses réalisées sur la forme des raies d'où sont séparées les contributions provenant des termes d'électrons et de phonons dans la constante diélectrique (Solin, 1980) montrent un plus faible écart entre les fréquences des modes relatifs aux couches liées et internes par rapport aux modes correspondant en Raman.

Mais la principale caractéristique de ces spectres infrarouge provient de la forme elle-même des raies. En effet, alors que le mode E_{1u} du graphite pur apparait sous forme d'un maximum de réflectivité, les spectres correspondant de composés d'insertion de stades assez riches apparaissent avec un minimum de réflectivité. Pour les composés plus pauvres, le spectre infrarouge ressemble à un mélange des deux spectres précédemment décrits avec un maximum et un minimum de réflectivité. Ce changement d'aspect des spectres est attribué à la fois à l'augmentation de la

contribution des porteurs libres à $\varepsilon(\omega)$ et à l'augmentation de la réflectivité du fond.

Dans le cas de donneurs d'électrons, l'aspect des spectres est similaire à celui observé pour les accepteurs en ce qui concerne la réflectivité; l'évolution des deux raies $E1u^{\circ}$ est $E1\hat{u}$ se fait dans le sens opposé à celui observé avec les accepteurs, $E1u^{\circ}$ étant toujours à plus haute fréquence. Cependant, dans ces composés donneurs, aucune observation de stade 2 n'a pu être effectuée avec succès. L'absence de réponse du réseau en infrarouge est problématique puisque ce mode est actif en infrarouge pour des stades 2 accepteurs. Leung et al. (1980b) attribuent la perte de réponse infrarouge pour les stades 2 donneurs à un écrantage du moment dipolaire par une charge de haute densité et fortement mobile dans les couches liées. Cette interprétation n'a pas été vérifiée de façon quantitative et doit rester ouverte à la discussion. De plus, pour les donneurs d'électrons, l'écart de fréquence entre les modes $E1u^{\circ}$ et $E1\hat{u}$ est beaucoup plus grand que pour les accepteurs; cet écart indique une plus importante densité de charge dans les couches de graphite liées dans le cas de donneurs, résultant en une interaction accrue entre les couches de graphite liées et les couches d'insérat, et par conséquent en un plus grand déplacement vers les basses fréquences du mode $E1\hat{u}$.

1.3 - Problème posé par les interprétations précédentes

L'attribution des deux raies Raman notées $E2g(2^{\wedge})$ et $E2g(2^{\circ})$ respectivement aux feuillets graphitiques qui sont ou non contact avec l'insérat suppose des vibrations indépendantes de ces feuillets. En opposition, les spectres infrarouges des composés d'insertion suggèrent un couplage interfoliaire analogue à celui qui est observé dans le graphite pur, où le couplage se traduit par des fréquences un peu différentes (1581 et 1588 cm^{-1}) pour les spectres Raman et infrarouge des déformations planes des feuillets. Pour discuter ce problème, nous allons successivement analyser en détail la structure et la dynamique des feuillets graphitiques dans les composés d'insertion.

2 - ANALYSE DES MODES VIBRATIONNELS

La structure des composés d'insertion impose d'abord des conventions de langage pour éviter d'introduire des idées fausses à travers l'attribution des spectres. Dans le cadre du modèle des feuillets plissés (figure 3), nécessaire pour expliquer la

diminution continue du stade au cours de l'insertion, on ne doit pas imaginer, pour les stades supérieurs à 2, que certains feuillets sont complètement en contact avec l'insérat, tandis que les autres ne le seraient pas du tout. En opposition, tous les feuillets comportent des domaines en contact avec l'insérat, en tous cas pour les stades inférieurs à une certaine valeur qui a été estimée à 5-8 au cours de l'étude de résistivité concernant l'étude de l'acide sulfurique. Tous les feuillets sont donc équivalents, mais l'insertion se répercute de deux façons différentes dans les domaines en contact avec l'accepteur, où sont localisés les trous positifs en l'absence de perturbation, et dans le reste du feuillet, situé entre d'autres feuillets graphitiques.

Pour les composés d'insertion de stade s>2, nous analysons la dynamique des couches de carbone séparément dans chaque domaine cristallin compatible avec le modèle des feuillets plissés. Dans un tel domaine, on observe, suivant l'axe [001], l'empilement successif d'une couche d'insérat et d'une couche de s feuillets graphitiques. Parmi ces derniers, nous appelons "externes" ceux qui sont en contact avec l'insérat et "internes" les autres. Ces caractéristiques ne s'appliquent évidemment plus à la totalité de chaque feuillet, puisqu'elles changent dans certains autres domaines du composé. Pour simplifier l'analyse dynamique, nous admettons en général que la taille des domaines cristallins considérés est beaucoup plus grande que la longueur d'onde des photons utilisés pour obtenir les spectres. La non-validité de cette hypothèse aurait des conséquences spectrales particulières.

Après ces précisions de langage, nous allons montrer que les spectres infrarouges des composés d'insertion semblent incompatibles avec l'attribution soit aux feuillets "externes", soit aux feuillets "internes" des deux raies Raman observées de 1580 à 1615 cm^{-1}, pour s>2. Malgré la forme complexe des spectres infrarouges obtenus en réflexion spéculaire, ces spectres ont été interprétés par au moins un mode actif en infrarouge pour tous les composés excepté ceux du stade 1. Cette interprétation revient à admettre un couplage entre les feuillets graphitiques: nous vérifierons en effet plus bas, que les vibrations planes d'un feuillet graphitique isolé, supposé parfaitement plan et infini, sont inactives en infrarouge. Si l'on considère des feuillets parfaits, le mode de fréquence voisine de 1585 cm^{-1} actif en infrarouge, doit impliquer les vibrations simultanées de plusieurs feuillets avec des phases appropriées. En supposant d'abord que le couplage interfoliaire est limité aux feuillets d'une couche de carbone et ne s'étend pas au-delà des couches d'insérat adjacentes, on peut étudier systématiquement les spectres infrarouge et Raman prévisibles en fonction du stade d'insertion.

$\mathcal{D}_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2'$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2;\ z^2$
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	$(T_x,\ T_y)$	$(x^2-y^2,\ xy)$
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	T_z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	$(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

$\mathcal{D}_{6h}$	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2;\ z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	$(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		$(x^2-y^2,\ xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	T_z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	$(T_x,\ T_y)$	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

figure 87 : tables des caractères des groupes D_{3h} et D_{6h}.

2.1 - Stade 1

Chaque feuillet, mécaniquement découplé des autres par les couches d'insérat adjacentes, peut être considéré comme un cristal dipériodique à 3 dimensions, D_{6h}^1, dont la maille primitive renferme deux atomes de carbone en sites D_{3h}. Le groupe facteur d'un feuillet est D_{6h}. Les degrés de liberté des atomes dans leur site ont les symétries A"2 et E' des composantes de la translation dans l'environnement D_{3h}. Les corrélations entre les représentations irréductibles du groupe de site D_{3h} et du groupe facteur D_{6h} sont:

D_{3h}	D_{6h}
	A_{2u} (Tz)
	/
2 A"2 (Tz)	
	\
	B_{1g} (Tz)
	E_{1u} (Tx, Ty)
	/
2 E' (Tx, Ty)	
	\
	E_{2g} (Tx, Ty)

Les modes optiques d'un feuillet isolé seraient ensuite obtenus en retranchant les modes acoustiques A_{2u}(Tz) et E_{1u}(Tx,Ty) qui correspondraient aux translations d'ensemble du feuillet à vecteur d'onde nul. Ainsi, pour un feuillet isolé:

$$\Gamma_{optique} = B_{1g} + E_{2g}.$$

La table des caractères du groupe D_{6h} (figure 87) montre que le mode E_{2g} est actif en diffusion Raman et inactif en infrarouge, alors que le mode B_{1g} est inactif dans les deux cas. Dans un composé de stade 1, on attend donc que les modes optiques A_{2u} et E_{1u} du graphite disparaissent du spectre infrarouge. La déformation plane des hexagones n'est plus observée qu'à travers le mode E_{2g} en spectroscopie Raman. On remarquera, toutefois, que les couches d'insérat adjacentes au feuillet de carbone ne doivent pas être négligées pour définir les modes acoustiques d'un composé de stade 1.

2.2 - Stade 2

Il est probable que les deux feuillets de chaque couche de carbone se trouvent dans la même position relative (AB) que dans le graphite pur. Le couplage des déformations dans le plan des deux feuillets permet alors d'observer deux fréquences différentes pour ces modes, l'une dans le spectre infrarouge, l'autre dans le spectre Raman. La moyenne de ces deux fréquences caractérise chaque feuillet graphitique d'un composé de stade 2.

2.3 - Stade 3

Deux raies Raman sont systématiquement observées pour la déformation plane des feuillets. Bien que l'analyse du spectre infrarouge soit complexe, il est établi que la fréquence de l'une des raies Raman est nettement distincte de celle de l'absorption infrarouge (Underhill, 1979). Cette dernière exclut les vibrations indépendantes des trois feuillets, en vertu de la discussion faite ci-dessus à propos du stade 1. Les deux fréquences Raman ne caractérisent donc pas séparément les deux types de feuillets, externes ou internes. La répartition des fréquences infrarouge et Raman n'est pas en accord avec la séquence ABA pour les trois feuillets. En revanche, la séquence ABC, qui présente un centre d'inversion dans le plan B médian, est compatible avec deux fréquences Raman et une troisième fréquence différente observable en infrarouge. Cette dernière fréquence correspond à des déformations des feuillets externes, antisymétriques par rapport aux centres d'inversion du plan médian. Les modes actifs en Raman impliquent des déformations symétriques dans ces feuillets, plus ou moins mélangés à la vibration du feuillet B interne.

2.4 - Stade 4 et stades supérieurs

L'empilement des quatre feuillets suivant la séquence ABAB conduirait à deux groupes de deux fréquences de déformations planes différentes, actives soit en diffusion Raman, soit en absorption infrarouge. Le problème qui se pose est de connaître les contributions relatives des deux feuillets externes et des deux feuillets internes dans chacun des quatre modes. Compte tenu de la très grande similitude entre tous ces feuillets et entre leurs fréquences propres, il paraît difficile d'imaginer des modes localisés soit dans les deux feuillets externes, soit dans les deux feuillets

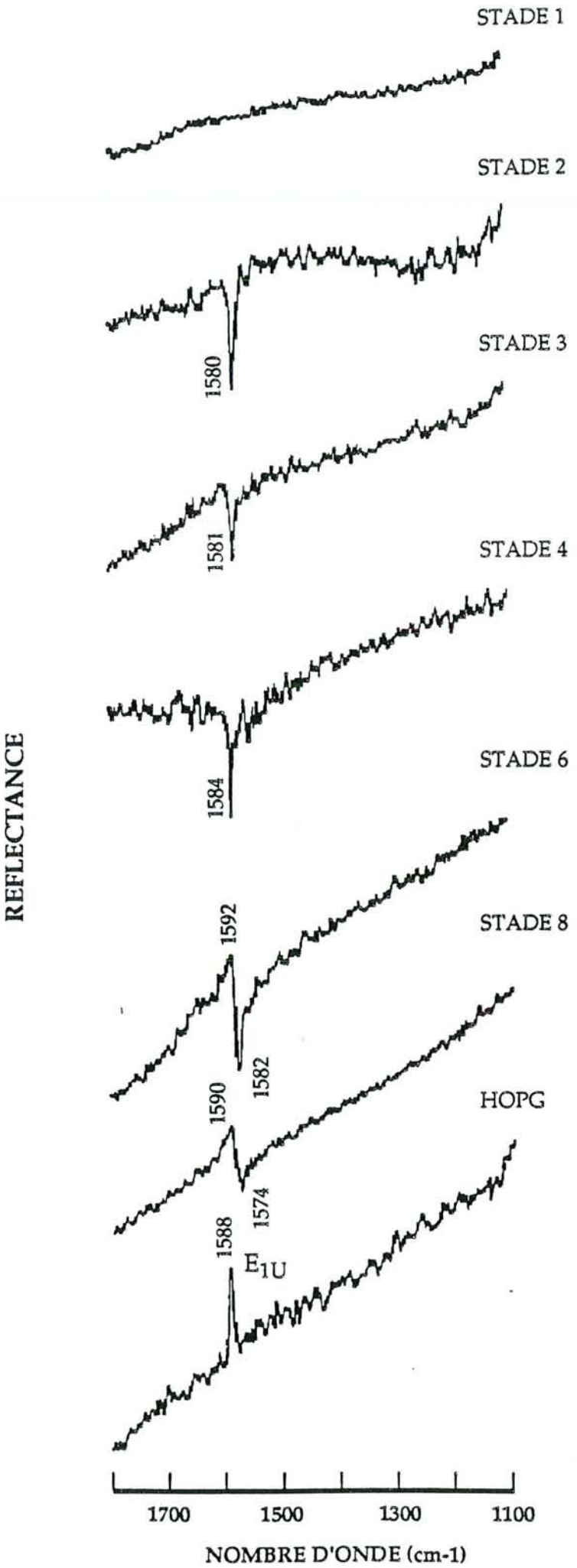


figure 88 : spectres infrarouge du graphite (HOPG) et de composés GUS.

internes. On peut d'ailleurs remarquer que, pour les stades supérieurs à 3, l'écart entre les feuillets externes est plus grand que la distance de part et d'autre de la couche d'insérat. Il est donc probable que les fréquences observées ne caractérisent pas les deux groupes de feuillets (externes ou internes) séparément. La conclusion peut être étendue aux composés de stades supérieurs à 4: c'est seulement en l'absence de spectre infrarouge que l'on serait autorisé à envisager des vibrations indépendantes de chaque feuillet.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1 - Spectres infrarouges

Les spectres de réflectance infrarouge des composés GUS mettent en évidence un mode actif pour tous les stades excepté pour les composés de stade 1 (figure 88). En effet, comme nous l'avions pressenti lors du dénombrement, il s'est avéré impossible d'observer une vibration active en infrarouge relative au stade 1 en raison de la nouvelle symétrie du feuillet. Pour les composés d'insertion de stade ≥ 3, les spectres obtenus présentent un profil sigmoïde. Par comparaison aux résultats de la littérature, deux raies devraient être observées; l'analyse du spectre de réflectance infrarouge nécessite, en effet, une opération mathématique appelée transformation de Kramers-Kronig dont nous ne disposions pas; de plus, le très faible rapport signal /bruit des spectres obtenus gêne l'éventuelle mise en évidence d'un doublet. Quoi qu'il en soit, comme cela a été discuté précédemment, l'observation d'au moins un mode actif en infrarouge pour les composés de stade supérieur à 2 suggère, en termes de symétrie, des vibrations simultanées de plusieurs feuillets pour chaque mode d'une couche de carbone. Pour le stade 2, l'écart entre les modes actifs en Raman et en infrarouge pour les deux feuillets de la couche est même de 40 cm^{-1}, plus grand que celui observé dans le graphite pur (7 cm^{-1}). On note, en outre, que la nature des interactions entre feuillets externes est différente de celle traduite par les spectres du graphite pur puisque la position relative des raies est inversée. Pour l'étude dynamique des composés d'insertion, il peut donc être nécessaire d'utiliser des interactions différentes pour des couples de feuillets de type externe/externe (stade 2), externe/interne, interne/interne (stade ≥ 4).

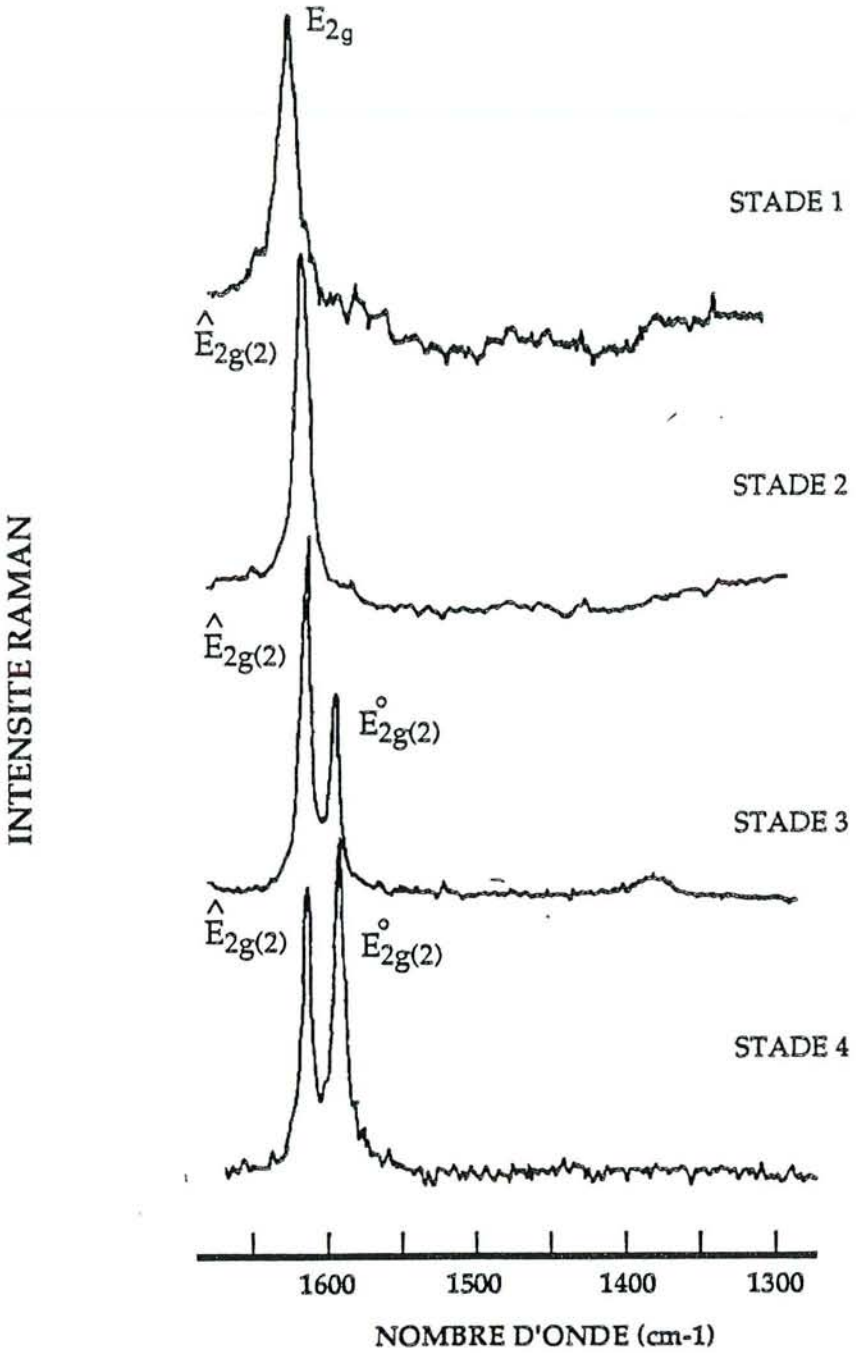


figure 89 : spectres Raman de composés sulfate de stade 1 à 4; les raies de plus haute fréquence sont notées $E_{2g(2\hat{})}$ alors que celles de plus basse fréquence sont notées $E_{2g(2^{\circ})}$.

