



**HAL**  
open science

# Réactivité électrochimique de phases cristallines [alpha], [beta] et HTMo<sub>6</sub>SE<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> et de films minces : étude de l'intercalation de Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup>

Zainhia Kaidi

► **To cite this version:**

Zainhia Kaidi. Réactivité électrochimique de phases cristallines [alpha], [beta] et HTMo<sub>6</sub>SE<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> et de films minces : étude de l'intercalation de Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup>. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 2000. Français. NNT : 2000METZ047S . tel-01775411

**HAL Id: tel-01775411**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775411v1>**

Submitted on 24 Apr 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**UNIVERSITE DE METZ**

**UFR Sciences Fondamentales  
et Appliquées**

**THESE**

Présentée devant l'Université de Metz pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université de METZ**

**(Mention Electrochimie - Chimie du Solide)**

par

Zainhia KAIDI

**REACTIVITE ELECTROCHIMIQUE DE PHASES**

**CRISTALLINES  $\alpha$ ,  $\beta$  ET  $\text{HTMO}_6\text{SE}_{8-x}\text{S}_x$**

**ET DE FILMS MINCES.**

**ETUDE DE L'INTERCALATION DE  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ET  $\text{Cd}^{2+}$**

Soutenue le 21 décembre 2000 devant la commission d'examen

**Membres du jury**

**Rapporteurs :** R. CHEVREL, Directeur de Recherches CNRS à l'Université de Rennes  
H. TAKENOUTI, Directeur de Recherches CNRS à l'Université Pierre et Marie Curie

**Examineurs :** A. METROT, Professeur à l'Université de Reims  
C. BOULANGER, Maître de Conférences à l'Université de METZ  
J.M. LECUIRE, Professeur à l'Université de METZ

**Invité :** N. STEIN, Maître de Conférences à l'Université de METZ

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2000 143 S
Cote	S/M3 00/47
Loc	Magasin

**UNIVERSITE DE METZ**

**UFR Sciences Fondamentales  
et Appliquées**

**THESE**

Présentée devant l'Université de Metz pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université de METZ**

**(Mention Electrochimie - Chimie du Solide)**

par

Zainhia KAIDI

**REACTIVITE ELECTROCHIMIQUE DE PHASES**

**CRISTALLINES  $\alpha$ ,  $\beta$  ET  $\text{HTMO}_6\text{SE}_{8-x}\text{S}_x$**

**ET DE FILMS MINCES.**

**ETUDE DE L'INTERCALATION DE  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ET  $\text{Cd}^{2+}$**

Soutenue le 21 décembre 2000 devant la commission d'examen

**Membres du jury**

- Rapporteurs :** R. CHEVREL, Directeur de Recherches CNRS à l'Université de Rennes  
H. TAKENOUTI, Directeur de Recherches CNRS à l'Université Pierre et Marie Curie
- Examineurs :** A. METROT, Professeur à l'Université de Reims  
C. BOULANGER, Maître de Conférences à l'Université de METZ  
J.M. LECUIRE, Professeur à l'Université de METZ
- Invité :** N. STEIN, Maître de Conférences à l'Université de METZ

*A Papa, en témoignage de mon Amour et de ma Reconnaissance*

*A Maman, avec toute mon Affection*

*A mes Sœurs, pour leur présence et leur soutien*

*A mes Frères, pour leurs encouragements*

*Au Petit Bout de Vie et de Bonheur*

*A Hakim, pour tout ce que tu m'apportes*

Le présent travail a été effectué au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux de l'Université de Metz, Laboratoire associé au CNRS, UMR 75-55 et dirigé par M. le Professeur J.M. LECUIRE. Je le remercie vivement de m'avoir accueillie au sein de son équipe et de m'avoir apporté la formation scientifique que j'ai acquise au cours de ces années. Je tiens également à présenter ma profonde reconnaissance à Mme C. BOULANGER, Maître de Conférences à l'Université de Metz, qui a co-dirigé ce travail et qui a su me soutenir et me conseiller tout au long des diverses épreuves qui caractérisent le travail de thèse.