3.2 - Spectres Raman

Les spectres Raman des composés sulfatés et des composés GUS sont représentés sur les figures 89 et 90. Pour faciliter les comparaisons avec les spectres enregistrés par d'autres auteurs et pour d'autres composés accepteurs d'électrons, les notations $E_{2g}(2^{\wedge})$ et $E_{2g}(2^{\circ})$, se rapportant respectivement aux raies de plus haute et plus basse fréquence, sont maintenues.

Les spectres Raman des composés synthétisés à partir d'une solution d'acide sulfurique et d'UO_3 sont similaires à ceux obtenus avec l'acide seul (figure 91). Chacun de ces deux types de composés d'insertion (sulfate et GUS), présente un déplacement en nombre d'onde linéaire en fonction de l'inverse du stade d'insertion. Ce déplacement est quasiment identique dans les deux cas, les équations permettant d'établir le stade à partir du déplacement spectral sont alors:

$$\nu\,(E_{2g}(2^{\circ})) = 1580 + 32/s$$

$$\nu\,(E_{2g}(2^{\wedge})) = 1600 + 32/s$$

3.3 - Etude du rapport des aires $I\,(E_{2g}(2^{\circ}))/I(E_{2g}(2^{\wedge}))$

Le rapport R des intensités, $[I\,(E_{2g}(2^{\circ}))/I\,(E_{2g}(2^{\wedge}))]$, varie linéairement lorsqu'il est tracé en fonction du stade s (figure 92). Les aires des raies ayant été estimées à l'aide d'un planimètre, les erreurs de mesure peuvent être toutefois importantes en raison du recouvrement important des deux raies. La droite obtenue coupe l'axe des abscisses portant le stade pour s=2.

Solin (1977, 1980) a observé une évolution semblable dans le cas des métaux alcalins, donneurs d'électrons. Il a supposé que les intensités relatives des composantes $E_{2g}(2^{\circ})$ et $E_{2g}(2^{\wedge})$ sont liées aux sections efficaces de diffusion σ_0 et σ_1 se rapportant respectivement à une couche de graphite interne et liée. D'après lui, les aires dépendent fortement de la concentration en insérat. L'augmentation de la concentration en insérat entraîne, en effet, une diminution de l'intensité de la composante de plus basse fréquence et une augmentation de l'intensité de la composante de plus haute fréquence. σ_0 et σ_1 dépendent de la polarisation électrique induite dans les couches; ces polarisations dépendent de l'échange de charge avec l'insérat et de la fréquence de l'excitatrice. De plus, le rapport σ_0/σ_1 est supposé indépendant du stade; ceci revient à supposer que le transfert de charge à partir de la couche de carbone est indépendant du stade dans un composé accepteur (idem pour un composé donneur). Le rapport σ_0/σ_1 indique donc le taux d'échange de charge et de délocalisation selon l'axe **c** et doit demeurer constant lorsque le stade évolue. Le

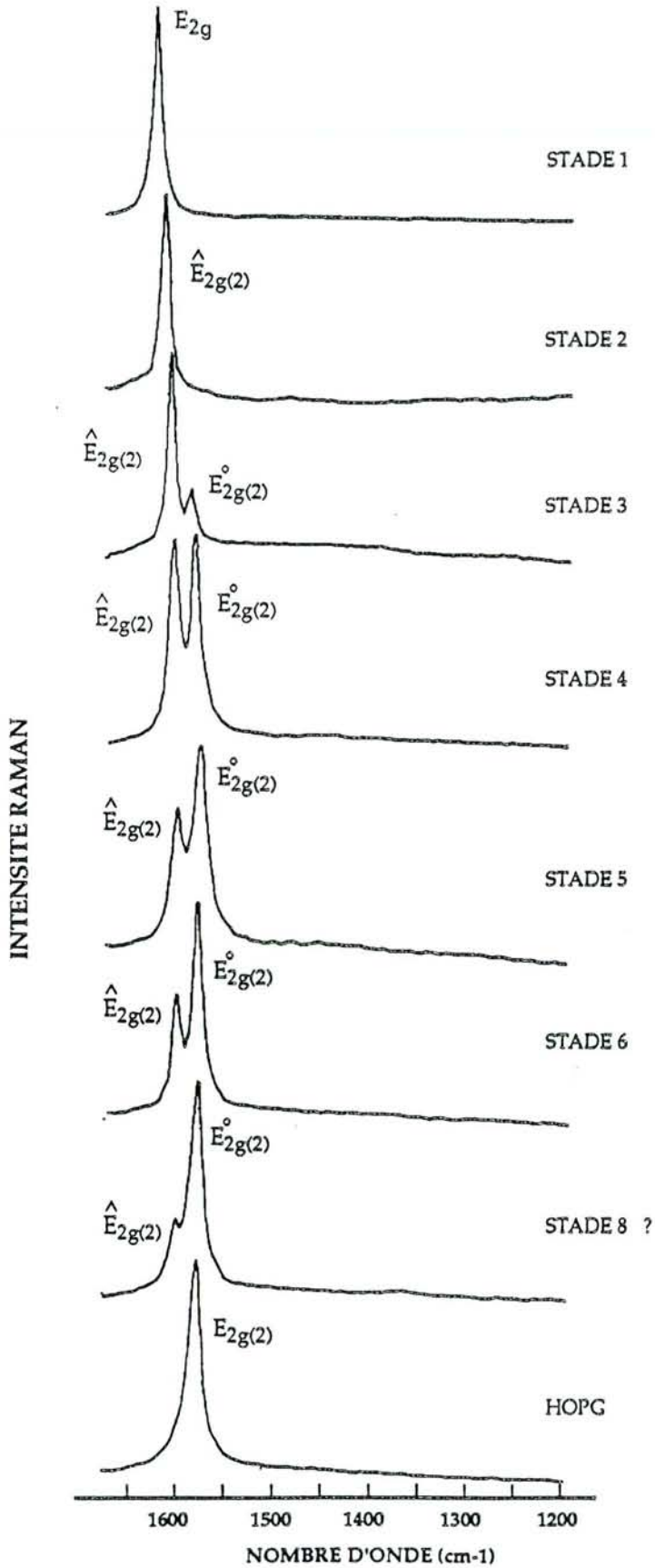


figure 90 : évolution, en fonction de l'insertion, des spectres Raman de composés GUS

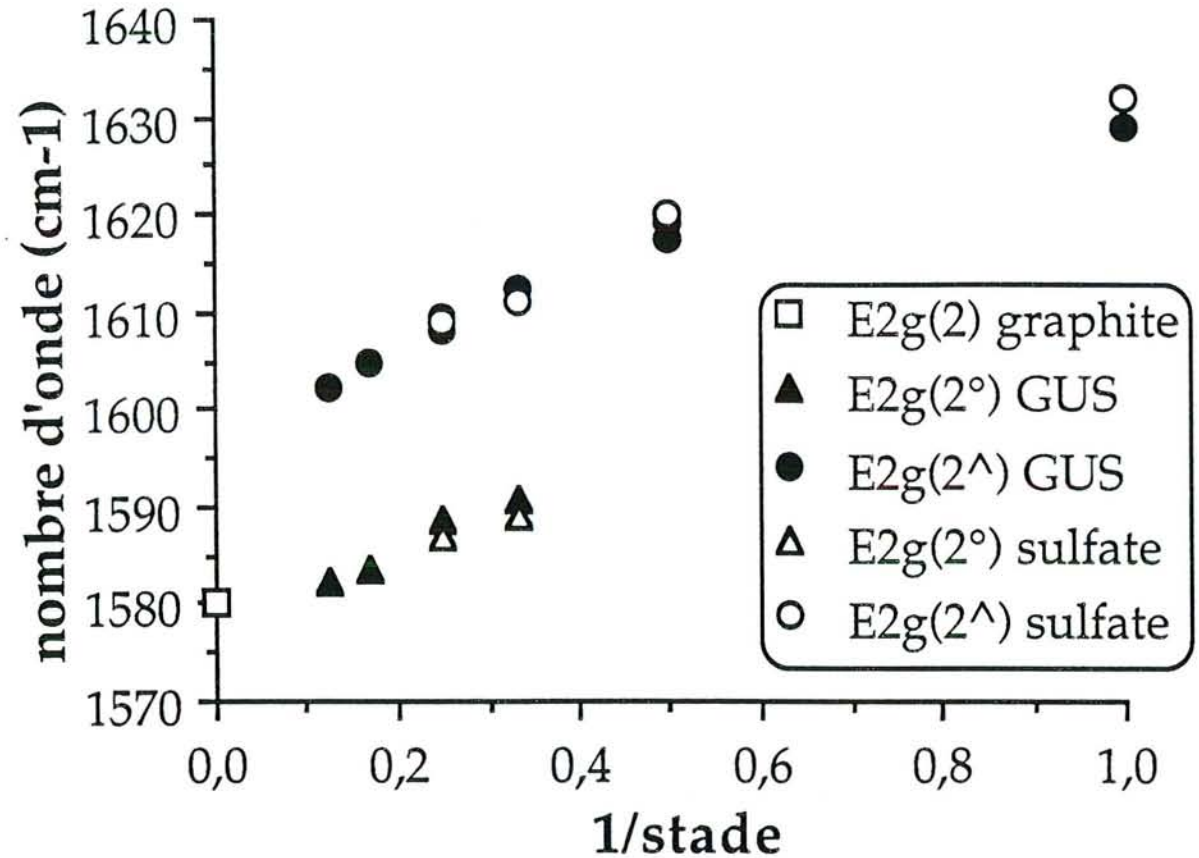


figure 91 : représentation du déplacement en nombre d'onde en fonction de 1/stade pour les composés d'insertion sulfate et GUS.

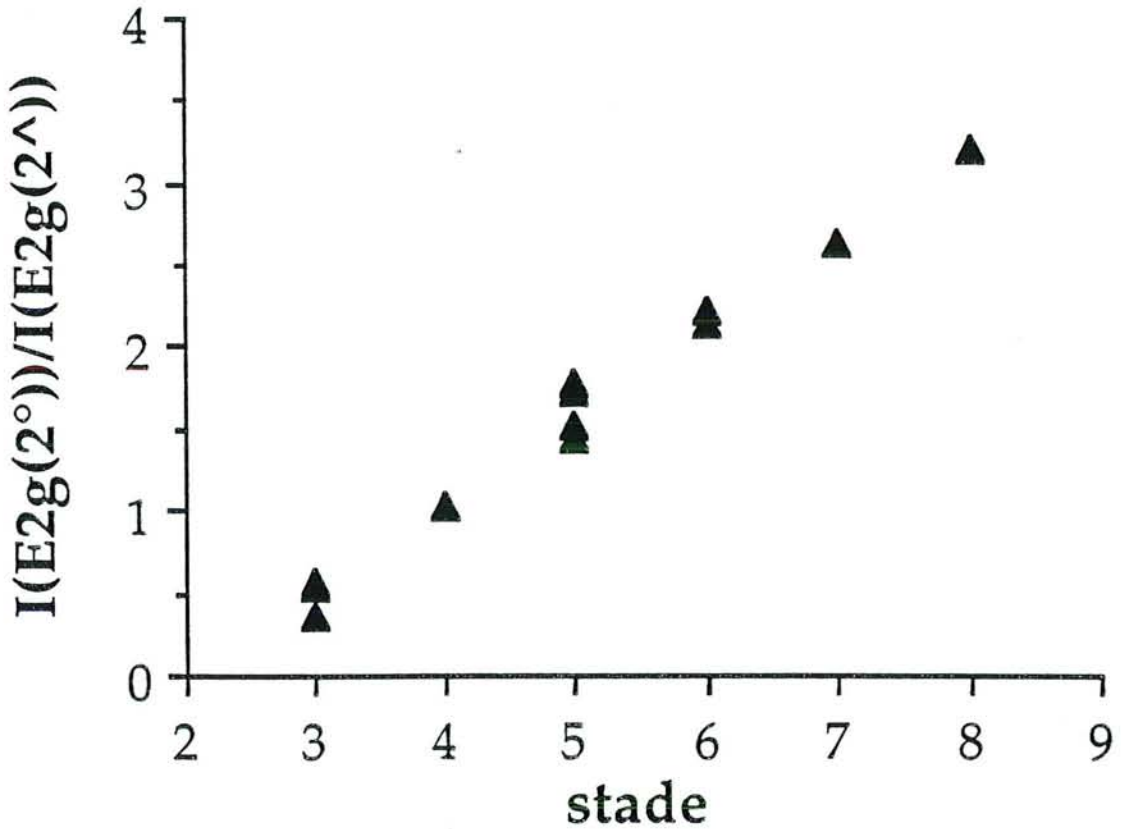


figure 92 : variation du rapport de l'intensité de la raie $E_{2g(2^)}$ sur l'intensité de la raie $E_{2g(2°)}$ en fonction de 1/stade.

rapport des intensités relatives $I(E_{2g}(2°))/I(E_{2g}(2^))$ ne peut de ce fait être relié à σ_0/σ_1 que par une fonction de s (s étant le stade) de manière à exprimer cette proportionnalité. En outre, pour n'importe quel stade, il y a toujours deux couches de graphite en contact avec l'insérat; ces deux couches liées entourant (s-2) couches internes.

La loi établie à partir de ces considérations théoriques est donc la suivante:

$$R = I(E_{2g}(2°))/I(E_{2g}(2^)) = ((s-2)/2)\sigma_0/\sigma_1$$

où σ_0 et σ_1 sont respectivement les sections efficaces de diffusion Raman pour les couches de graphite internes et liées.

A partir de la pente de la droite (figure 92), le rapport des sections efficaces de diffusion Raman peut être déterminé soit: $\sigma_0/\sigma_1 = 1,09$. La valeur de la section efficace dans les couches internes est donc très légèrement supérieure à celles des couches liées. Ce fait montre que la charge électronique est extraite des couches liées, entraînant ainsi une diminution de la valeur de σ_0 relativement à celle de σ_1.

Les valeurs de σ_0/σ_1 obtenues par Solin, pour des donneurs d'électrons, sont inférieures à 1 car, dans ce cas, les couches de carbone adjacentes à l'intercalat contiennent beaucoup plus de charges que les couches de carbone internes et $\sigma_1>\sigma_0$.

L'hypothèse de Solin est séduisante pour interpréter la figure 92. Cependant, elle néglige tout couplage entre les vibrations des feuillets des stades supérieurs à 2, ce qui ne semble pas en accord avec l'observation du spectre infrarouge. Par exemple, nous avons noté plus haut qu'un stade 4 pourrait être caractérisé par quatre modes couplés de l'ensemble des quatre feuillets, dont deux seraient actifs en infrarouge et les deux autres en Raman, et dans lesquels les feuillets internes et externes ne vibreraient probablement pas séparément. D'un autre côté, l'observation de deux raies Raman seulement pour les stades supérieurs à 4 suggère que tous les modes possibles ne sont pas résolus, ce qui justifierait de négliger leur couplage. Finalement, la signification des spectres infrarouges des composés d'insertion reste posée. Il se peut que le raisonnement en termes de feuillets parfaits soit inapproprié et que ces spectres soient activés par des défauts.

3.4 - Homogénéité des composés d'insertion

Dans le cas des composés d'insertion uniquement sulfatés, les spectres Raman ne sont pas toujours identiques selon l'endroit de la surface où la mise au point est

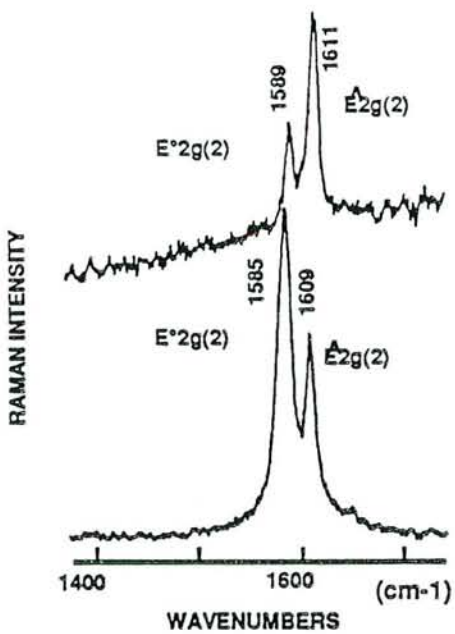


figure 93 : mise en évidence de l'hétérogénéité des composés sulfate par spectroscopie Raman pour un échantillon préparé par chauffage à 230°C, analyse au bord: stade 3 (spectre du haut); analyse au centre: stade 5-6 (spectre du bas).

effectuée. Comme la zone analysée en surface a un diamètre de 1 à 2 micromètres seulement, la microspectrométrie Raman permet de contrôler l'homogénéité des échantillons. Ainsi, pour un même composé d'insertion, les spectres enregistrés avec le faisceau laser parallèle à **c** peuvent correspondre à des taux d'insertion très différents selon la position de l'analyse. Les spectres enregistrés au centre de l'échantillon correspondent souvent à des stades plus pauvres de une ou deux unités par rapport aux spectres enregistrés sur les bords de l'échantillon. Ceci montre la faible stabilité de ces composés à l'air et indique que le processus de désorption de l'insérat se produit du centre vers les bords (figure 93).

Contrairement aux composés sulfatés seuls, le graphite inséré par le sulfate et par l'uranyle présente une grande homogénéité. Les spectres obtenus sont presque toujours les mêmes quelle que soit la position d'analyse (centre, bords), démontrant ainsi leur importante stabilité.

3.5 - Destruction locale du réseau graphitique

L'apparition d'une raie vers 1350 cm^{-1} a été parfois observée lorsque les échantillons étaient soumis à des conditions de préparation particulières. Le mode de vibration lié à cette raie est parfaitement indépendant du stade et n'est sujet à aucun déplacement en fréquence lorsque le stade évolue. Les composés analysés qui présentent cette raie ont pour la plupart été chauffés à des températures supérieures à 260°C avec une solution d'acide sulfurique pure. Or pour ces températures élevées, l'existence d'une réaction d'oxydation entrant en compétition avec l'insertion a été souvent constatée. De plus, lors de synthèses électrochimiques, cette bande semble liée directement à un phénomène dit de suroxydation. En effet, avec des échantillons placés à potentiel constant pendant deux jours environ, une augmentation de l'intensité de cette raie a été observée lorsque le potentiel imposé a été accru de 1,2 à 2 Volts (entre référence et travail) (figure 94). Ces spectres sont caractéristiques de l'allure moyenne observée, les échantillons analysés étaient, en effet, très hétérogènes.

Cette raie a été également observée sur des échantillons chauffés très longtemps à des températures moins élevées ainsi que sur d'autres préparés par chauffage brutal pour des températures inférieures à 250°C et qui se sont rapidement exfoliés. Avec les composés à base d'uranyle, cette bande est observée de façon épisodique sans qu'il soit possible de faire un lien entre les conditions de préparation (température, durée, concentrations) et son apparition.

Comme cela a été développé plus tôt dans le premier chapitre, la raie à 1350

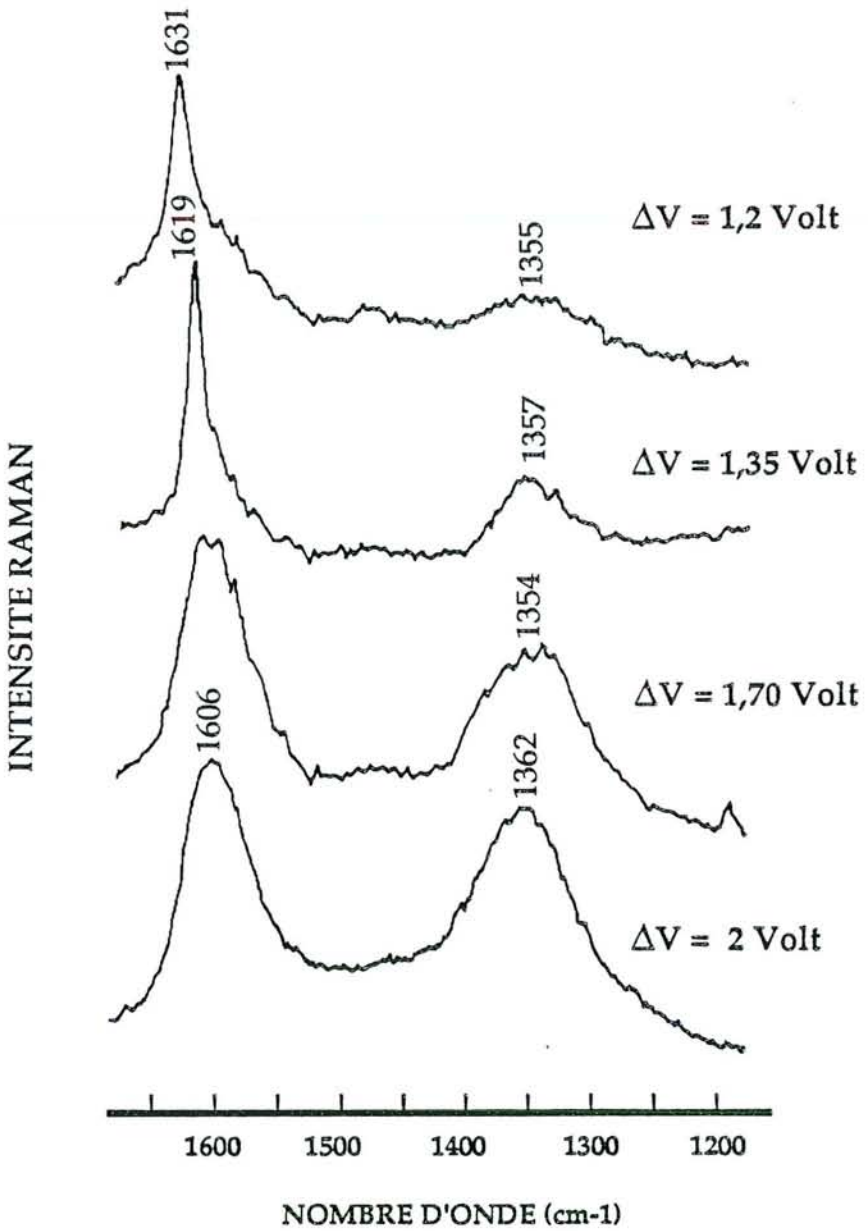


figure 94 : évolution de l'intensité de la raie à 1355 cm^{-1} en fonction du potentiel imposé lors de synthèse électrochimique.

cm^{-1} est associée à des imperfections du réseau graphitique. Nous pouvons donc affirmer que les conditions drastiques de préparation utilisées entraînent la diminution de la taille des domaines graphitiques. Au vu de ces résultats, l'oxydation du graphite pourrait aussi être reliée directement à l'intensité de la raie à 1350 cm^{-1}: la réaction d'oxydation provoque la cassure de liaisons C=C de type sp2 et pourrait former des liaisons C-OH, C=O. Bien que ces nouvelles liaisons, C-OH et C=O, n'aient pas été observées par spectroscopie Raman, leur existence peut pourtant être envisagée. En effet, Nakahara et al (1991) ont réussi à mettre en évidence la formation de groupements hydroxyles sans déformation de la structure carbonée et celle de groupements carboxyles avec création de cassures parmi les plans de graphène. Leurs études ont porté sur des échantillons de pyrographite oxydés électrochimiquement pendant seulement dix secondes; les effets qu'ils observent ne touchent que la surface des échantillons avec augmentation de la raie à 1350 cm^{-1} en Raman mais sans aucun phénomène d'insertion.

3.6 - Etude Raman du mode $E_{2g}(1)$ à très basse fréquence

Même dans le graphite pur, il est extrêmement difficile de détecter le mode $E_{2g}(1)$ de basse fréquence attribué à un cisaillement intercouche. Hanfland et al (1989) et Syassen et al (1989) ont toutefois montré que sous des pressions très fortes supérieures à 5 GPa, cette raie était plus facilement observable. L'explication de cet accroissement d'intensité serait, selon eux, lié à un processus de résonance provenant d'un changement dépendant de la pression du spectre d'excitation électronique du graphite. L'effet de la pression pourrait aussi se traduire par un plus fort couplage intercouche entraînant ainsi une augmentation de la section efficace Raman.

Dans le cadre de cette étude sur les composés sulfatés ou GUS, les expériences sous de telles pressions n'étaient pas faisables. De plus, en raison de la présence toute proche de la raie très intense provenant de la diffusion Rayleigh, les éventuelles bandes risquaient d'être noyées dans le bruit de fond. Une raie très faible à 39 cm^{-1} a cependant été observée à plusieurs reprises pour le graphite pur (figure 95a) et pourrait correspondre à la vibration $E_{2g}(1)$ attendue à cette fréquence; cette observation est malheureusement loin d'être systématique. En ce qui concerne les composés d'insertion, certains échantillons de stade 1 ou 2 présentent plusieurs raies dans cette zone de basse fréquence (figure 95b). Ces modes de vibration sont peut-être liés à des phonons de centre de zone impliquant des cisaillements et/ou des déplacements dans les feuillets graphitiques ainsi que dans ceux des espèces insérées.

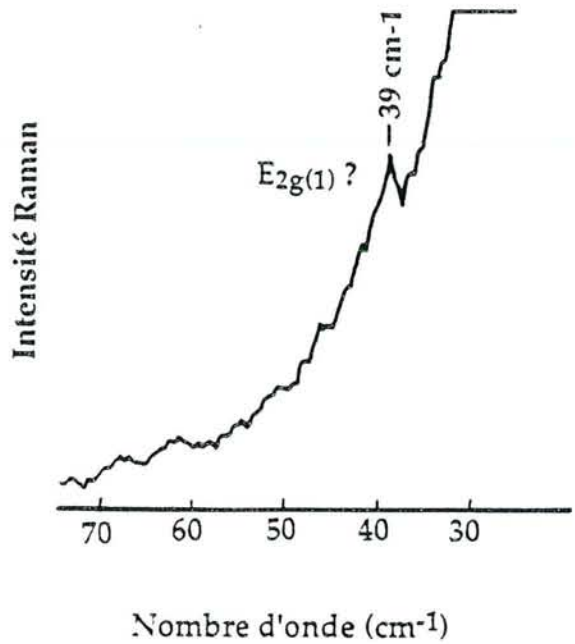


figure 95a : spectre Raman du premier ordre du graphite pur à basse fréquence: raie $E_{2g(1)}$.

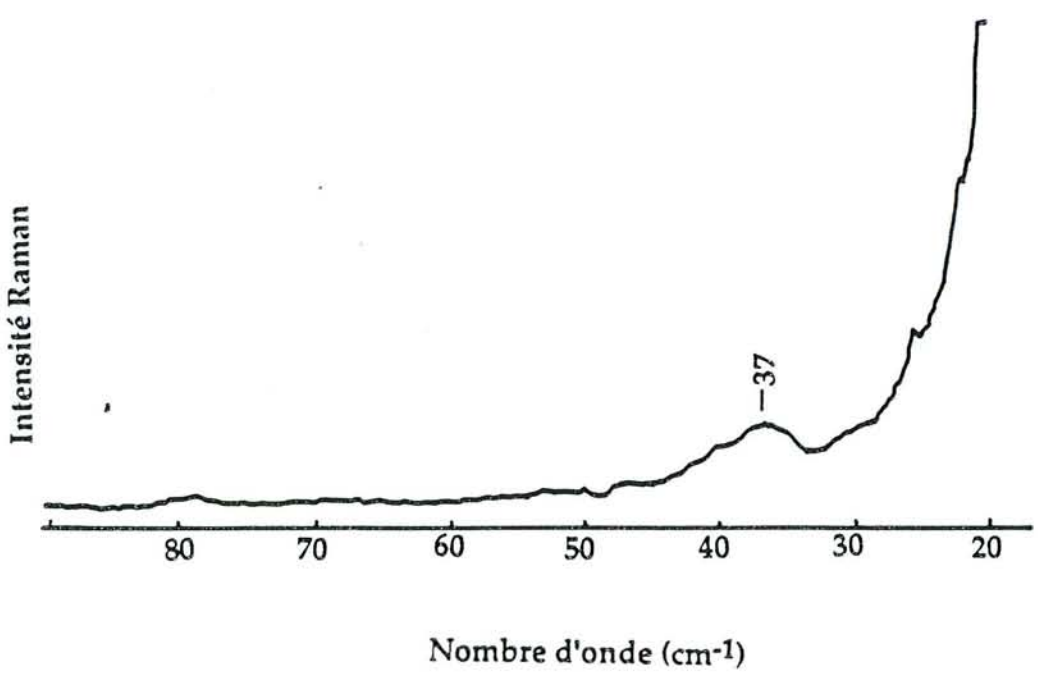


figure 95b : spectre Raman du premier ordre d'un composé GUS de stade 2 à basse fréquence.

3.7 - Etude Raman au deuxième ordre

Lorsque le processus d'insertion se produit, la haute symétrie du réseau graphitique n'est plus qu'une symétrie approximative pour la maille unitaire plus grande de leur espace réel. Cette symétrie approximative engendre des phénomènes de recouvrements de zone à travers lesquels certains vecteurs **k** n'étant initialement pas de centre de zone pour le graphite se retrouvent inscrits dans le centre de zone pour les composés d'insertion et ainsi donnent de nouveaux modes actifs en Raman (Eklund et al., 1980b). Les spectres Raman de deuxième ordre des composés d'insertion peuvent être compris en termes de phonons modifiés à l'intérieur des couches graphitiques; les déplacements en fréquence de ces phonons sont induits par les différents stades d'insertion.

Etude de la position des bandes dans le spectre de composé sulfate-uranyle au deuxième ordre

Dans le cas des accepteurs (sulfate, sulfate-uranyle, $SbCl_5$), le spectre Raman du deuxième ordre ressemble à celui du graphite pur. On peut interpréter les spectres de composés d'insertion en utilisant un arrangement étendu de la zone graphitique. La véritable zone de Brillouin des produits insérés est bien sûr plus petite en raison des interactions dues au repliement de la zone de Brillouin autour de l'axe **c** et associées avec l'évolution du stade.

Les spectres Raman du deuxième ordre de composés sulfate-uranyle sont représentés sur les figures 96 et 97 .

On s'intéresse d'abord à la raie vers 2440 cm^{-1}; on remarque que quand le stade passe de $s=\infty$ à $s=2$, la forme de la raie associée avec le point T' devient symétrique alors qu'elle était asymétrique, suggérant un léger changement dans la dispersion locale. La position est restée pratiquement inchangée.

La bande à deux composantes située autour de 2700 cm^{-1} associée avec les modes T' intracouches de plus haute énergie subit un changement de forme alors que la fréquence centrale demeure presque constante. Cela indique que la faible dispersion dans les branches optiques à haute fréquence, le long de la zone entre les points M et K, est préservée avec toutefois une légère modification des courbes de dispersion puisque l'intensité de la raie de plus basse fréquence (2697 cm^{-1}) augmente avec l'insertion.

La bande de plus haute fréquence (3247 cm^{-1}) a un comportement contrasté; elle montre un flagrant déplacement vers les basses fréquences lorsque le stade diminue. Ces modes sont dérivés des modes intracouches à l'intérieur de la zone (Σ,T). La lumière diffusée à partir de ces phonons à faible intensité et le mauvais rapport signal/bruit empêchent l'observation d'un éclatement possible de cette

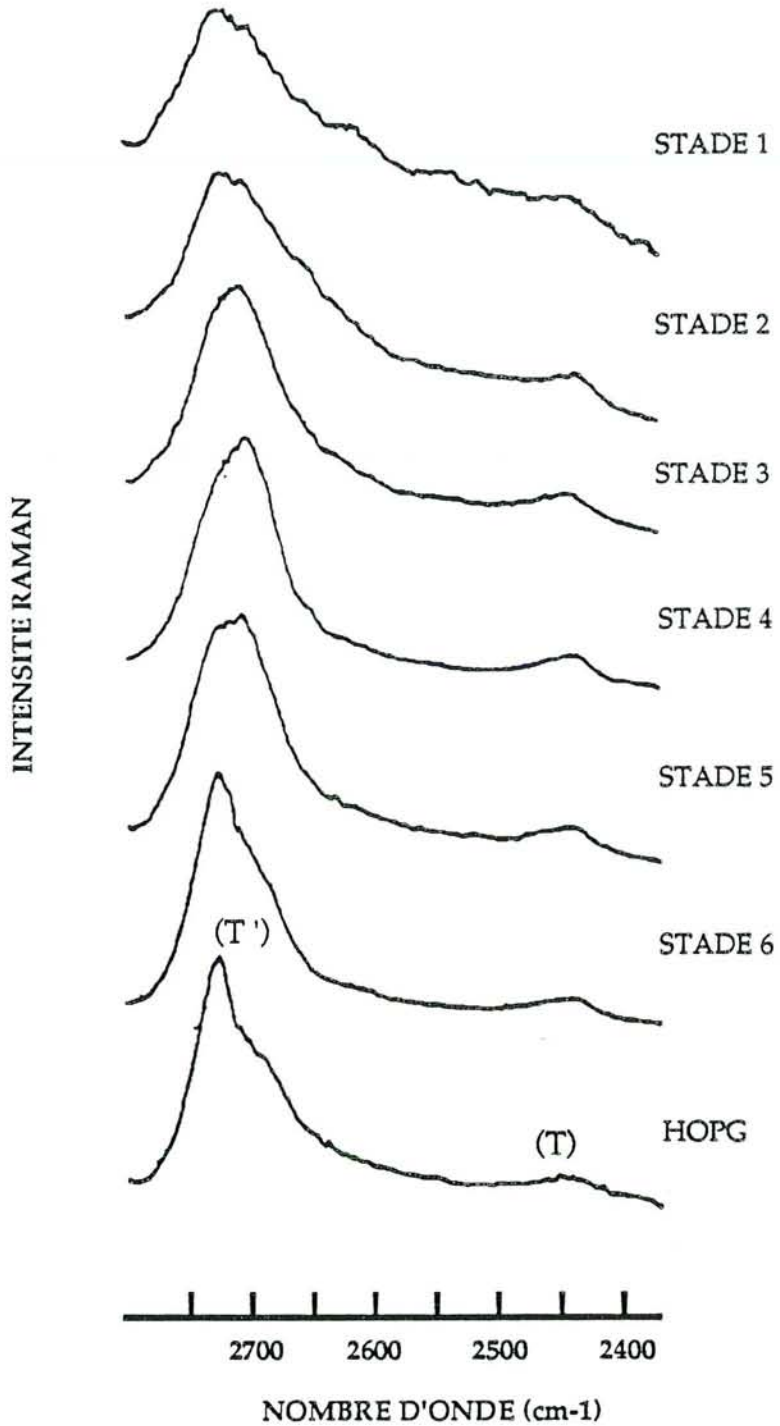


figure 96 : spectre Raman du deuxième ordre (raies à 2450 et 2700 cm^{-1}).

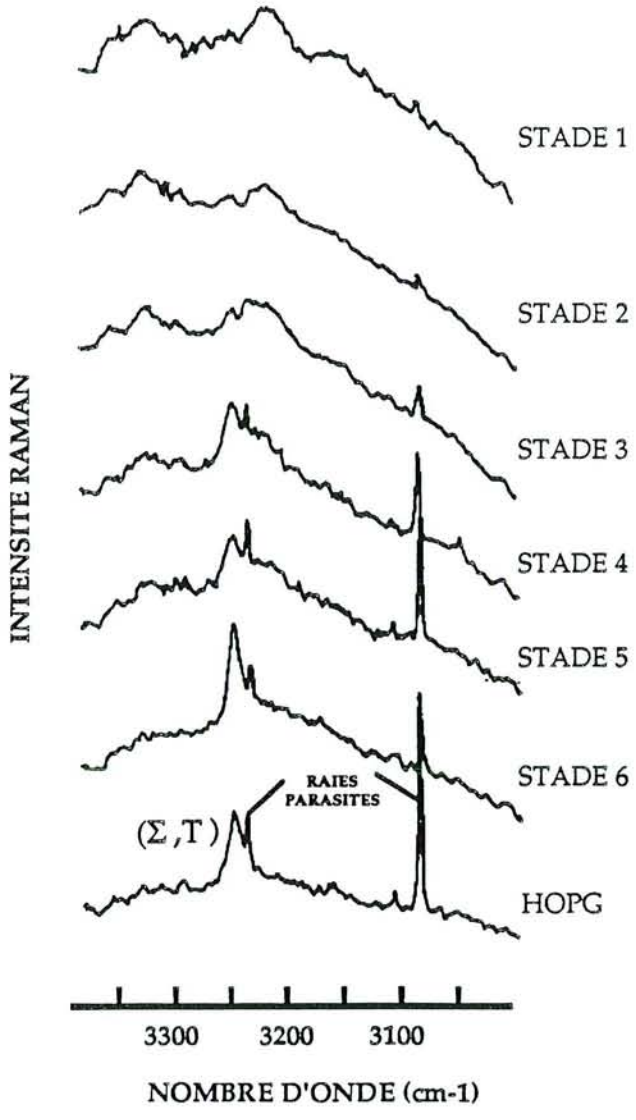


figure 97 : spectre Raman du deuxième ordre (raie à 3250 cm^{-1}).