Je remercie vivement M. A. METROT, Professeur à l'Université de Reims, pour avoir accepté la présidence de mon jury de thèse.

Je remercie M. R. CHEVREL, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Rennes ainsi que M. H. TAKENOUTI, Directeur de Recherche à l'Université de Pierre et Marie Curie de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail et de l'intérêt qu'ils y ont manifesté.

Je tiens également à présenter mes remerciements à M. N. STEIN, Maître de Conférences à l'Université de Metz, pour m'avoir initiée à la spectroscopie d'impédance électrochimique et pour son amitié au cours des quatre années passées au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux.

Ce travail a pu être réalisé grâce à S. BELIN et N. LEMEE anciennes doctorantes au Laboratoire de Chimie du Solide et d'Inorganique Moléculaire (UMR 65-11) de Rennes. Elles m'ont non seulement fourni les échantillons utilisés au cours de ces études, mais aussi consacré de leur temps. Mes remerciements vont également à Mme M. GUILLOUX-VIRY, Chargée de Recherche au CNRS à Rennes pour l'aide qu'elle a su m'apporter.

Mes analyses à la microsonde électronique au Service Commun de Microanalyse de l'Université de Nancy ont été réalisées grâce à la compétence de M. R. PODOR, Mme S. BARDA et de M. F. DIOT. Qu'ils soient vivement remerciés.

J'éprouve une très vive reconnaissance envers M. P. MAGRI, Ingénieur d'Etudes au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux, qui m'a non seulement initiée à la technique de Diffraction des RX mais qui a su m'épauler lors des multiples pannes.

Je tiens à remercier M. M. BELEY, Professeur à l'Université de Metz, pour l'apport scientifique qu'il a su me donner ainsi que M. E. MEUX, Maître de Conférences à l'Université de Metz.

Enfin, ce travail de thèse a pu être réalisé « dans les meilleures conditions » grâce à une équipe de doctorants chaleureuse qui m'a apporté énormément, tant au niveau humain qu'au niveau scientifique. Merci à BOON et Nathalie que je côtoie depuis le DEA ; à Spiff, Pino, Steph pour leur bonne humeur toutes ces années... Merci à tous ceux qui ont séjourné au LEM... ainsi qu'à tous ceux que j'aurai oubliés...



# **SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<hr/>	
<b>CHAPITRE I : DESCRIPTION GENERALE DES PHASES DE CHEVREL</b>	
<b>I - GENERALITES</b>	<b>3</b>
<hr/>	
<b>II - STRUCTURE DES PHASES DE CHEVREL</b>	<b>4</b>
<hr/>	
II.1 - DESCRIPTION GÉNÉRALE	4
II.2 - SITES D'ACCUEIL	7
II.3 - OCCUPATION DES SITES	9
II.3.1 - OCCUPATION DES SITES PAR LES GROS CATIONS	10
II.3.2 - OCCUPATION DES SITES PAR LES PETITS CATIONS	10
II.3.2.1 - <u>Occupation simultanée des deux sites</u>	11
II.3.2.2 - <u>Occupation unique de la cavité 1</u>	12
II.3.2.3 - <u>Occupation unique de la cavité 2</u>	14
<hr/>	
<b>III- DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE</b>	<b>14</b>
<hr/>	
III.1 - SYNTHESE CERAMIQUE	14
III.1.1 - SYNTHÈSE INDIRECTE	15
III.1.2 - SYNTHÈSE DIRECTE	16
III.2 - LES COUCHES MINCES	18
<hr/>	
<b>IV- PROPRIÉTÉS PHYSIQUES</b>	<b>19</b>
<hr/>	
IV.1 - TRANSFERT DE CHARGE	19
IV.2 - LA SUPRACONDUCTIVITE	22
<hr/>	
<b>V - PROPRIETES CHIMIQUES</b>	<b>23</b>
<hr/>	
V.1 - MOBILITE DES CATIONS	23
V.2 - RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DES PHASES	24
V.2.1 - EN MILIEU ACIDE	24
V.2.1.1 - <u>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>	24
V.2.1.2 - <u>HNO<sub>3</sub></u>	24
V.2.1.3 - <u>HCl</u>	24
V.2.2 - EN MILIEU BASIQUE	24
V.2.2.1 - <u>NaOH</u>	24
V.2.2.2 - <u>NH<sub>3</sub></u>	24
V.2.3 - DANS L'AIR	25
V.2.4 - DANS L'EAU	25
V.3 - DIFFERENTES POSSIBILITES DE SYNTHESE	26
V.3.1 - SYNTHÈSE DU BINAIRE	26
V.3.1.1 - <u>PAR ACTION DE HCL</u>	26
V.3.2.1 - <u>Par action de I<sub>2</sub></u>	26
V.3.3.2 - <u>Par voie électrochimique ou oxydation anodique</u>	26