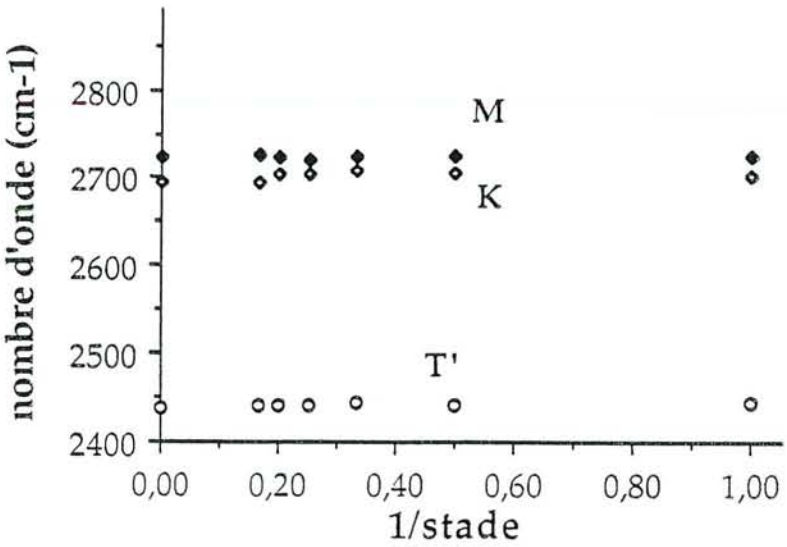


figure 98 : représentation du déplacement en nombre d'onde des spectres Raman du deuxième ordre obtenus avec les composés GUS (raies à 2450 et 2700 cm^{-1}).

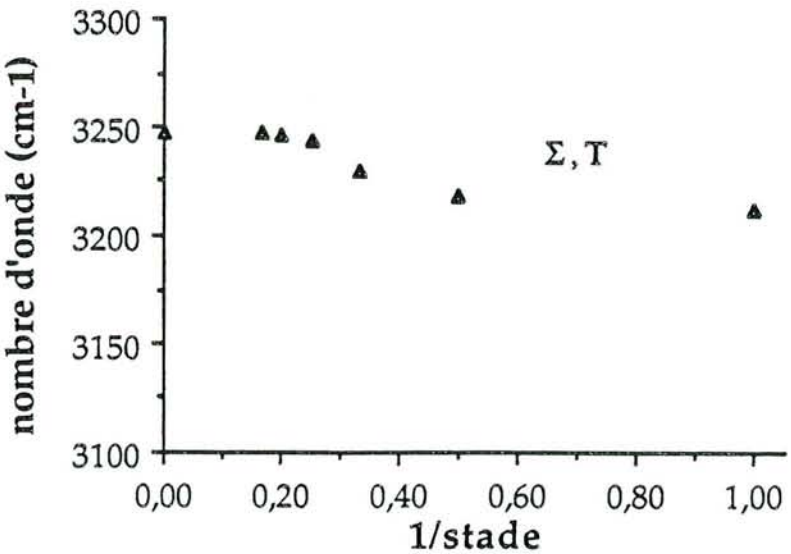


figure 99 : représentation du déplacement en nombre d'onde des spectres Raman du deuxième ordre obtenus avec les composés GUS (raies à 3250 cm^{-1}).

bande lorsqu'on passe d'un stade ∞ (HOPG) à un composé de stade 2. L'analyse de la forme de la raie indique un élargissement et une baisse en fréquence concomitante de ces phonons (Σ,T).

Si ces observations sont résumées sur un graphique (figures 98 et 99) où la fréquence est tracée en fonction de 1/s, on constate la modification des phonons intracouches par la présence des molécules d'un élément accepteur inséré. Le point Γ dérivé des modes intracouches se raidit lorsque 1/s augmente ce qui est opposé au comportement des modes de zone interne (Σ,T) qui s'amollissent; les modes de bord de zone (T') ne subissent qu'un très léger changement avec l'insertion.

D'après Lespade (1982), plus la structure d'un graphite pur non inséré est désorganisée, plus on obtient facilement une raie unique autour de 2700 cm^{-1} au lieu d'un doublet pour une organisation parfaite. Des résultats similaires sont donc obtenus pour l'insertion et la dégradation du réseau graphitique traduisant un changement comparable des courbes de dispersion lors de ces deux phénomènes.

3.8 - Diffusion Raman par les espèces insérées

L'observation de modes de composés insérés par diffusion Raman s'avère être beaucoup plus difficile que pour les modes graphitiques. L'intensité du spectre de l'insérat doit être faible en raison de sa faible concentration relativement au graphite; cette faible intensité intrinsèque suggère l'utilisation d'un mécanisme d'intensification par résonance impliquant une résonance entre l'énergie de photon du laser et une transition électronique vers un niveau d'insérat. Cependant, pour la plupart des composés accepteurs d'électrons, le processus de résonance n'interviendrait que dans l'ultraviolet, pour des énergies de photon plus élevées que celles accessibles par le laser à Argon ionisé utilisé lors de nos expériences. En opposition, c'est le spectre du carbone dont la section efficace est augmentée par effet de résonance qui est intensifié. Cette difficulté d'observation est également liée à la forte absorption du graphite. La spectroscopie Raman nous a toutefois permis de mettre en évidence la présence de sulfate, d'hydrogénosulfate et d'uranyle le plus souvent dans des zones graphitiques bleutées, signe d'une forte insertion. La détection de ces espèces est cependant loin d'être systématique; l'obtention de raies est également gênée par un très faible rapport signal/bruit. La fréquence de la vibration symétrique A_{1g} de SO_4^{--}, située à 981 cm^{-1} à l'état libre, apparait vers 990 cm^{-1}. La fréquence de la vibration symétrique A_1 de HSO_4^- est déplacée au contraire vers les basses fréquences autour de 1040 cm^{-1}, alors qu'à l'état libre, cet anion vibre à 1052 cm^{-1}. En ce qui concerne l'uranyle, diverses fréquences de vibrations ont été

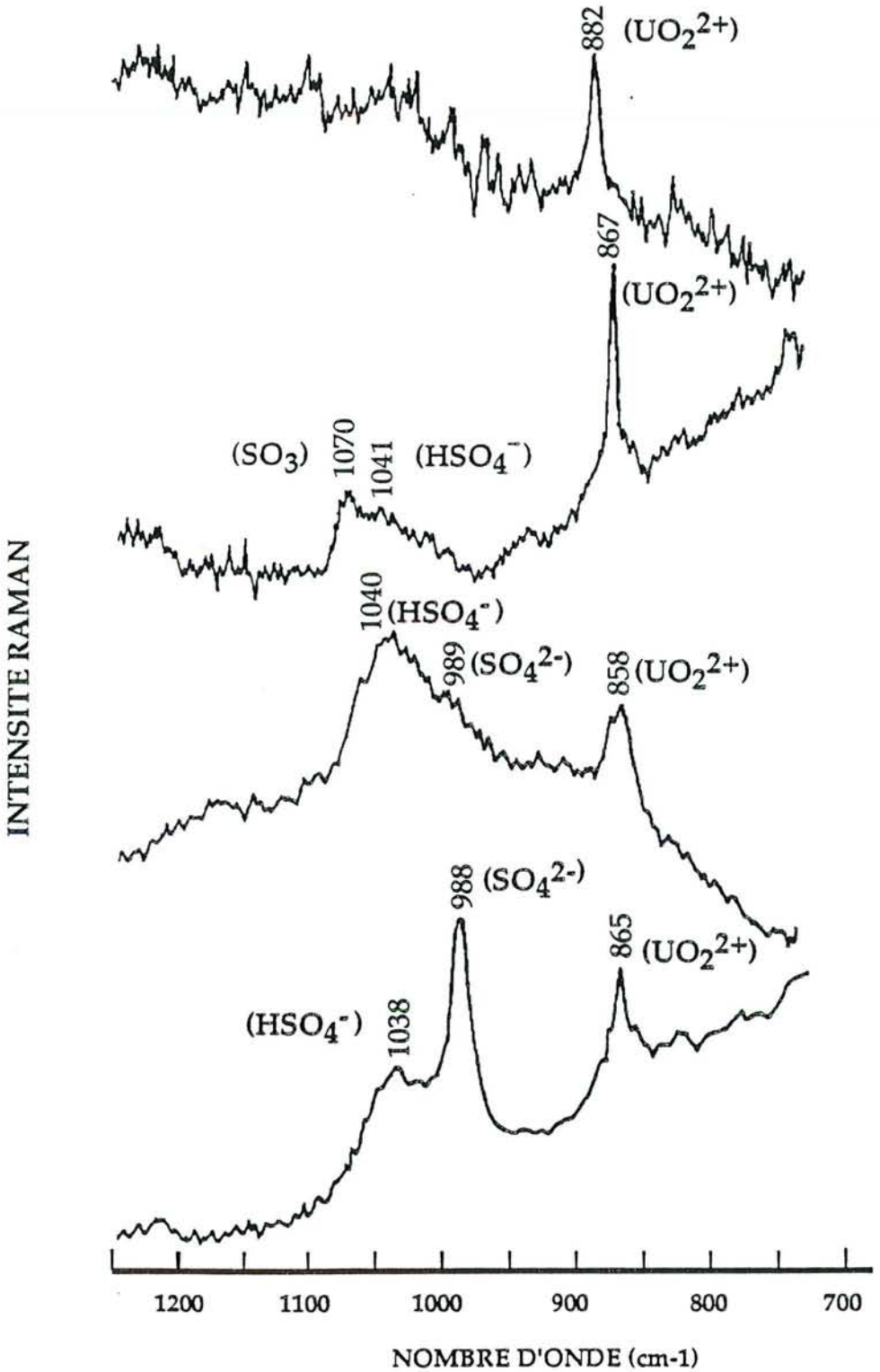


figure 100 : spectres Raman mettant en évidence les espèces insérées : HSO_4^-, SO_4^{--}, UO_2^{2+}.

observées respectivement vers 882 cm^{-1}, 865 cm^{-1} et 858 cm^{-1} (figure 100). Or, d'après les études réalisées par Burneau et al (1992) et Nguyen-Trung et al (1992) sur les complexes sulfate-uranyle, les différents complexes ainsi que leur fréquence Raman sont les suivantes: UO_2^{++}(871 cm^{-1}), UO_2SO_4 (861 cm^{-1}), $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ (852 cm^{-1}) et $UO_2(SO_4)_3^{4-}$(843 cm^{-1}). Le dernier de ces complexes, de par sa plus basse fréquence de vibration, peut être éliminé; les autres ne peuvent pas être écartés.

Bien que les analyses Raman soient effectuées sur des surfaces clivées à l'aide de ruban adhésif, l'éventualité que les pics observés correspondent à de la solution adsorbée et non à des espèces insérées n'est pas à écarter de façon catégorique. C'est pourquoi, le spectre de la solution initiale de sulfate d'uranyle a été enregistré (figure 101c). Celui-ci présente des raies à 1044 cm^{-1} (HSO_4^-), à 985 cm^{-1} (SO_4^{--}) et une moins intense vers 854 cm^{-1}(UO_2^{2+}); il faut noter également la présence d'une bande plus faible à 890 cm^{-1} correspondant à une autre vibration (A_1) de HSO_4^- invisible dans les composés d'insertion. Les fréquences de HSO_4^- et SO_4^{--}, proches de celles observées sur les composés graphitiques sont malgré tout déplacées d'environ 5 cm^{-1} et permettent d'envisager plus sûrement l'insertion de ces espèces. Le couplage, en raison de l'interaction avec les feuillets graphitiques serait alors encore supérieur à celui présent dans la solution initiale et expliquerait ce plus grand déplacement. Par contre, en ce qui concerne l'uranyle, la fréquence dans la solution initiale est proche de celle observée à 858 cm^{-1} d'autant plus que l'incertitude sur sa fréquence est grande en raison de la faible intensité du signal obtenu avec la solution; le signal plus intense à 858 cm^{-1} nous empêche d'exclure la présence de UO_2^{2+} sous la forme $UO_2(SO_4)_2^{2-}$. Ces expériences confirment la présence d'uranyle au sein des composés d'insertion, mais malheureusement, rien ne permet de préciser la forme sous laquelle il est inséré.

Le déplacement vers les hautes fréquences des modes de vibrations graphitiques indique que le couplage entre l'insérat et le graphite est significatif. Ceci entraîne que les déplacements en fréquence observés pour les modes des espèces insérées relativement à leur valeur lorsqu'elles sont à l'état libre, puis même dans la solution initiale, étaient tout à fait prévisibles compte tenu de ce couplage.

Nous avons également détecté la présence de SO_3 vers 1069 cm^{-1} (figure 101). Cette espèce inattendue provient peut-être d'une réaction de recombinaison des sulfates sous l'action de la chaleur ponctuelle créée par le faisceau laser. SO_3 a pu aussi être directement inséré de façon locale à l'issue de la décomposition de : $H_2SO_4 \rightarrow SO_3 + H_2O$.

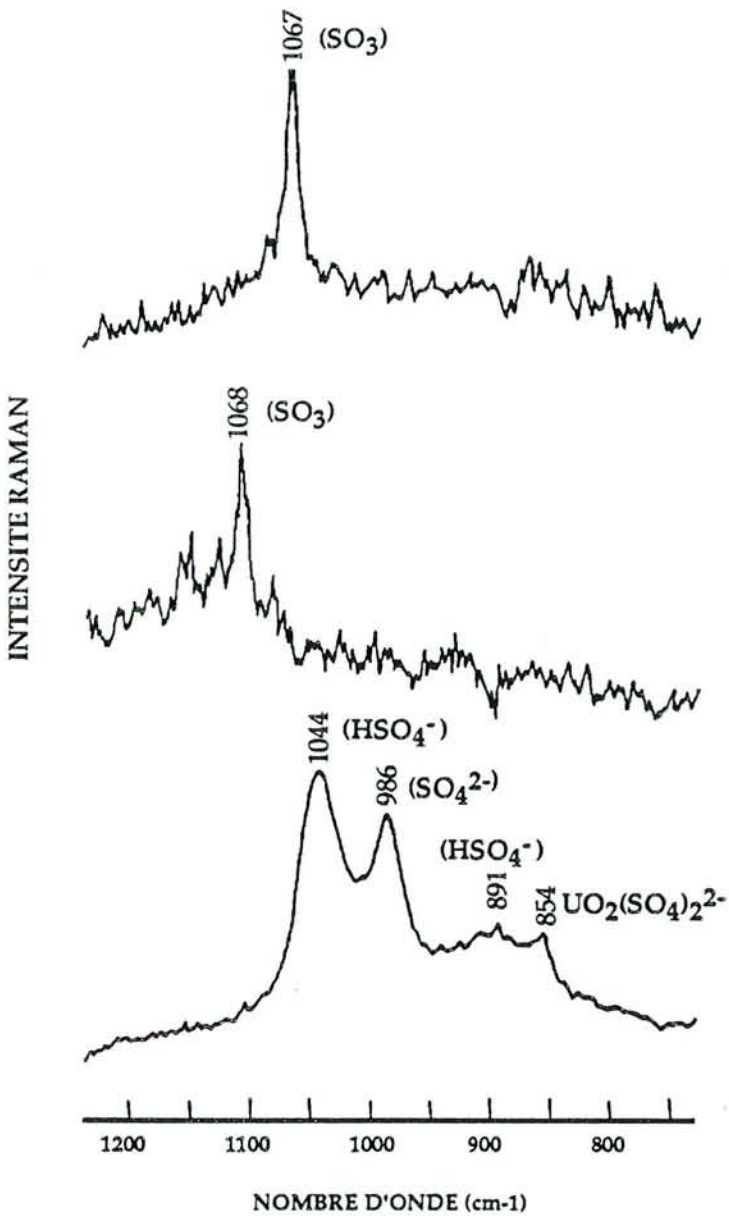


figure 101 : spectres Raman mettant en évidence la présence de SO_3; le spectre du bas correspond à la solution d'uranyle utilisée pour les synthèses.

4 - CONCLUSION

Cette étude a non seulement permis de caractériser les composés sulfatés mais aussi les composés à base d'uranium. Les deux types de composés présentent des déplacements en fréquence quasiment identiques avec l'insertion. Pour la première fois, les ions sulfate et les ions uranyle ont été mis en évidence au sein du graphite; la détection des espèces insérées est en effet rendue difficile par la forte absorption du graphite. La position des raies relatives à l'uranyle ne permet cependant pas de préciser avec certitude la forme sous laquelle ces ions sont présents; l'influence de ces espèces sur le déplacement en fréquence apparait très peu important soit en raison de leur plus faible proportion, soit par un écrantage par les sulfates ou soit par un effet similaire à celui des sulfates en raison de leur caractère accepteur.

Une étude complète des raies au deuxième ordre Raman a également été réalisée confirmant les résultats déjà obtenus avec d'autres composés accepteurs d'électrons.

Les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge sont conformes à ceux observés antérieurement compte tenu du caractère accepteur des composés étudiés. Les déplacements en fréquence d'un stade à l'autre sont très petits comparativement à ceux observés en spectroscopie Raman. Les raies obtenues par cette technique sont peu intenses. La modification du groupe de symétrie pour le stade 1 est confirmée par l'absence de mode de vibration en infrarouge. De plus, l'attribution des deux modes Raman du premier ordre à des couches liées et internes, faite par les différents auteurs, doit être réexaminée en tenant compte des couplages dynamiques.

Quelle que soit la technique utilisée, Raman ou infrarouge, le mode microscopique n'a pas permis de détecter d'éventuelles traces d'oxydation même pour des composés très fortement oxydés. La spectroscopie Raman a toutefois permis, grâce à ses analyses ponctuelles, de mettre en évidence des zones localement insérées alors que la diffraction des rayons X ne le permettait pas.

CHAPITRE VI

OXYDATION DU GRAPHITE

CHAPITRE VI

OXYDATION DU GRAPHITE

1 - BUTS DE L'ETUDE

Les quelques études expérimentales réalisées dans le système C-O-H contenant du graphite ont montré que la vitesse de réaction du graphite était très lente à des températures de 700°C (Ziegenbein et Johannes, 1980). Des études sur des fluides naturels indiquent également que les fluides à CO_2-CH_4-H_2O n'atteignent pas l'équilibre chimique à 350°C pour des temps de l'ordre de quelques milliers d'années (Giggenbach, 1982 et 1987). Or les gisements d'uranium du Saskatchewan ont été altérés comme le démontrent des puits de corrosion dont la taille est comprise entre 0,1 et quelques micromètres. Les fluides qui ont provoqué ces altérations contenaient du soufre de valence 6 (sulfate), ce qui implique des fugacités d'oxygène bien supérieures à la limite de stabilité du graphite. Par conséquent, ceci suggère que le fort déséquilibre chimique entre le fluide et le graphite soit à l'origine de la réaction du graphite avec le fluide.

Une étude expérimentale est donc nécessaire pour déterminer si le graphite peut réagir avec des fluides sulfatés oxydants avec une concentration compatible avec celle des fluides géologiques et dans une gamme de température comprise entre 250 et 350 °C. On déterminera les produits des réactions, en particulier les différentes espèces de soufre issues de la réduction par le graphite. Cette étude a été réalisée en collaboration avec les Dr. Sorokin, Dadze et Koshemshuck de l'Institut de Minéralogie Expérimentale (Chernogolovka, Académie des Sciences de Russie) dans le cadre d'un programme d'échange entre le CNRS et l'Académie des Sciences de Russie.

2 - PROCEDURES EXPERIMENTALES

Pour cette étude expérimentale, les échantillons de graphite utilisés furent d'une part de type HOPG (plaquettes 12x7x0,5 mm; 0,01 à 0,04 g) et d'autre part du graphite naturel purifié provenant de Madagascar (paillettes de 1 à 3 mm de longueur). Les solutions d'acide sulfurique ont été préparées à partir de H_2SO_4 18 M aux concentrations molaires suivantes: 0,09; 0,9; 4,5; 9 et 18 M.

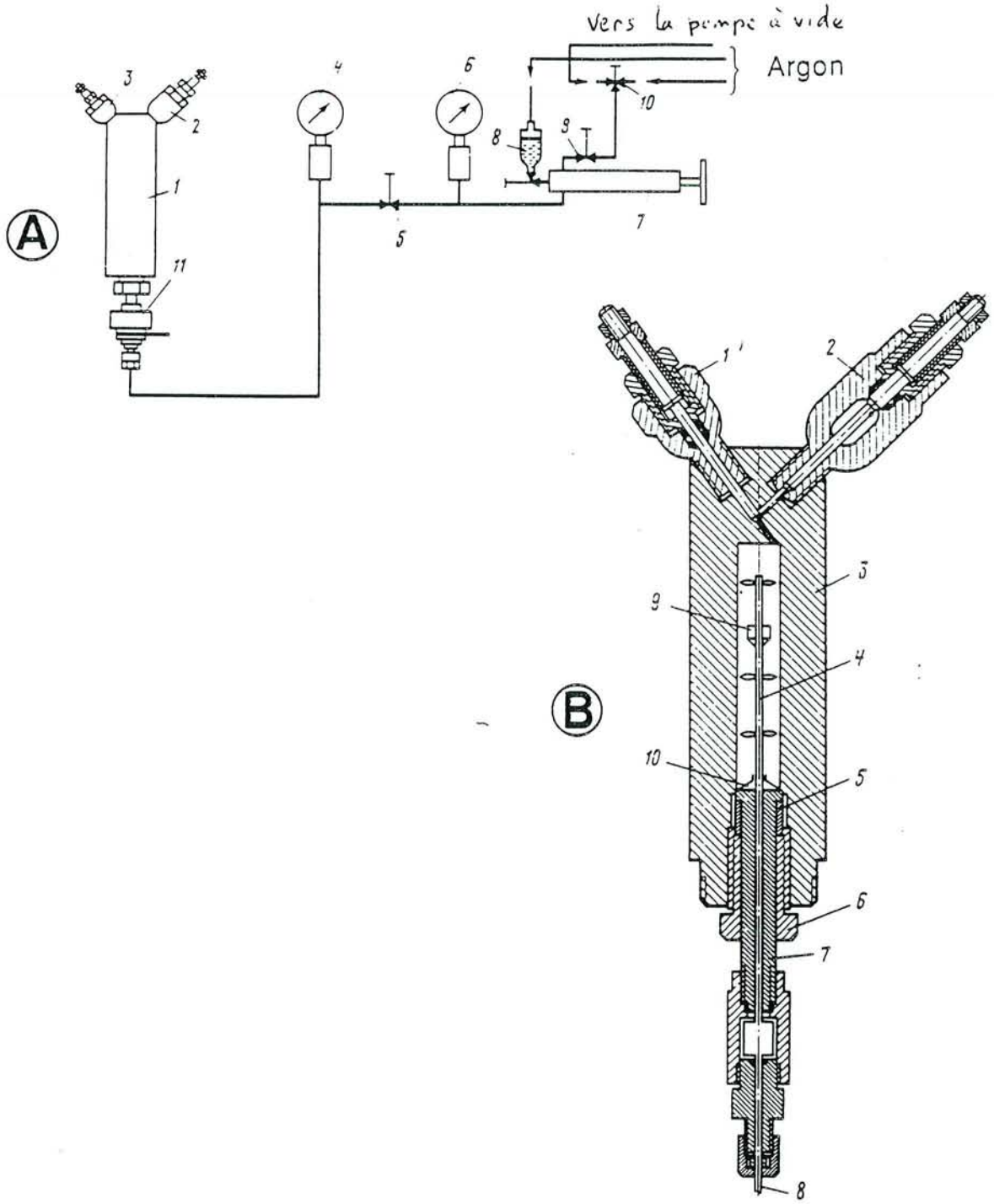


figure 102A et B : description du réacteur en alliage de titane.

A: schéma général du système. 1: réacteur; 2: échantillonneur; 3: aiguille; 4 et 6: manomètres; 5, 9 et 10: vannes; 7: intensificateur de haute pression; 8: container pour la solution; 11: agitateur magnétique.

B: détails du réacteur. 1: vanne; 2: échantillonneur; 3: réacteur; 4: agitateur magnétique; 5: anneau en alliage de titane; 6 et 7: vannes; 8: ligne pour l'introduction de solution nouvelle à partir du container 8(a); 9: réactifs solides; 10: plateau mobile pour éviter un mélange trop rapide de la solution nouvelle avec la solution présente dans le réacteur.

Les expériences ont été réalisées parallélement dans deux types de dispositif. Le premier est un réacteur en alliage de titane d'une contenance de 50 cm^3 permettant d'effectuer des échantillonnages des fluides réactionnels dans des conditions isothermes et isobares (figures 102 A et B). Les réactions ont été effectuées sous une pression de 500 bar et des températures allant jusqu'à 350°C.

L'échantillonnage à température et pression constantes est rendue possible par l'introduction progressive des fluides à analyser dans l'échantillonneur et par l'arrivée simultanée de solution nouvelle à la base du réacteur; le mélange rapide de la solution chaude avec la nouvelle solution froide est évitée grâce au mouvement du support situé au dessus de l'arrivée de nouvelle solution. Lorsque la pression à l'intérieur du réacteur et celle dans l'échantillonneur deviennent constantes et égales à la pression choisie pour l'expérience, cela signifie que l'échantillonneur est rempli sous la pression expérimentale fixée. De plus, un agitateur magnétique permet d'homogénéiser la composition et la température du fluide. Ce système permet de faire de nombreux prélèvements pour une même expérience.

L'oxygène et l'azote présents dans la solution initiale sont éliminés par ébullition et par barbotage d'argon. Toutes les parties du dispositif en alliage de titane où doit régner une forte pression sont placées sous vide (10^{-3} bar) puis remplies par un flux d'argon et ensuite replacées sous vide avant chaque expérience; cette opération est répétée trois fois. La solution décontaminée de l'air est placée sous atmosphère d'argon.

Pour la seconde technique, nous avons utilisé des capsules d'or soudées de diverses contenances (0,5 à 16 cm^3); ces capsules sont remplies sous une atmosphère inerte d'argon de façon à éviter toute pollution par l'air puis placées dans des autoclaves.

3 - METHODES ANALYTIQUES

3.1 Analyse des gaz

L'analyse des gaz a été réalisée d'une part par chromatographie en phase gazeuse (chromatographe LMHM. 8D avec l'hélium comme gaz vecteur; le détecteur est un cataromètre, le courant de pont est 150 mA, les colonnes sont en acier, la phase fixée est du PORAPAQ-Q) et d'autre part par spectrométrie de masse (spectromètre de masse MJ 1201, 70 eV; standard externe d'Ar de 30 torr).

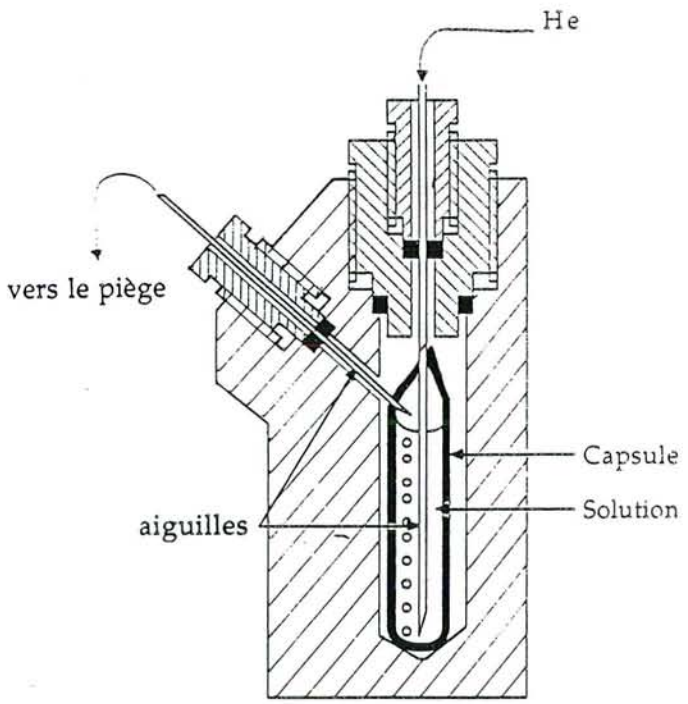


figure 103 : description du système de perçage des capsules d'or.

L'échantillonneur du système en alliage de titane comprend plusieurs vannes qui permettent de recueillir séparément la phase gazeuse et la solution après un refroidissement sous atmosphère d'argon ou d'hélium. Les gaz réactionnels sont extraits en faisant circuler un gaz neutre (He ou Ar) pendant 15 minutes vers un piège refroidi par de l'azote liquide qui ne piège pas le CO et CH_4. Lorsque le piège est réchauffé, les gaz sont libérés dans le chromatographe en phase gaseuse.

Si l'analyse est effectuée par spectrométrie de masse, il est nécessaire de réaliser deux fois le refroidissement; les gaz sont d'abord extraits par circulation d'hélium puis piégés une première fois à la température de l'azote liquide; le piège est alors relié avec la capsule en quartz utilisée pour les analyses et dans laquelle le vide a préalablement été fait. Le piège est ensuite réchauffé alors que le capsule en quartz est refroidie par de l'azote liquide pendant 20 minutes.

Avec le second type de technique, le perçage des capsules en or a été réalisé sous atmosphère d'hélium grâce à un dispositif spécialement conçu à cet effet muni de deux aiguilles (figure 103). La première est introduite verticalement du haut vers le bas de la capsule alors que la seconde perce un trou dans la partie supérieure et est connectée avec le piège. Les opérations de piégeage des gaz sont alors les mêmes que celles décrites ci-dessus.

3.2 - Analyse des espèces en solution

Les espèces H_2S, SO_3^{2-} et $S_2O_3^{2-}$ ont été systématiquement analysées dans la solution. H_2S est d'abord directement précipité sous forme de CdS pendant l'échantillonnage pour empêcher toute réaction de recombinaison ce qui permet d'analyser les autres formes du soufre présentes à haute température et pression. Les éventuelles réactions de recombinaison sont les suivantes (Remy, 1960):

$$SO_{2(aq)} + 2\,H_2S_{(aq)} = 3S^\circ + 2H_2O_{(L)} \quad (1)$$

$$SO_{2(aq)} + S^\circ_{(aq)} + H_2O = H_2S_2O_{3(aq)} \quad (2)$$

Pour la première technique, une quantité connue d'acétate de cadmium est préalablement placée dans l'échantillonneur. Cependant, en ce qui concerne les expériences réalisées dans les capsules en or, la précipitation du sulfure d'hydrogène n'a pu être effectuée avant le refroidissement et les analyses du

exp. n°	H_2SO_4 (mole/l)	durée (jours)	volume (cm3)	CO_2 (Chr)	CO_2 (S.M.)	SO_2	$H_2S_2O_3$	SO_2 + $H_2S_2O_3$
1	0,09	16	0,5	-	0,38	0,99	1,62	-
2	"	16	0,17	-	-	1,06	1,59	-
3	"	22	0,5	-	1,4	-	-	-
4	"	22	1,3	3,14	-	5,47	2,21	-
5	0,9	9	2,56	0,137	-	-	-	1,16
6	"	15	2,56	-	0,75	3	3,6	-
7	"	16	0,5	-	2,09	-	5,04	-
8	"	16	1,7	0,98	-	-	1,59	-
9	"	22	0,5	-	-	3,9	4,67	-
10	"	22	1,5	-	-	2,7	3,96	-
11	4,5	9	2,56	0,285	-	-	-	2,01
12	"	15	2,56	-	0,243	-	6,26	-
13	"	16	1,5	-	-	5,1	4,8	-
14	"	22	0,5	-	-	3,96	6,93	-
15	"	22	1,5	1,14	-	2,4	2,3	-
16	9	9	2,56	1,47	-	-	-	2,89
17	"	9	2,56	-	1,45	-	-	5,52
18	"	15	2,56	-	-	-	6,26	-
19	"	16	0,5	-	2,13	-	7,7	-
20	"	22	0,5	-	-	3,73	4,54	-
21	"	22	1,6	4,32	-	2,36	2,14	-
22	18	9	2,56	0,67	-	-	-	6,48
23	"	9	2,56	-	0,305	-	-	6,8
24	"	16	0,5	-	3,18	7,1	3,65	-
25	"	22	1,7	4,43	-	3,39	1,59	-

Les concentrations de CO_2, SO_2, $H_2S_2O_3$ sont en millimole/l.
(Chr): analyse par chromatographie en phase gazeuse (S.M.): analyse par spectrométrie de masse

tableau 20 : influence de la durée de réaction, du volume de la capsule et de la concentration en H_2SO_4 sur la formation de CO_2, SO_2 et $H_2S_2O_3$ lors de l'oxydation du graphite à 250°C et P=500 bar dans des capsules en or.

soufre sous toutes ses formes ont donc été réalisées à partir des solutions refroidies à température ambiante.

Avant l'analyse, du glycérol ($C_3H_8O_3$) est ajouté à la solution recueillie pour éviter l'oxydation du sulfite lors des filtrations qui suivent. H_2S est précipité sous forme de CdS puis déterminé par titration iodométrique. Sur une aliquote, un excès de formaldéhyde et de l'acide acétique sont ajoutés; le sulfite forme en effet avec l'aldéhyde un composé difficilement oxydable. Le thiosulfate peut alors être titré seul. De l'iode, titré en excès en milieu acétique, est ensuite ajouté sur une autre aliquote de façon à réaliser un titrage en retour par le thiosulfate; ce dosage permet d'obtenir la somme $SO_3^{2-} + S_2O_3^{2-}$

De plus, CO_2 a été analysé à deux reprises par chromatographie ionique et les valeurs obtenues sont en accord avec celles déterminées à partir des gaz extraits.

4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats analytiques sont présentés séparément pour les expériences réalisées avec les capsules en or (tableau 20) et celles réalisées avec le système en alliage de titane (tableau 21).

En phase gazeuse, quel que le soit le système utilisé, CO_2 est nettement l'espèce prédominante. La quantité détectée est fonction de la concentration en acide sulfurique et varie de $1,4\ 10^{-5}$ mole/l jusqu'à $4,4\ 10^{-3}$ mole/l. Dans le cas où le réacteur en alliage de titane a été utilisé, H_2S a été détecté, sa concentration atteignant $4,3\ 10^{-4}$ mole/l pour (H_2SO_4) = 0,09 M. CO n'a jamais été analysé quel que soit le dispositif utilisé.

En solution, $SO_{2(aq)}$, $H_2S_2O_{3(aq)}$ et probablement $H_2S_{(aq)}$ sont les espèces contenant le soufre en plus de SO_4^{--}. Les concentrations de ces trois nouvelles espèces formées du soufre varient de $0,7\ 10^{-3}$ mole/l à $7,7\ 10^{-3}$ mole/l. Ni CO_2, ni H_2S ne furent trouvés dans la solution après l'extraction des gaz dans le cas des capsules en or. En revanche, lors des expériences réalisées dans le réacteur en alliage de titane, H_2S (environ 10^{-3} mole/l) fut analysé (Moissette et al., 1992b). La composition totale des fluides a été calculée à partir des analyses de la phase gazeuse extraite et de la composition de la solution de volume connu pour des liquides homogènes. Les fluides sont demeurés homogènes dans toutes les conditions des expériences.

expérience n°	durée (jours)	CO2 (S.M.)	CO2 (A.C.)	H2S (S.M.)	H2S (A.C.)	H2S total	SO2	H2S2O3
1	3	0,04	-	-	-	-	0,7	0,86
2	8	0,23	-	-	0,87	0,87	0,81	0,75
3	20	-	0,89	-	-	-	0,71	0,81
4	29	-	-	0,43	0,44	0,87	-	0,72
5	35	-	-		1,05	1,05	0,95	1,26

Toutes les concentrations sont en millimole/l. (S.M.): spectrométrie de masse. (A.C.): analyses chimiques

tableau 21 : influence de la durée de réaction et de la concentration en H_2SO_4 sur la formation de CO_2, SO_2, $H_2S_2O_3$ lors de l'oxydation du graphite à 250°C et P=500 bar avec le réacteur en alliage de titane.

5 - DISCUSSION DES RESULTATS

5.1 Comparaison des données entre réacteurs

Une comparaison est d'abord réalisée entre les données expérimentales obtenues dans le cas des expériences effectuées dans les capsules en or et celles du système en alliage de titane. Pour une concentration de H_2SO_4 de 0,09 mole/l, la concentration en CO_2 augmente dans les deux cas avec la durée de l'expérience. Les concentrations en SO_2 et $H_2S_2O_3$ croissent régulièrement avec la durée de l'expérience dans le cas des capsules en or alors qu'elles atteignent une valeur maximale très rapidement avec le réacteur en alliage de titane. La présence d'une importante concentration en H_2S lors des expériences 2, 4 et 5 y indique une forte réduction de l'acide sulfurique. La présence de H_2S dans le réacteur en titane et son absence lorsque les expériences sont réalisées dans les capsules en or peut s'expliquer:

- soit par la disparition de H_2S dans les capsules en or en raison des réactions de recombinaison lors du refroidissement
- soit parce qu'il y a eu réduction des espèces soufrées par un autre mécanisme; celui-ci pourrait être dû à l'oxydation du Ti en TiO_2 bien que le réacteur ait été préalablement passivé par formation d'une couche de TiO_2.

Pour les concentrations en acide supérieures à 4,5 mole/l, les résultats expérimentaux obtenus dans les capsules en or sont beaucoup moins comparables à ceux relatifs au réacteur en alliage de titane. Dans le réacteur en alliage de titane, TiO_2 hydraté a été identifié démontrant l'existence d'une réaction parasite entre le fluide et la paroi du réacteur, résultat à rapprocher de la présence de H_2S. C'est pour cette raison que la discussion et les conclusions se rapportent principalement aux expériences réalisées dans les capsules en or.