V.3.2	- SYNTHÈSE DE TERNAIRE	27
V.3.2.1	- <u>Par voie électrochimique ou réduction cathodique</u>	27
V.3.2.2	- <u>Par voie thermique</u>	28
V.3.2.3	- <u>Par mécanosynthèse</u>	29
V.3.2.4	- <u>Par réaction d'échange</u>	29
V.3.3	- LES COUCHES MINCES	29

## **CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

### **I - LES ECHANTILLONS** 31

### **II - LES ELECTRODES** 31

II.1	- LES CRISTALLITES	31
II.2	- LES COUCHES MINCES	32

### **III- ETUDES ELECTROCHIMIQUES** 32

III.1	- ETUDES ANALYTIQUES	32
III.2	- INFORMATIONS ACCESSIBLES PAR ELECTROCHIMIE	34

### **IV - METHODES D'ANALYSES** 37

IV.1	- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE	37
IV.2	- ANALYSE DE STœCHIMÉTRIE	38
IV.2.1	- PRINCIPE	38
IV.2.2	- CAS PARTICULIER DES COUCHES MINCES	39

## **CHAPITRE III : INTERCALATION DE CATIONS $M^{2+}$ (M = Zn, Cd, Cu ET Ni) DANS LES SULFOSELENIES $Mo_6Se_{8-x}S_x$**

### **PREAMBULE** 40

### **I<sup>ÈRE</sup> PARTIE : SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE DE $Zn_yMo_6Se_{8-x}S_x$**

### **I - INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Zn DANS LES PHASES $\alpha$** 42

I.1	- DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES	42
I.2	- CAS DES PHASES $\alpha Mo_6S_8$ ET $\alpha Mo_6Se_8$	45
I.2.1	- CAS DE LA PHASE SOUFRÉE	45
I.2.2	- CAS DE LA PHASE SÉLÉNIÉE	45
I.2.3	- LES TAUX DE ZINC INSÉRÉS	47
I.2.4	- LES INTENSITÉS DE PICS D'INTERCALATION	49
I.2.5	- LES POTENTIELS D'INTERCALATION	50
I.2.6	- CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE ZINC INSÉRÉ	51

<b>I.3 - CAS DES PHASES SULFOSELENEES</b>	<b>53</b>
I.3.1 - LES TAUX DE ZINC INSÉRÉS	53
I.3.2 - LES INTENSITÉS DE PICS D'INTERCALATION	55
I.3.3 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION	56
I.3.4 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE ZINC INSÉRÉ	59
<b><u>II - INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Zn DANS LES PHASES <math>\beta</math></u></b>	<b>59</b>
II.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES	59
II.2 - LES TAUX DE ZINC INSÉRÉS	63
II.3 - LES INTENSITÉS DES PICS D'INTERCALATION	65
II.4 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION	66
II.5 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE ZINC INSÉRÉ	67
<b><u>III- INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Zn DANS LES PHASES HT</u></b>	<b>69</b>
III.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES	69
III.2 - LES TAUX DE ZINC INSÉRÉS	72
III.3 - LES INTENSITÉS DES PICS D'INTERCALATION	73
III.4 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION	74
III.5 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE ZINC INSÉRÉ	77
<b><u>IV - COMPARAISON DES DIFFÉRENTES PHASES EN FONCTION DU TAUX DE SOUFRE</u></b>	<b>77</b>
IV.1 - COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE	77
IV.2 - STœCHIOMÉTRIE	79
IV.3 - DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES	80
IV.3.1- INTERCALATION PARTIELLE	80
IV.3.2- INTERCALATION TOTALE	82
<b><u>II<sup>EME</sup> PARTIE : SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE DE Cd<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub></u></b>	
<b><u>I - INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Cd DANS LES PHASES <math>\alpha</math></u></b>	<b>84</b>
I.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES	84
I.2 - LES TAUX DE CADMIUM INSÉRÉS	84
I.3 - LES INTENSITÉS DE PICS D'INTERCALATION	89
I.4 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION	90
I.5 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE CADMIUM INSÉRÉ	92
<b><u>II - INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Cd DANS LES PHASES <math>\beta</math></u></b>	<b>94</b>
II.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES	94
II.2 - LES TAUX DE CADMIUM INSÉRÉS	94
II.3 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION	97
II.4 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE CADMIUM INSÉRÉ	98
<b><u>III- INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Cd DANS LES PHASES HT</u></b>	<b>99</b>

III.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES	99
III.2 - LES TAUX DE CADMIUM INSÉRÉS	101
III.3 - LES INTENSITÉS DES PICS D'INTERCALATION	102
III.4 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION	103
III.5 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE CADMIUM INSÉRÉ	105
<b><u>IV - COMPARAISON DES DIFFÉRENTES PHASES EN FONCTION DU TAUX DE SOUFRE</u></b>	<b>107</b>
IV.1 - COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE	107
IV.2 - STœCHIMÉTRIE	108
IV.3 - DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES	109
IV.3.1- INTERCALATION PARTIELLE	109
IV.3.2- INTERCALATION TOTALE	110
<b><u>III<sup>EME</sup> PARTIE : SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE DE <math>Cu_yMo_6Se_{8-x}S_x</math></u></b>	
<b><u>I - LA PHASE <math>\alpha Mo_6S_8</math></u></b>	<b>113</b>
I.1 - DESCRIPTION DU VOLTAMPÉROGRAMME	113
I.2 - LES TAUX DE CUIVRE INSÉRÉS	114
I.3 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION	116
I.4 - INSERTION GALVANOSTATIQUE	116
<b><u>II - INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Cu DANS LES PHASES <math>\alpha</math></u></b>	<b>118</b>
II.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES	118
II.2 - LES TAUX DE CUIVRE INSÉRÉS	121
II.3 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION	123
II.4 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE CUIVRE INSÉRÉ	124
<b><u>III- INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Cu DANS LES PHASES <math>\beta</math></u></b>	<b>125</b>
III.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES	125
III.2 - LES TAUX DE CUIVRE INSÉRÉS	127
III.3 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION	129
III.4 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE CUIVRE INSÉRÉ	130
<b><u>IV- INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Cu DANS LES PHASES HT</u></b>	<b>131</b>
IV.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES	131
IV.2 - LES TAUX DE CUIVRE INSÉRÉS	133
IV.3 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION	134
IV.4 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE CUIVRE INSÉRÉ	135
<b><u>V - COMPARAISON DES DIFFÉRENTES PHASES EN FONCTION DU TAUX DE SOUFRE</u></b>	<b>136</b>
V.1 - COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE	136
V.2 - STœCHIMÉTRIE	136