5.2 - Analyse des résultats préliminaires

Les résultats montrent que la composition du système se stabilise pour des durées d'expériences supérieures à 15 jours. Le temps nécessaire à un état stationnaire est également fonction du volume de la capsule. Dans des grosses capsules de volume supérieur ou égal à 16 cm^3, les concentrations n'atteignent même pas de valeur stable pour une durée supérieure à 35 jours. Cela pourrait provenir d'une part de la faible valeur du rapport de la surface du graphite sur le volume de la solution et d'autre part de l'absence d'agitation. Ainsi, seules les

durée (jours)	volume (cm3)	CO2 10E3 mole/kg eau	SO2(aq) 10E3 mole/kg eau	H2S2O3(aq) 10E3 mole/kg eau	SO2 + H2S2O3 10E3 mole/kg eau	CO2 attendu 10E3 mole/kg eau
0,8	1,9	0,625*	0,842	2,53	3,37	5,47
0,8	1,9	non analysé	1,1	2,2	3,3	4,95
1,8	1,9	0,207*	1,31	3,16	4,67	6,96
3	1,9	0,371*	1,579	2,63	4,21	6,05
3	1,9	0,649**	1,747	2,52	4,26	5,91
28	1,9	non analysé	1,68	2,95	4,63	
28	1,9	non analysé	1,84	2,8	4,64	
28	1,9	0,803**	1,74	2,84	4,58	6,55
28	1,9	0,803**	1,67	2,84	4,51	6,51
31	1,9	1,702**	1,47	3,37	4,84	7,47
31	1,9	1,723**	1,79	3,28	5,07	7,45
33	1,9	1,697**	1,75	3,2	4,95	7,27

*: spectrométrie de masse **: chromato. en phase gazeuse	H2SO4=0,04m T= 300°C P= 500 bar

tableau 22 : influence de la durée de réaction la formation de CO_2, SO_2, $H_2S_2O_3$ lors de l'oxydation du graphite dans H_2SO_4 0,04 m à 300°C et P=500 bar

expériences réalisées dans des capsules de volume inférieur ou égal à 2,56 cm^3 et dont la durée est supérieure ou égale à 9 jours sont données dans le tableau 21. Les données montrent des concentrations stables pour des temps supérieurs à 15-20 jours.

Les variations des concentrations de CO_2, SO_2 et de $H_2S_2O_3$ en fonction de la concentration initiale de H_2SO_4 sont très similaires et semblent refléter les mêmes processus chimiques concernant la dissolution du graphite pour toute la gamme de concentrations. Les réactions redox que l'on peut envisager sont fonction du degré d'oxydation des espèces soufrées et de leur prédominance probable; nous supposons en outre qu'il n'y a qu'un seul état d'oxydation pour le carbone:

$$C_{Gr} + 2H_2SO_{4(aq)} = CO_{2(aq)} + 2SO_{2(aq)} + 2\,H_2O_{(L)} \quad (3) \quad \xi_3$$

$$2C_{Gr} + 2H_2SO_{4(aq)} = 2CO_{2(aq)} + H_2S_2O_{3(aq)} + H_2O_{(L)} \quad (4) \quad \xi_4$$

où ξ_3 et ξ_4 représentent les degrés d'avancement des réactions 3 et 4.

5.3 - Etude de la cinétique d'oxydation

De manière à préciser les résultats précédents, de nouvelles expériences ont été réalisées à 300 et 350°C dans des capsules d'or de faible volume (1,6 à 1,9 cm^3), sous une pression de 500 bar. La concentration en acide sulfurique a été maintenue constante et égale à 0,04 M. Les expériences ont duré de 3 heures à 33 jours. Les résultats obtenus sont récapitulés dans les tableaux 22 et 23 et sont représentés par les figures 104 et 105.

A 300°C, les quantités de SO_2 et de $H_2S_2O_3$ analysées montrent qu'un état stationnaire est atteint après seulement 3 journées de chauffage avec des valeurs de l'ordre de 1,7. 10^{-3} mole/kg eau pour SO_2 et environ 3. 10^{-3} mole/kg eau pour $H_2S_2O_3$. Pour les expériences réalisées à 350°C, un état stationnaire est atteint également très rapidement, les quantités maximales de SO_2 et de $H_2S_2O_3$ sont de l'ordre respectivement de $2{,}8.10^{-3}$ mole/kg eau et de 4.10^{-3} mole/kg eau. Les analyses réalisées pour des expériences arrêtées après seulement quelques heures de chauffage montrent que la réaction d'oxydation est très rapide; en effet, à 350°C, plus de 75% de la quantité de SO_2 + $H_2S_2O_3$ totale est déjà formée après 3

durée (jours)	volume (cm3)	CO2 10E3 mole/kg eau	SO2(aq) 10E3 mole/kg eau	H2S2O3 10E3 mole/kg eau	SO2 + H2S2O3 10E3 mole/kg eau	CO2 attendu 10E3 mole/kg eau
0,125	1,6	0,256*	non analysé	non analysé		
0,125	1,6	0,57*	2,46	3	5,46	7,23
0,125	1,6	0,491*	2,81	3	5,81	7,4
1	1,6	0,496*	2,31	2,875	5,185	6,9
4	1,6	0,954**	2,69	4	6,69	9,345
5,2	1,6	non analysé	3,625	3,25	6,875	
5,2	1,6	2,583**	3,375	3,5	6,875	8,687
6,2	1,6	2,512**	2,81	3,725	6,535	8,85
6,2	1,6	non analysé	2,81	3,725	6,535	8,85
8	1,6	2,891**	2,9	3,75	6,65	8,95
8	1,6	2,825**	2,9	3,75	6,65	8,95
22	1,6	3,85**	2,6	4	6,6	9,3
30	1,6	3,8**	2,8	3,85	6,65	9,1
30	1,6	5,13**	2,5	4	6,5	9,25
30	1,6	non analysé	2,58	4	6,58	
30	1,6	non analysé	2,62	4,12	6,74	

*: spectrométrie de masse	H2SO4= 0,04m
**: chromato.en phase gazeuse	T= 350°C
	P= 500 bar

tableau 23 : influence de la durée de réaction sur la formation de CO_2, SO_2, $H_2S_2O_3$ lors de l'oxydation du graphite dans H_2SO_4 0,04 m à 350°C et P=500 bar

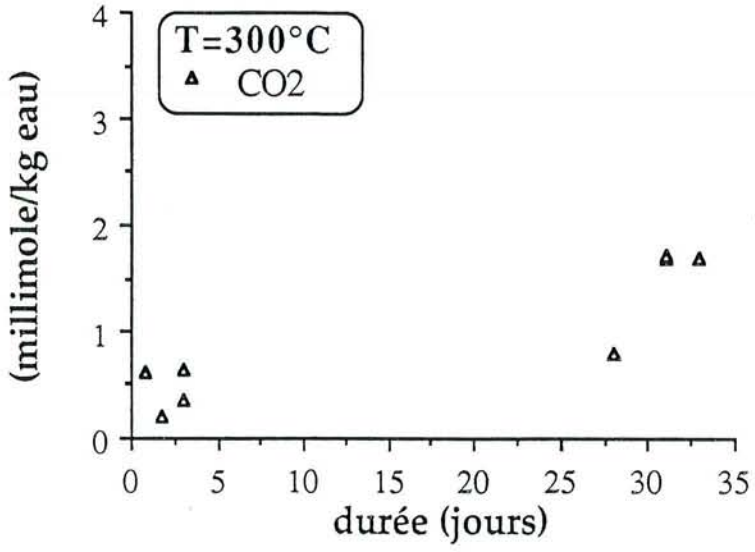


figure 104a : évolution de la concentration de CO_2 en fonction de la durée de l'expérience pour T = 300°C et P=500 bar.

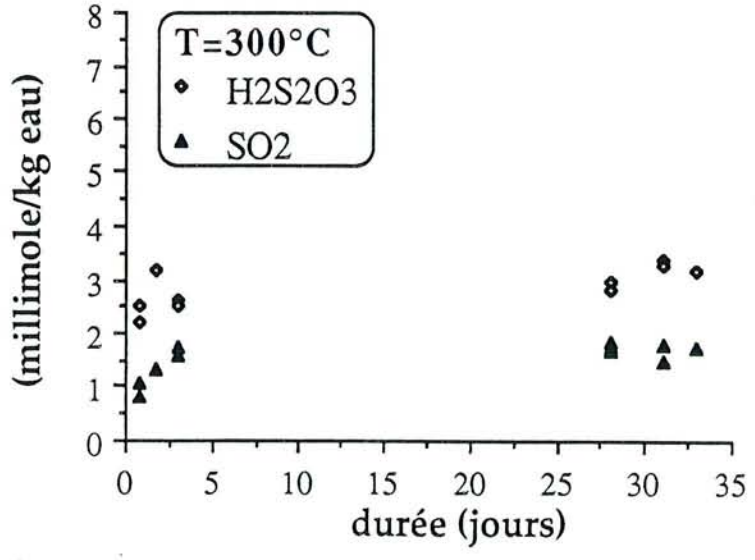


figure 104b : évolution de la concentration de SO_2 et $H_2S_2O_3$ en fonction de la durée de l'expérience pour T = 300°C et P=500 bar.

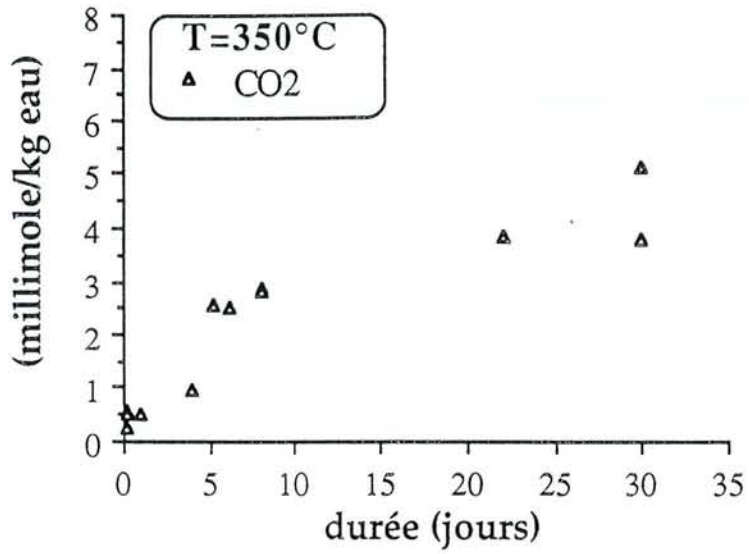


figure 105a : évolution de la concentration de CO_2 en fonction de la durée de l'expérience pour T = 350°C et P=500 bar.

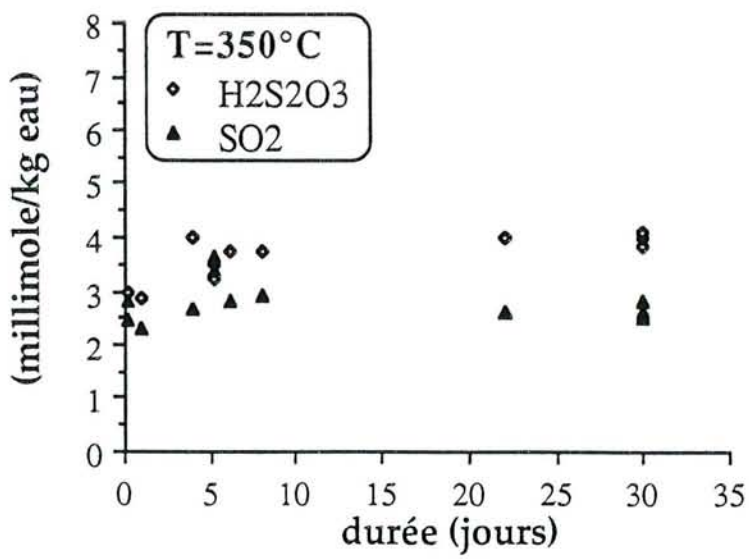


figure 105b : évolution de la concentration de SO_2 et $H_2S_2O_3$ en fonction de la durée de l'expérience pour T = 350°C et P=500 bar.

heures d'expérience. La température ne semble donc pas avoir une influence dans le processus réactionnel. Cependant, les quantités de SO_2 + $H_2S_2O_3$ totales formées à 350°C sont 1,4 fois supérieures à celles formées à 300°C; ceci montre que la réaction d'oxydation est nettement plus forte à 350°C.

En ce qui concerne le CO_2 formé, il semble que l'équilibre soit plus difficile à atteindre. De plus, si les réactions 3 et 4 sont prises en considération, la quantité de CO_2 devrait être égale à 1/2 (SO_2) + 2 ($H_2S_2O_3$) puisque (CO_2) = ξ_3 +2 ξ_4 avec ξ_3 = 1/2 (SO_2) et ξ_4 = ($H_2S_2O_3$). Or les analyses n'ont permis de détecter que des valeurs de l'ordre du dixième de celles attendues pour le CO_2 pour des courtes durées de réaction. Pour des temps plus longs, le déficit n'est plus que de un tiers ou même de un demi. L'explication du déficit en CO_2 est peut-être dû à des pertes ou à des fuites dans les pièges lors des analyses. A priori, une partie du carbone oxydé pourrait être CO dont la présence est particulièrement difficile à détecter; cependant, les différentes estimations de la concentration de CO montrent que celle-ci est inférieure à 1%.

De plus, la présence de S° n'a pas été mise en évidence au cours de ces analyses.

6 - INSERTION

Des analyses de diffraction des rayons X ont été systématiquement effectuées sur les échantillons chauffés sous pression à 250°C. Dans ces conditions de température, pression et durée, les diffractogrammes indiquent que l'insertion n'a lieu que pour l'acide pur (18 M) mais dans les mêmes proportions que sous la pression atmosphérique. Le processus d'intercalation ne peut se produire que si l'acide se décompose en SO_3 et H_2O, réaction possible que lorsque l'acide est concentré. Ces expériences montrent donc que la pression ne joue pas un rôle limitatif.

7 - CONCLUSION

Ces expériences préliminaires sur la réactivité du graphite avec des solutions d'acide sulfurique à 250°C, 300°C, 350°C et 500 bar montrent que les réactions de dissolution du graphite interviennent dans une large gamme de concentrations en acide de 0,04 mole/l à 18 mole/l. Les produits de la réaction sont : CO_2, SO_2, $H_2S_2O_3$. La dépendance de la concentration des produits de la

réaction avec la concentration en acide est plutôt faible. Ceci suggère que ces réactions devraient avoir lieu même dans le cas de fluides géologiques naturels ayant de faibles concentrations en acide sulfurique. De plus, les études cinétiques réalisées à 300 et 350°C ont montré que les concentrations de SO_2 et $H_2S_2O_3$ atteignent rapidement un état stationnaire. En revanche, le déficit de CO_2 reste encore mal compris.

Le volume réactionnel est cependant beaucoup trop petit pour obtenir des analyses chimiques suffisament précises, indispensables pour toute étude cinétique. Or les capsules d'or de plus grand volume ont montré leur limite en raison de la faible homogénéisation de la composition qui s'y produit. C'est pourquoi, un réacteur de plus grand volume est nécessaire pour poursuivre cette étude. Comme les expériences antérieures l'ont montré, il est indispensable de réaliser ce réacteur dans un matériau inerte eu égard aux conditions très oxydantes de l'acide sulfurique: l'alliage retenu est l'Hastelloy B2. Un système de prélévement des gaz et un autre de la solution permettront aussi d'analyser les espèces présentes dans le système au fur et à mesure de l'avancement de la réaction et de réaliser ainsi une véritable étude cinétique. Un agitateur permettra enfin une bonne homogénéisation du mélange réactionnel. Ce réacteur a donc été conçu et est encore en cours de fabrication.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le but de ce travail était d'étudier la réactivité du graphite dans les solutions sulfuriques entre 20 et 300°C de manière à expliquer les phénomènes d'altération observés sur le graphite naturel proche de gisements d'uranium et à déterminer l'éventuel rôle de ce minéral dans la précipitation de l'uranium. Pour cela, le système H_2O-H_2SO_4 a été décrit de H_2SO_4 pur à 0,04 M. L'uranium, sous la forme d'ions uranyle, a été également introduit dans le système de manière à déterminer son influence dans les diverses réactions. L'objectif de ces deux études parallèles était d'une part de préciser s'il était possible de former des composés d'insertion stables dans l'un et l'autre des cas et d'autre part de définir les réactions classiques d'oxydation du carbone conduisant à CO_2 et à la réduction du sulfate.

Par voie chimique, la première synthèse spontanée a pu être réalisée; la formation de composés d'insertion sulfatés sans adjonction d'oxydants supplémentaires n'avait, en effet, jamais été obtenue auparavant. L'insertion de l'acide sulfurique n'est observée que pour des températures supérieures à 190°C; la réaction devient possible pour ces températures en raison de la probable décomposition de H_2SO_4 en SO_3, puissant oxydant. Le taux maximum d'insertion est atteint autour de 240°C sous la forme d'un stade 3. A température ambiante, l'insertion ne peut se produire qu'en présence d'un agent oxydant chimique ou électrochimique. Les composés, synthétisés par l'une ou l'autre des méthodes, présentent toujours une conductivité électrique importante. Par électrochimie, cependant, contrairement à la voie chimique, il est possible de contrôler la cinétique d'insertion, de limiter le nombre de défauts et de synthétiser des stades purs jusqu'au stade 1.

La réduction électrochimique des composés insérés entraîne un phénomène de désinsertion supposé se poursuivre jusqu'à l'obtention de graphite pur. Or, lorsque des stades 8, 9 ou 10 sont formés, ce processus est bloqué par le piégeage local des espèces sulfatées dans des défauts structuraux qui se sont formés lors de l'insertion.

Lorsque des ions UO_2^{2+} sont introduits dans la solution sulfurique, ceux-ci agissent non seulement par leur caractère oxydant en favorisant l'insertion des sulfates dès la température ambiante, mais aussi en s'insérant eux-mêmes sous une forme associée avec le sulfate dans une nouvelle phase inconnue jusqu'alors. L'influence de la concentration en acide et en UO_2^{2+} a été étudiée. La concentration minimale en H_2SO_4 pour laquelle des traces d'insertion de la

phase contenant l'uranium ont été détectées est située vers 5 mol/l, la concentration en UO_3 étant maintenue égale à 0,5 mol/l. Avec l'acide pur, la phase contenant l'uranium ne s'insère que pour des concentrations supérieures à 0,08 mol/l.

L'étude cristallographique des composés uniquement sulfatés a permis d'améliorer le modèle déjà connu de densité électronique selon l'axe **c**. Pour la nouvelle phase contenant l'uranyle, les différentes techniques de diffraction des rayons X ont non seulement permis de proposer un modèle de la répartition des atomes selon l'axe **c** valables pour les stades 1 à 4 mais aussi d'établir la structure plane de cette phase.

Les études par spectroscopie Raman ont montré, en fonction du stade, des déplacements en fréquence similaires pour la phase sulfate et pour la phase contenant l'uranium pour laquelle l'influence des ions uranyle semble totalement annihilée. Le déplacement en nombre d'onde des raies Raman du premier et du deuxième ordre en fonction du stade a été mesuré pour chaque stade d'insertion. Grâce à cette méthode spectroscopique, les espèces insérées ont été caractérisées alors qu'elles n'avaient jamais été observées auparavant. De plus, par ses analyses ponctuelles, la spectroscopie Raman a mis en évidence des zones localement insérées qui n'étaient pas identifiables par diffraction des rayons X. Les spectres infrarouges apportent un éclairage complémentaire sur la dynamique des feuillets graphitiques par rapport aux spectres Raman: les implications structurales, imposées par la compatibilité de ces spectres, sont discutées. Pour le stade 1, aucune raie n'est observée en infrarouge en accord avec la symétrie d'un plan graphitique parfait.