**IV<sup>EME</sup> PARTIE : SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE DE  $Ni_yMo_6Se_{8-x}S_x$** 

<b>I - INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Ni DANS LES PHASES <math>\alpha</math></b>	<b>139</b>
I.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPÉROGRAMMES	139
I.2 - INTERPRÉTATION DES VOLTAMPÉROGRAMMES	142
I.2.1 - CAS DE LA PHASE $\alpha Mo_6S_8$	142
I.2.2 - ETUDE COMPARATIVE DES PHASES $\alpha Mo_6Se_{8-x}S_x$	142
I.3 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE NICKEL INSÉRÉ	143
<b>II - INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Ni DANS LES PHASES <math>\beta</math></b>	<b>144</b>
II.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPÉROGRAMMES	144
II.2 - ETUDE COMPARATIVE DES PHASES $\beta Mo_6Se_{8-x}S_x$	146
II.3 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE NICKEL INSÉRÉ	147
<b>III- INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Ni DANS LES PHASES HT</b>	<b>148</b>
III.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPÉROGRAMMES	148
III.2 - ETUDE COMPARATIVE DES PHASES $HTMo_6Se_{8-x}S_x$	148
III.3 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE NICKEL INSÉRÉ	150
<b>IV- COMPARAISON DES DIFFÉRENTES PHASES EN FONCTION DU TAUX DE SOUFRE</b>	<b>151</b>
IV.1 - COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE	151
IV.2 - STœCHIOMÉTRIE	151
IV.3 - DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES	152
<b>BILAN</b>	<b>154</b>
 <b>CHAPITRE IV : LES COUCHES MINCES</b>	
<b>I - DESCRIPTION DES ECHANTILLONS</b>	<b>159</b>
I.1 - PRÉPARATION DES COUCHES MINCES	159
I.1.1 - LE DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	159
I.1.2 - LA CIBLE	160
I.1.3 - LE SUBSTRAT	161
I.2 - RÉACTIVITÉ CHIMIQUE	161
<b>II - RÉACTIVITÉ ÉLECTROCHIMIQUE</b>	<b>161</b>
II.1 - DÉSINTERCALATION	161
II.1.1 - LES COUCHES MINCES DE TYPE N	162

II.1.2 - LES COUCHES MINCES DE TYPE L	163
II.1.3 - ANALYSES DE STÉCHIOMÉTRIES ET ÉPAISSEURS	165
II.1.4 - ANALYSE STRUCTURALE	167
<b>II.2 - INTERCALATION DE CATIONS</b>	<b>168</b>
II.2.1 - LE CUIVRE	168
II.2.1.1 - <u>Dans un film désinséré</u>	168
II.2.1.2 - <u>Surintercalation</u>	170
II.2.2 - LE ZINC	172
II.2.3 - LE CADMIUM	174
II.2.4 - LE PLOMB	176
<b>II.3 - BILAN</b>	<b>177</b>

### **III- ETUDE DE LA DIFFUSION DU CUIVRE** **179**

---

<b>III.1 - PRÉSENTATION</b>	<b>179</b>
<b>III.2 - SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE</b>	<b>179</b>
III.2.1- PRINCIPE	179
III.2.2- MESURES EXPÉRIMENTALES	180
III.2.3- CIRCUIT ÉQUIVALENT DE RANDLES	181
III.2.4- LA RÉSISTANCE DE L'ÉLECTROLYTE	181
III.2.5- LA CAPACITÉ DE DOUBLE COUCHE	182
III.2.6- LA RÉSISTANCE DE TRANSFERT DE CHARGE	182
III.2.7- L'IMPÉDANCE DE WARBURG	183
III.2.8- REPRÉSENTATION DANS LE PLAN COMPLEXE	183
III.2.9- CAS PARTICULIER DE LA DIFFUSION DE CATIONS DANS UN RÉSEAU HÔTE	185
<b>III.3 - PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL</b>	<b>188</b>
III.3.1- LES ANALYSES	188
III.3.2- LES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	189
<b>III.4 - LES SPECTRES D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE</b>	<b>189</b>
III.4.1- ANALYSES QUALITATIVES	189
III.4.2- ÉVOLUTION DES CARACTÉRISTIQUES DU FILM MINCE	191
<b>III.5 - ÉVOLUTION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION</b>	<b>193</b>
III.5.1- SELON LES TAUX D'INTERCALATION DANS LES FILMS	193
III.5.2- SELON LES TAUX D'INTERCALATION POUR CHAQUE FILM	194
<b>III.6 - ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES DU CIRCUIT POUR CHAQUE FILM</b>	<b>196</b>
III.6.1- LA RÉSISTANCE DE L'ÉLECTROLYTE	196
III.6.2- LA CAPACITÉ DE DOUBLE COUCHE	196
III.6.3- LA RÉSISTANCE DE TRANSFERT DE CHARGE	198
<b>III.7 - DÉTERMINATION DES ÉPAISSEURS</b>	<b>198</b>
III.7.1- POUR LES ÉLECTRODES BLOQUANTES	198
III.7.2- CAS DU RÉGIME DE DIFFUSION SEMI-INFINIE	199
<b>III.8 - BILAN</b>	<b>201</b>
<b>III.9 - CONCLUSION</b>	<b>202</b>