L'oxydation poussée, par électrochimie ou par de trop fortes températures, se traduit par une importante détérioration du réseau graphitique dans lequel des liaisons C=O et C-OH se sont peut-être formées. Les différentes méthodes spectroscopiques n'ont pas permis de détecter ces liaisons.

Bien que l'insertion par voie chimique ne se produise plus pour les solutions diluées d'acide sulfurique, les expériences ont montré que le carbone était oxydé en CO_2, gaz principal analysé, alors que la principale espèce réduite du soufre est SO_2. Des piqûres de corrosion à la surface des échantillons ont été mis en évidence par microscopie électronique à balayage; ils témoignent de la destruction du réseau graphitique par formation de CO_2. Pour compléter l'étude de l'oxydation du graphite en milieu sulfurique, un réacteur inerte chimiquement, de plus grand volume, encore en cours de construction, a été conçu de manière à réaliser des prélèvements en continu dans les phases liquide et vapeur.

Les concentrations de l'acide et de l'UO_3 pour lesquelles les réactions d'insertion sont observées restent néanmoins très importantes eu égard aux compositions des fluides géologiques naturels. Pour de plus faibles concentrations, une insertion peu importante ou plus précisément une pénétration localisée peut cependant se produire sans être décelée. En effet, les techniques instrumentales utilisées ne permettent pas de détecter des stades d'insertion supérieurs à environ 12 et donc à fortiori des insertions locales. De plus, contrairement aux composés uniquement sulfatés qui se désorbent rapidement pour former des stades pauvres, les composés à uranyle s'avèrent très stables aussi bien dans le temps que thermiquement et demeurent plusieurs mois sous la forme de stade 1 ou 2. Puisque la désinsertion du sulfate ne peut pas se faire totalement et que les composés à base d'uranium sont très stables, on peut envisager le maintien, à faible concentration, d'espèces à base d'uranyle insérées dans le graphite pendant de longues durées.

D'autre part, à l'état naturel, le graphite présente souvent des défauts structuraux dont notamment des ruptures de périodicité selon l'axe **c** qui se traduisent par une augmentation de la distance entre les feuillets. Dans ces conditions, la pénétration localisée ou simplement l'adsorption de sulfate d'uranyle sur les feuillets graphitiques, sans formation réelle de composés d'insertions, est une possibilité à ne pas écarter même pour des concentrations très faibles. En extrapolant ce résultat à des temps beaucoup plus longs, une dégradation du réseau graphitique par un processus radiolytique serait alors possible. Cependant, d'autres expériences sont nécessaires pour confirmer ou infirmer de telles déductions. Cela exigerait une mise en oeuvre de techniques analytiques plus performantes permettant de mesurer d'éventuelles pénétrations localisées de l'uranium.

Le graphite peut-il jouer un rôle dans la formation des grands gisements d'uranium de type discordance du Saskatchewan? La question reste encore entière après ce travail bien que les expériences réalisées permettent de mieux délimiter le type d'expérimentation à mener et les exigences analytiques.

BIBLIOGRAPHIE

-BIBLIOGRAPHIE-

1. Al Jishi R., Dresselhaus G., Phys. Rev. B, **26**, 8, 4514 (1982).
2. Barrès O., Thèse d'Université Nancy I, (1990).
3. Besenhard J.O., Wudy E., Mohwald H., Nickl J.J., Biberacher W., Foag W., Synth. Met., **7**, 185 (1983).
4. Bouayad B., Marrouche A., Tihli M., Fuzellier H., Métrot A., Synth. Met., **7**, 159 (1983a).
5. Bouayad B, Fuzellier H., Lelaurain M., Metrot A., Rousseaux F., Synth. Met., **7**, 325 (1983b).
6. Bouayad B., Thèse 3ème cycle Nancy, (1983c).
7. Burneau A., Tazi M., Bouzat G., Talanta, **39**, 7, 743 (1992).
8. Clément J., Lagrange P., Guérard D., Rousseaux F , Analusis, **18**, 19 (1990).
9. Clinard C., Tchoubar D., Tchoubar C., Rousseaux F., Fuzellier H., Synth. Met., **7**, 333 (1983).
10. Daumas N., Hérold A., C.R. Acad. Sci. C **286**, 373 (1969).
11. Dhamelincourt P., Thèse d'Etat Lille, (1979).
12. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Adv. Phys., **30**, 2, 139 (1981).
13. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C., Chung D.D.L., Mat. Sci. Eng., **31**, 141, (1977).
14. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., in Physics and chemistry of Materials with Layered Structures, **6**, 423 (1979).
15. Eklund P.C., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Fischer J.E., Phys. Rev. B, **21**, 4705 (1980a).
16. Eklund P.C., Kambe N., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Phys. Rev. B, **18**, 12, 7069 (1978).
17. Eklund P.C., Mahan G.D., Spolar J.G., Arakawa E.T., Zhang J.M., Hoffman D.M., Phys. Rev. B, **37**, 2, 691 (1988).
18. Eklund P.C., Mahan G.D., Spolar J.G., Arakawa E.T., Zhang J.M., Hoffman D.M., Solid State Commun., **57**, 8, 567 (1986).
19. Eklund P.C., Smith D.S., Murthy R.K., Leung S.Y., Synth. Met., **2**, 99 (1980b).
20. Fitzer E., Gantner E., Rozploch F., Steinert D., High Temp.-High Press., **19**, 537 (1987).
21. Fitzer E., Rozploch F., High Temp.-High Press., **20**, 449 (1988).
22. Flandrois S., Masson J.M., Rouillon J.C., Gaultier J., Hauw G., Synth. Met., **3**, 1 (1981).
23. Fox J.J., Martin A.E., J. Chem. Soc. 884 (1939).

24. Fujii R., Repport of the Governement Industrial Research, Institute Osaka number 353, (1978).
25. Fuzellier H., Thèse d'Etat Nancy (1974).
26. Fuzellier H., Melin J., Herold A., Mat. Sci. Eng., **31**, 91, 1977.
27. Fuzellier H., Rousseaux F., Maréché J.F., McRae E., Hérold A., Proc. XVth Int. Carb. Conf. Philadelphia, **393** (1981).
28. Fuzellier H., Metrot A., Bouayad B., Hérold A., Proc. XVth Int Carb. conf. Philadelphia, **391** (1981).
29. Fuzellier H., communication personnelle.
30. Giggenbach W.F., Appl. Geochim., **2**, 143 (1987).
31. Giggenbach W.F., Geochim. Cosmochim. Acta, **46**, 159 (1982).
32. Gualberto G.M., Underhill C., Leung S.Y., Dresselhaus G., Phys. Rev. B, **21**, 2, 862 (1980).
33. Guérard D., Lagrange P., El Markini M., Herold A., C. R. Acad. Sci. Paris, série C, **287**, 179 (1978).
34. Guérard D., Zeller C., Herold A., C. R. Acad. Sci. Paris, C**283**, 437 (1976).
35. Guinier A., Théorie et technique de la radiocristallographie, 2ème ed, Dunod (1956).
36. Hanfland M., Beister H., Syassen K., Phys. Rev. B, **39**, 17, 12598 (1989).
37. Hennig G.R., J. Chem. Phys., **43**, 4, 1201 (1965).
38. Herzberg G., Molecular spectra and molecular structure, Van Nostrand Reinhold company ed., (1945).
39. Hoeve J., Quirt D., Canada Bull. Mineral., **110**, 157 (1987).
40. Hoeve J., Sibbald T.T.I., Econ. Geol., **73**, 1450 (1978).
41. Knight D.S., White W.B., J. Mater. Res., **4**, 2, 385 (1988).
42. Ladjadj M., Yaddaden A., Vast P., Couderc P., Synth. Met., 7, 153 (1983).
43. Lagrange P., Guérard D., Herold A.,Ann. Chim. Fr., **3-2**, 143 (1978).
44. Lespade P., Al Jishi R., Dresselhaus M.S., Carbon, **20**, 5, 427 (1980).
45. Lespade P., Thèse Docteur Ingénieur Bordeaux, (1982).
46. Leung S.Y., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Synth. met., **2**, 89 (1980a).
47. Leung S.Y., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Physica, **105B**, 375 (1981).
48. Leung S.Y., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Solid State Commun., **38**, 175 (1981).
49. Leung S.Y., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Phys. Rev. B, **24**, 6083 (1981).
50. Leung S.Y., Underhill C., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Solid State Commun., 33, 285 (1980b).
51. Long D.A., Raman Spectroscopy, McGraw-Hill Company ed., (1975).
52. Maeda M., Kuramoto Y., Horie C., J. Phys. Soc. Jpn., **47**, 337 (1979).

53. Metrot A., Fischer J.E., Synth Met., **3**, 201 (1981).
54. Metrot A., Fuzellier H., Carbon, **22**, 2, 131 (1984).
55. Metrot A., Synth. Met., **7**, 177 (1983).
56. Moissette A., Fuzellier H., Burneau A., Dubessy J., Guérard D., Lelaurain M., Proc. 6th Int. Symp. Intercalation Compounds, Orléans (1991a).
57. Moissette A., Moreau P., Fuzellier H., Lelaurain M., Proc. Int. Conf. Carbon. Essen, **PF8**, 629 (1992a).
58. Moissette A., Dubessy J., Fuzellier H., Guérard D., Burneau A., Proc. 25 years of SGA meeting, Source, transport and deposition of metals Nancy, (Pagel M. Leroy J. Eds), 87 (1991b).
59. Moissette A., Dadze T., Koshemchuck S., Sorokin W., Dubessy J., IVth International Symposium Experimental Mineralogy and Geochemistry, Clermont-Ferrand, Terra Nova, **4**, 30 (1992b).
60. Moss S.C., Moret R. in Graphite Intercalation Compounds I, ed. by Zabel H. and Solin S.A., 5 (Springer Verlag 1990).
61. Nakahara M., Nakayama Y., Katagiri G., Shimizu K., J. Mat. Sci., **26**, 861 (1991).
62. Nakamizo M., Tamai K., Carbon **22**, 2, 197 (1984).
63. Nemanich R.J., Solin S.A., Guérard D., Phys. Rev. B, 16, 6, 2965 (1977b).
64. Nemanich R.J., Solin S.A., Phys. Rev. B, **20**, 2, 392 (1979).
65. Nemanich R.J., Solin S.A., Solid State Commun., **23**, 417 (1977a).
66. Nguyen-Trung C., Begun G.M., Palmer D.A., Inorg. Chem., (1992).
67. Nicklow R., Wakabayashi N., Smith H.G., Phys. Rev. B, **5**, 12, 4951 (1972).
68. Ohana I., Dresselhaus M.S., Tanuma S., Phys. Rev. B, **43**, 2, 1773 (1991).
69. Ohana I., Yacoby Y., Schmeltzer D., Phys. Rev. B, **36**, 6, 3442 (1987).
70. Pagel M., C.R. Acad. Sci., série D, **280**, 2301 (1975).
71. Pagel M., J. Geol. Soc. London, **134**, 392 (1977).
72. Pagel M., Jaffrezic H., C.R. Acad. Sci. série D, **284**, 113 (1977).
73. Pagel M., Poty B., Sheppard S.M.F., in Uranium in the Pine Creek Geosyncline. International Atomic Agency, Vienna, 639 (1980).
74. Poulet H., Mathieu J.P., Spectres de vibration et symétrie des cristaux, Gordon-Breach ed., (1970).
75. Remy H. ,Lehrbuch der Anorhanichen Chemie, T.I. Leipzig, (1960).
76. Saint-Jean M., Menant M.,Nguyen Hy Hau, Rigaux C., Synth. Met., **8**, 189 (1983).
77. Sato Y., Kamo M., Setaka N., Carbon, **16**, 279 (1978).
78. Sinha K., Menendez J., Phys. Rev. B, **41**, 15, 10845 (1990).
79. Solin S.A. in Graphite Intercalation Compounds I, ed. by Zabel H. and Solin S.A, 157 (Springer Verlag 1990).
80. Solin S.A., Mater. Sci. Engng., **31**, 153 (1977).

81. Solin S.A., Physica **99B**, 443 (1980).
82. Solin S.A., Physica, **99B**, 443 (1980).
83. Syassen K., Sonnenshein R., Hanfland M., Beister H.J., Synth. Met., **34**, 293 (1989).
84. Tuinstra F., Koenig J.L., J. Chem. Phys., **53**, 3, 1126 (1970).
85. Turrell G., Infrared and Raman spectra of crystals, Academic press ed., (1972).
86. Underhill C., Leung S.Y., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Solid State Commun., **29**, 769 (1979).
87. Wang A., Dhamelincourt P., Dubessy J., Guérard D., Landais P., Lelaurain M., Carbon, **27**, 209 (1989).
88. Yacoby Y., Ohana I., Synth. Met., **23**, 321 (1988).
89. Young A., Koppel J.U., J. Chem. Phys., **42**, 357 (1965).
90. Yoshikawa M., Katagiri G., Ishida A., Ono M., Matsumura K., Appl. Phys. Lett., **55**, 25, 2608 (1989).
91. Zeller C., Rev. Sci. Instrum., 50, 602 (1979).
92. Ziegenbein D., Johannes W., N. Jb. Miner. Mh. **H7**, 289 (1980)

ANNEXES

- ANNEXE A -

ETUDE DES REFLEXIONS [00l]

1.) Les intensités des réflexions 00l sont calculées à l'aide de la relation:

$$I_{00l\ mesuré} = K.N.A.Lp.\ |F_{00l\ mesuré}|^2$$

dans laquelle:
N: facteur de multiplicité, identique pour toutes les réflexions 00l
K: coefficient de température, supposé constant dans une première approche
A: facteur d'absorption, supposé constant
Lp: facteur de Lorentz polarisation, fonction de l'angle de diffraction
$|F_{00l}|$: facteur de structure

Lp s'écrit: $Lp = (1/\sin 2\theta) . (1+\cos^2 2\alpha . \cos^2 2\theta)/(1+\cos^2 2\alpha)$

où α est l'angle de réflexion du monochromateur à lame de quartz ($\alpha = 6°4'$ pour la radiation Kα de l'anticathode au molybdène)
et θ est l'angle de Bragg

$$| F_{00l} |^2 = | \Sigma_i f_i \cos 2\pi.l.z_i |^2 + | \Sigma_i f_i \sin 2\pi.l.z_i |^2$$

où f_i est le facteur de diffusion de l'atome i situé à la cote z_i. Les valeurs de f_i sont données dans les tables internationales.
Or, comme la maille comporte un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe c,
$| \Sigma_i f_i \sin 2\pi.l.z_i |^2$ est nul, de sorte que $\mathbf{| F_{00l} |^2 = | \Sigma_i f_i \cos 2\pi.l.z_i |^2}$

La comparaison entre les facteurs de structure calculés et observés se fait alors par l'intermédiaire d'un facteur résiduel R défini par:

$$R\ (\%) = (\Sigma_l | | F_{mesuré} | - | F_{calculé} | |) / \Sigma_l | F_{mesuré} |$$

Lorsque le facteur résiduel prend des valeurs voisines de 10%, le modèle est considéré être en bon accord avec l'expérience; cependant, il peut encore être amélioré en tenant compte du facteur d'agitation thermique.

Dans ce cas, le facteur de structure est de la forme:

$$|F_{00l}| = \sum_i f_i \exp\left(-B_i \left(\frac{\sin\theta_{00l}}{\lambda}\right)^2\right). \cos(2\pi l z_i)$$

B étant généralement de l'ordre de 2,5 pour l'atome de carbone dans le graphite.
Le modèle moyen ainsi défini va nous permettre de tracer la fonction densité électronique du cristal selon la direction c.

2.) La distribution de la densité électronique unidimensionnelle $\rho(z)$ dans la direction perpendiculaire aux plans graphitiques représente en fait la projection sur l'axe c de la densité électronique de l'ensemble du cristal.

$$\rho_Z = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\vec{Z}) \exp(-2\pi i \vec{Z}.\vec{z})\, d\vec{Z}$$

où z est vecteur de l'espace direct et Z un vecteur de l'espace réciproque colinéaires à **c** (z.Z=1).

Pour les mêmes raisons de symétrie que précédemment, l'intégrale se transforme en une simple somme qui peut s'écrire:

$$\rho_Z = F_{000} + 2\sum_{l=1}^{\infty} F_{00l} \cos\left(\frac{2\pi z l}{Ic}\right)$$

F_{000} peut être assimilé à une constante et finalement:

$$\rho_{(Z)\,\text{expérimental}} \# \sum_{l=0}^{n} F_{00l} \cos\left(\frac{2\pi l z}{Ic}\right)$$

Le signe du facteur de structure est donné par le calcul des $|F_{00l}|$ du modèle moyen.

-ANNEXE B-

MODELISATION SPATIALE DU SULFATE INSERE

De manière à garder une réalité physique à ce modèle, le tétraèdre formé par le sulfate est supposé demeurer symétrique lorsque les cotes des atomes d'oxygène varient, l'influence des atomes d'hydrogène étant négligée. Ainsi, les cotes des atomes d'oxygène peuvent être exprimées en fonction de deux angles p et t. L'angle p est l'angle formé par l'axe **c** (perpendiculaire aux plans graphitiques) et l'axe formé par le soufre central et l'oxygène noté zéro. Le second angle,noté t, est celui formé par la projection de l'axe c sur le plan P dans lequel sont les trois atomes d'oxygènes restants et un oxygène noté 1 (les deux autres sont équivalents).

Les angles étant exprimés en radian et le soufre situé sur la cote 0, les cotes des atomes d'oxygène sont:

$cote(O_0)=l.\cos(p)$

$cote(O_i)=-d.\cos(p)-R.\cos(t+(2.(i-l).\pi/3).\sin(p)$

avec $d= l.\cos(q).\sin(a)$

$R=2.(2.l.\sin(q).\cos(\pi/6))/3$

$a=Acos(\tan(q).\tan(\pi/6))$

l= distance soufre-oxygène= 152pm

q: angle oxygène-soufre-oxygène/2

i=1 à 3

Toutes les positions sont étudiées en faisant varier les angles p de 0 à 89° et t de 0 à 120°. L'optimisation se fait sur le facteur résiduel R. Les meilleures valeurs obtenues correspondent à la situation pour laquelle deux des oxygènes sont situés à la cote 100 pm et les deux autres à la cote 70 pm et ce quelles que soient les valeurs des angles p et t. Les oxygènes semblent donc jouer des rôles symétriques ce qui parait logique de même qu'il semble logique que les solutions puissent être groupées par deux (de sorte que la somme des angles p fasse 109°28' et la somme des angles t 120°), ces positions étant équivalentes dans l'espace (figure B).

-ANNEXE C-

EVALUATION DE LA PENETRATION DES ATOMES D'OXYGENE DANS LES COUCHES DE GRAPHITE

En considérant que les orbitales π du graphite sont à peu près positionnées de la façon décrite sur la figure C1 et que les nuages électroniques peuvent être assimilés à des pseudo sphères dures, la pénétration de l'oxygène dans l'hexagone de graphite peut être estimée.

Si e est l'enfoncement maximum de l'atome d'oxygène,

$e = R + 71 - ((R + 71)^2 - 142^2)^{1/2}$ en pm

avec R: rayon de l'oxygène

Cependant, il est difficile de déterminer sous quelle forme est l'oxygène et donc d'apprécier son rayon. En appliquant la formule pour R=140 pm (rayon ionique), e vaut 55 pm ce qui permet d'estimer une pénétration maximale de l'oxygène proche de 50 pm (figure C2).

-ANNEXE D-

Cette annexe présente les tableaux regroupant les intensités et les facteurs de structure observés et calculés pour chacun des stades sulfate et GUS et pour chacune de leur configuration.

I - Les composés graphite-sulfate

1. Le stade 2

1.1 Modèle établi par Bouayad

Réflexions 00l	F observé	F calculé	I observée	I calculée
1	-7,031	-6,605	1,5	1,32
2	12,258	14,065	2,27	2,98
3	100	100	100	100
4	-57,211	-57,718	24,3	24,73
5	0	-0,978	0	0,0056
6	30,071	28,945	4,35	4,02
7	-40,075	-52,028	6,5	10,95
8	13,585	13,447	0,64	0,63
9	17,095	20,126	0,88	1,22
10	-19,168	-24,459	0,97	1,136
11	19,64	36,846	0,9	3,16
12	4,104	20,913	0,035	0,91
13	-12,701	-7,791	0,3	0,112
14	13,833	42,056	0,32	2,95

R =27,2%

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	0	1	
O	85	4	Ic = 1135 pm
C	400	15	

1.2 Modèle dans lequel les atomes d'oxygène du sulfate sont disposés sur deux cotes différentes; le sulfate est maintenu à égale distance des deux couches de carbone.

Réflexions 00l	F observé	F calculé	I observée	I calculée
1	-7,031	-6,748	1,5	1,45
2	12,258	13,768	2,27	3,08
3	100	100	100	100
4	-57,211	-54,3	24,3	22,15
5	0	0,596	0	0,011
6	30,071	31,603	4,35	4,67
7	-40,075	-48,963	6,5	9,83
8	13,585	16,376	0,64	1
9	17,095	21,961	0,88	1,34
10	-19,168	-24,471	0,97	1,58
11	19,64	34,872	0,9	2,93
12	4,104	17,019	0,035	0,54
13	-12,701	-12,967	0,3	0,29
14	13,833	36,789	0,32	2,32

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	0	1	R = 23,07%
O	70	2	
O	100	2	Ic = 1135 pm
C	400	15	

1.3 Modèle dans lequel l'atome de soufre est légèrement excentré, les atomes d'oxygène étant disposés sur trois cotes.

Réflexions 00l	F observé	F calculé	I observée	I calculée
1	-7,031	-7,465	1,5	1,69
2	12,258	12,389	2,27	2,31
3	100	100	100	100
4	-57,211	-56,84	24,3	24
5	0	0,64	0	0,0024
6	30,071	33,357	4,35	5,35
7	-40,075	-49,167	6,5	9,78
8	13,585	15,695	0,64	0,85
9	17,095	18,334	0,88	1,01
10	-19,168	-32,46	0,97	2,78
11	19,64	25,436	0,9	1,51
12	4,104	5,916	0,035	0,072
13	-12,701	-24,29	0,3	1,09
14	13,833	28,357	0,32	1,34

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	20	1	R = 18,5%
O	67	2	
O	89	1	Ic = 1135 pm
O	126	1	
C	400	15	

1.4 Même modèle que (**1.3**) mais avec introduction du facteur d'agitation thermique B.

Réflexions 00l	F observé corrigé, B=2	F calculé	I observée corrigée	I calculée
1	-6,813	-7,465	1,41	1,69
2	12,021	12,389	2,18	2,31
3	100	100	100	100
4	-58,78	-56,84	25,6	24
5	0	0,64	0	0,0024
6	33,395	33,357	5,36	5,35
7	-46,8	-49,167	8,87	9,78
8	16,82	15,695	0,98	0,85
9	22,608	18,334	1,53	1,01
10	-27,295	-32,46	1,97	2,78
11	30,337	25,436	2,14	1,51
12	6,934	5,916	0,099	0,072
13	-23,645	-24,29	1,04	1,09
14	28,588	28,357	1,36	1,34

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	20	1	R = 2,65%
O	67	2	
O	89	1	Ic = 1135 pm
O	126	1	
C	400	15	

2. Le stade 1

2.1 Le modèle établi pour le stade 2 (**1.3**) est extrapolé au stade 1.

Réflexions 00l	F observé	F calculé	I observée	I calculée
1	-3,302	-3,043	0,22	0,19
2	100	100	100	100
3	-49,5	-49,7	16,1	16,22
4	31,94	32,255	4,7	5,02
5	-37,27	-40,015	5,23	6,03
6	30,87	28,711	2,9	2,51
7	-13,955	-23,353	0,49	1,37
8	24,111	27,008	1,23	1,54
9	-14,137	-19,945	0,36	0,71
10	17,407	24,544	0,47	0,93

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	20	1	R = 10,135%
O	67	2	
O	89	1	Ic = 800 pm
O	126	1	
C	400	7,5	

2.2 Même modèle que (2.1) avec prise en compte de l'agitation thermique.

Réflexions 001	F observé corrigé, B=2	F calculé	I observée corrigée	I calculée
1	-3,227	-3,043	0,21	0,19
2	100	100	100	100
3	-51,473	-49,7	17,41	16,22
4	34,265	32,255	5,66	5,02
5	-43,927	-40,015	7,26	6,03
6	39,656	28,711	4,78	2,51
7	-19,84	-23,353	0,99	1,37
8	38,335	27,008	3,1	1,54
9	-25,816	-19,945	1,19	0,71
10	36,889	24,544	2,1	0,93

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	20	1	R = 3,98%
O	67	2	
O	89	1	Ic = 800 pm
O	126	1	
C	400	7,5	

3. Le stade 3

3.1 Le modèle établi pour le stade 2 (1.3) est extrapolé au stade 3.

Réflexions 001	F observé	F calculé	I observée	I calculée
1	-8,043	-7,408	2,62	2,22
2	0	0,749	0	0,01
3	13,707	18,524	2,52	4,6
4	100	100	100	100
5	-56,12	-59,481	25	28,08
6	-10,335	-9,85	0,7	0,64
7	7,099	10,025	0,28	0,55
8	34,461	31,967	5,7	4,87
9	-49,856	-53,925	10,45	12,22
10	6,347	8,388	0,15	0,26
11	13,428	14,489	0,6	0,69
12	15,401	12,037	0,71	0,43
13	-27,319	-37,161	2,02	3,73
14	19,231	23,221	0,91	1,32
15	11,749	10,389	0,31	0,24

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	20	1	R = 11,04%
O	67	2	
O	89	1	Ic = 1470 pm
O	126	1	
C	400	15	
C	735	7,5	

3.2 Même modèle que (**3.1**) avec prise en compte de l'agitation thermique.

Réflexions 00l	F observé corrigé, B=2	F calculé	I observée corrigé	I calculée
1	-7,766	-7,408	2,44	2,22
2	0	0,749	0	0,01
3	13,485	18,524	2,44	4,6
4	100	100	100	100
5	-57,295	-59,481	25,06	28,08
6	-10,825	-9,85	0,77	0,64
7	7,662	10,025	0,32	0,55
8	38,515	31,967	7,11	4,87
9	-57,952	-53,925	14,11	12,22
10	7,709	8,388	0,22	0,26
11	17,123	14,489	0,97	0,69
12	20,714	12,037	1,28	0,43
13	-38,924	-37,161	4,14	3,73
14	29,17	23,221	2,09	1,32
15	19,06	10,389	0,81	0,24

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	20	1	R = 6,13%
O	67	2	
O	89	1	**Ic = 1470 pm**
O	126	1	
C	400	15	
C	735	7,5	

3.3 Même modèle que (**3.1**) mais modification de la distance interplanaire di=790 pm au lieu de 800 pm (soit Ic=1460 pm au lieu de 1470 pm).

Réflexions 00l	F observé	F calculé	I observée	I calculée
1	-8,043	-6,577	2,62	1,75
2	0	0,225	0	0,0007
3	13,707	16,239	2,52	2,64
4	100	100	100	100
5	-56,12	-56,901	25	25,7
6	-10,335	-11,972	0,7	0,93
7	7,099	8,069	0,28	0,36
8	34,461	34,18	5,7	5,6
9	-49,856	-52,072	10,45	11,39
10	6,347	5,389	0,15	0,11
11	13,428	14,108	0,6	0,66
12	15,401	15,181	0,71	0,69
13	-27,319	-37,274	2,02	3,75
14	19,231	19,731	0,91	0,95
15	11,749	11,76	0,31	0,31

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	20	1	R = 5,99%
O	67	2	
O	89	1	**Ic = 1460 pm**
O	126	1	
C	400	15	
C	735	7,5	

3.4 Même modèle que (3.3) avec prise en compte de l'agitation thermique.

Réflexions 001	F observé corrigé, B=2	F calculé	I observée corrigé	I calculée
1	-7,766	-6,577	2,44	1,75
2	0	0,225	0	0,0007
3	13,485	16,239	2,44	2,64
4	100	100	100	100
5	-57,295	-56,901	25,06	25,7
6	-10,825	-11,972	0,77	0,93
7	7,662	8,069	0,32	0,36
8	38,515	34,18	7,11	5,6
9	-57,952	-52,072	14,11	11,39
10	7,709	5,389	0,22	0,11
11	17,123	14,108	0,97	0,66
12	20,714	15,181	1,28	0,69
13	-38,924	-37,274	4,14	3,75
14	29,17	19,731	2,09	0,95
15	19,06	11,76	0,81	0,31

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	20	1	R = 4,72%
O	67	2	
O	89	1	Ic = 1460 pm
O	126	1	
C	400	15	
C	735	7,5	

4 Le stade 4

4.1 Le modèle établi pour le stade 2 (1.3) est extrapolé au stade 4.

Réflexions 001	F observé	F calculé	I observée	I calculée
1	-7,217	-6,669	2,64	2,25
2	-3,143	-2,448	0,25	0,15
3	4,937	5,516	0,41	0,51
4	19,482	21,659	4,77	5,89
5	100	100	100	100
6	-59,683	-60,753	29,5	30,5
7	-7,344	-14,772	0,38	1,53
8	0,479	1,002	0,0014	0,006
9	3,607	12,856	0,07	0,89
10	7,366	30,527	0,26	4,46

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	20	1	R = 21,3%
O	67	2	
O	89	1	Ic = 1805 pm
O	126	1	
C	400	15	
C	735	7,5	
C	1070	7,5	

4.2 Même modèle que (**4.1**) avec prise en compte de l'agitation thermique.

Réflexions 001	F observé corrigé, B=2	F calculé	I observée corrigée	I calculée
1	-6,892	-6,669	2,4	2,25
2	-3,019	-2,448	0,23	0,15
3	4,788	5,516	0,39	0,51
4	19,148	21,659	4,61	5,89
5	100	100	100	100
6	-60,955	-60,753	30,77	30,5
7	-7,69	-14,772	0,42	1,53
8	0,516	1,002	0,0016	0,006
9	4,016	12,856	0,086	0,89
10	8,506	30,527	0,34	4,46

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	20	1	R = 4,83%
O	67	2	
O	89	1	Ic = 1805 pm
O	126	1	
C	400	15	
C	735	7,5	
C	1070	7,5	

II - Les composés GUS

1. Le stade 2

Réflexions 00l	F observé	F calculé	I observée	I calculée
1	9,56	9,601	2,77	2,79
2	33,188	35,329	16,63	18,84
3	100	100	100	100
4	-42,227	-42,801	13,25	13,61
5	26,897	25,88	4,25	3,93
6	36,702	35,319	6,5	6,02
7	-25,573	-31,183	2,66	3,95
8	38,451	38,315	5,16	5,12
9	18,685	16,719	1,06	0,85
10	-6,121	-13,383	0,1	0,48
11	39,017	39,425	3,6	3,67

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	26	1,1	R = 5,45%
U	0	0,183	
O	64	2,2	Ic = 1190 pm
O	116	2,2	
O	170	0,36	
C	427,5	15,2	

2. Le stade 1

2.1 Le modèle établi pour le stade 2 est extrapolé au stade 1.

Réflexions 00l	F observé	F calculé	I observée	I calculée
1	24,574	23,279	12,17	10,92
2	100	100	100	100
3	-18,613	-21,289	2,28	2,98
4	46,824	44,849	10,63	9,75
5	-7,788	-14,084	0,23	0,75
6	42,175	40,301	5,47	4,99
7	0	-3,884	0	0,013
8	31,658	33,813	2,16	2,46
9	-2,33	-7,149	0,01	0,09
10	25,924	24,035	1,07	0,92
11	-6,844	-11,062	0,065	0,16

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	26	1,1	R = 10,13%
U	0	0,183	
O	64	2,2	Ic = 855 pm
O	116	2,2	
O	170	0,366	B=2
C	427,5	7,6	R=6,05%

2.2 Même modèle que (**2.1**) mais avec le rapport molaire (S/U)=5 au lieu de 6.

Réflexions 00l	F observé	F calculé	I observée	I calculée
1	24,574	26,993	12,17	14,68
2	100	100	100	100
3	-18,613	-17,067	2,28	1,92
4	46,824	47,108	10,63	10,75
5	-7,788	-9,66	0,23	0,35
6	42,175	42,25	5,47	5,49
7	0	-0,899	0	0,002
8	31,658	35,281	2,16	2,68
9	-2,33	-4,101	0,01	0,03
10	25,924	25,959	1,07	1,07
11	-6,844	-8,145	0,065	0,092

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	26	1,1	R =4,5%
U	0	0,22	
O	64	2,2	Ic = 855 pm
O	116	2,2	
O	170	0,44	
C	427,5	7,6	

2.3 Même modèle que (**2.1**) mais en modifiant la période d'identité, soit di=Ic=860 pm au lieu de 855 pm.

Réflexions 00l	F observé	F calculé	I observée	I calculée
1	24,572	23,313	12,17	10,95
2	100	100	100	100
3	-18,609	-20,017	2,28	2,89
4	46,804	44,737	10,63	9,71
5	-7,784	-14,153	0,23	0,76
6	42,157	39,996	5,47	4,92
7	0	-3,73	0	0,03
8	31,625	33,66	2,16	2,44
9	-2,327	-6,716	0,01	0,08
10	25,903	23,874	1,07	0,91
11	-6,835	-10,684	0,065	0,15

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	26	1,1	R = 9,86%
U	0	0,183	
O	64	2,2	Ic =860 pm
O	116	2,2	
O	170	0,366	B=2
C	427,5	7,6	R=6%

2.4 Même modèle que (2.3) mais avec un rapport molaire (S/U)=5 au lieu de 6.

Réflexions 001	F observé	F calculé	I observée	I calculée
1	24,572	27,012	12,17	14,7
2	100	100	100	100
3	-18,609	-16,779	2,28	1,85
4	46,804	46,978	10,63	10,7
5	-7,784	-9,739	0,23	0,36
6	42,157	41,966	5,47	5,42
7	0	-0,749	0	0,001
8	31,625	35,123	2,16	2,66
9	-2,327	-3,703	0,01	0,02
10	25,903	25,801	1,07	1,06
11	-6,835	-7,771	0,065	0,084

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	26	1,1	R = 4,32%
U	0	0,22	
O	64	2,2	Ic =860 pm
O	116	2,2	
O	170	0,44	
C	427,5	7,6	

3. Les stade 3 et 4

Le modèle établi pour le stade 2 est extrapolé aux stades 3 et 4

Réflexions 001	F observé	F calculé	I observée	I calculée
1	5,965	5,077	1,44	1,04
2	15,94	17,965	5,13	6,51
3	35,302	40,087	16,71	21,54
4	100	100	100	100
5	-57,599	-56,281	26,35	23,16
6	12,65	13,544	1,05	1,2
7	27,794	27,175	4,3	4,11
8	28,83	27,903	4	3,75
9	-37,828	-42,173	6,04	7,5
10	37,025	35,503	5,13	4,72
11	20,085	21,086	1,35	1,48

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	26	1,1	R = 4,835%
U	0	0,183	
O	64	2,2	Ic = 1525 pm
O	116	2,2	
O	170	0,366	
C	427,5	15,2	
C	762,5	7,6	

Réflexions 00l	F observé	F calculé	I observée	I calculée
1	4,508	2,873	1,03	0,42
2	11,018	10,294	3,07	2,68
3	20,521	23,822	7,08	9,54
4	38,296	42,493	18,42	22,67
5	100	100	100	100
6	-64,417	-66,779	34,37	36,93
7	0	5,492	0	0,21
8	20,887	21,356	2,67	2,79
9	24,21	23,756	3,16	3,04
10	20,911	21,644	2,1	2,24
11	-41,881	-50,035	7,57	10,8
12	34,565	34,113	4,67	4,55

atome	cote (pm)	stoechiométrie	
S	26	1,1	R = 7,33%
U	0	0,183	
O	64	2,2	Ic = 1855 pm
O	116	2,2	
O	170	0,366	
C	427,5	15,2	
C	762,5	7,6	
C	1097,5	7,6	

UNIVERSITE DE NANCY I

NOM DE L'ETUDIANT : Monsieur MOISSETTE Alain

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I
en CHIMIE & PHYSICO-CHIMIE MOLECULAIRES

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 13 MAI 1993 n° 168

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

UNIVERSITE NANCY I
LE PRESIDENT

M. BOULANGÉ

- Résumé -

Ce travail est consacré à l'étude de la réactivité du graphite dans les solutions sulfuriques avec ou sans ions uranyles entre 20 et 300°C. Il avait pour but d'expliquer les phénomènes d'altération observés sur le graphite naturel proche de gisements d'uranium et de déterminer l'éventuel rôle du graphite dans la précipitation de ce minerai.

Avec l'acide sulfurique, la première synthèse spontanée de composés d'insertion a été réalisée par voie chimique sans adjonction d'oxydants.

L'introduction d'ions uranyles dans la solution sulfurique facilite non seulement l'insertion des sulfates grâce à leur caractère oxydant, mais aussi entraîne la formation d'une nouvelle phase dans laquelle les ions uranyles sont associés aux sulfates. La structure de la phase uranyle-sulfate a été étudiée par diffraction des rayons X.

Les composés obtenus ont été caractérisés par les spectroscopies Raman et infrarouge. Les espèces insérées ont été également mises en évidence.

Enfin, une étude sous pression a été réalisée pour déterminer les réactions redox classiques entre graphite et solutions sulfuriques diluées.

Mots clefs : graphite - acide sulfurique - uranyle - insertion - oxydation - diffraction des rayons X - spectroscopie Raman - spectroscopie infrarouge