### **CONCLUSION GENERALE** **203**

---

### **BIBLIOGRAPHIE** **205**

---

### **ANNEXES** **209**

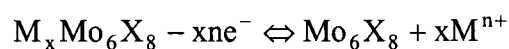
---

# **INTRODUCTION**



Depuis leur découverte en 1971 par R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent, les chalcogénures ternaires de Molybdène de formule générale  $M_xMo_6X_8$  (où M = cation et X = S, Se, Te), plus connus sous le terme de phase de Chevrel, ont suscité de nombreux travaux compte tenu de leurs propriétés remarquables tant physiques que chimiques. Ces matériaux peuvent présenter, selon leur composition, une supraconductivité à basse température, une coexistence entre ordre magnétique à longue distance et supraconductivité, une conductivité mixte ionique et électronique, le développement de propriétés catalytiques et tout récemment une potentialité thermoélectrique.

Toutes ces propriétés trouvent leur origine dans la structure cristalline de ces composés dans laquelle coexistent trois sous réseaux : un premier de nature métallique par la présence d'agrégats (clusters) de Molybdène, un second de nature anionique par les chalcogénures et un troisième de nature cationique par l'élément M. Les deux premiers sous réseaux avec l'arrangement des motifs  $Mo_6X_8$  génèrent une structure quasi-rigide à l'intérieur de laquelle se développent des canaux tridimensionnels où peuvent se placer les cations  $M^{n+}$ . Cette organisation se prête à une réactivité chimique importante. En effet, en intervenant sur la sensibilité électronique des clusters, une importante mobilité de  $M^{n+}$  a été constatée pour les phases de Chevrel à petits cations qui a permis la synthèse de toute une série de phases métastables par réactions redox topotactiques soit par chimie douce soit par électrochimie selon la réaction suivante :



En effet, ce type de réaction est la voie d'obtention des binaires métastables  $\alpha Mo_6 Se_{8-x} S_x$  de la solution solide Sélénium - Soufre par oxydation des phases ternaires correspondantes. Le traitement thermique de ces phases binaires donne naissance à une nouvelle série de composés dénommés type  $\beta$  qui résultent d'une dégradation progressive et irréversible des phases  $\alpha$ . Ces phases  $\beta Mo_6 Se_{8-x} S_x$  présentent des atomes de Molybdène dans les canaux qui se sont autointercalés lors du traitement thermique. La présence de cet atome a été également montrée pour les binaires préparés directement par voie céramique à haute température (dénommés phases HT) pour  $x \leq 5$ .

A partir de cette constatation, il était intéressant d'étudier le comportement électrochimique, vis-à-vis de l'intercalation, de ces différents réseaux hôtes. Notre travail s'est orienté vers une démarche analytique dont les buts ont été de mettre évidence la réactivité propre

de chaque type de réseau hôte, de comparer les capacités d'accueil de ces matrices en fonction du type de synthèse et du taux de soufre du motif  $\text{Mo}_6\text{X}_8$ .

Dans le premier chapitre, nous rappelons brièvement, dans un contexte bibliographique, les caractéristiques des phases de Chevrel à clusters de Molybdène qu'elles soient d'ordre structural ou stœchiométrique ainsi que leurs différentes propriétés chimiques et physiques.

Le deuxième chapitre précisera d'une part les techniques expérimentales utilisées au niveau synthèse électrochimique et d'autre part les caractérisations physicochimiques des phases obtenues .

L'étude de l'intercalation électrochimique dans les cristallites  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  sera présentée dans le troisième chapitre conjointement à leur suivi cristallographique. Le choix s'est porté sur les ions  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ . Les petits cations ions  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sont connus pour leur capacité d'insertion électrochimique dans les phases de Chevrel. Il faut noter que l'effet de taille est examiné à travers la progression de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  à l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  puis à l'ion  $\text{Zn}^{2+}$ , dont le rayon ionique croit dans cet ordre pour une coordinence donnée. D'autre part, les systèmes du cuivre ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ce qui permettra d'établir d'éventuels éléments de comparaison avec l'existant. Le choix de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$  a été motivé par sa taille, l'objectif étant d'entraîner un déplacement électrochimique des atomes de Molybdène présents dans les canaux pour les phases  $\beta$  et HT. En effet, il a été démontré qu'une surintercalation d'ion Cadmium dans une phase ternaire dont les canaux sont occupés préalablement par un gros élément cationique rétif à toute mobilité peut conduire à une phase quaternaire. Un traitement anodique de cette nouvelle phase entraîne non seulement la désinsertion du Cadmium mais aussi peut provoquer, par effet d'entraînement, le déplacement du gros cation initialement présent. Il est ainsi possible d'obtenir la phase binaire.

Parallèlement, il est cohérent de penser qu'une mise en forme particulière des réseaux hôtes, comme cela peut être le cas pour des couches minces, peut modifier la réactivité intrinsèque des phases de Chevrel. Dans le quatrième chapitre, une étude par voie électrochimique a été étendue au cas des couches minces de type  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  réalisées par ablation laser. Nous abordons, de manière analytique, la réactivité au travers de tracés  $i=f(E)$ . Dans une seconde partie de ce chapitre, une étude par spectrométrie d'impédance électrochimique est également exposée. Cette technique permet d'accéder notamment à des données relatives à la diffusion des cations dans les canaux mais aussi à l'interface électrode - électrolyte.

# **CHAPITRE I**

## **DESCRIPTION GENERALE DES PHASES DE CHEVREL**

## I - GENERALITES

Les phases de Chevrel de formule générale  $M_yMo_6X_8$  où X est un chalcogénure (S, Se, Te) ont été découvertes en 1971 [1] et ont suscité, depuis, de nombreux travaux de recherche, tant de par leurs propriétés physiques [2, 3, 4] que de par leurs propriétés chimiques [5, 6].

Ces composés sont des chalcogénures à clusters métalliques octaédriques de molybdène  $Mo_6$  issus de synthèse céramique ; la majorité d'entre eux est représentée par les sulfures et sélénures. Ils cristallisent principalement dans la symétrie trigonale de groupe spatial R-3 décrite dans un système d'axes hexagonaux ou rhomboédriques que nous utiliserons pour les décrire. Le paramètre  $a_R$  est compris entre 6.5 et 7 Å et l'angle  $\alpha_R$  entre 88 et 95°.

Leur structure est telle qu'il apparaît des canaux sécants et des sites vacants dans lesquels les cations viennent se loger. Selon la nature, la taille et le taux  $y$  de cations présents, il se dégage deux groupes composés de :

- gros cations ( $M^{n+}$  = terres rares, Pb, Sn, Ba ...) pour lesquels l'indice  $y$  est égal à 1 et l'angle  $\alpha_R$  inférieur à 90°,
- petits cations ( $M^{n+}$  = élément 3d, alcalin, alcalino-terreux ...) pour lesquels l'indice  $y$  est variable ( $y \leq 4$ ) et l'angle  $\alpha_R$  compris entre 92 et 95°.

En 1972, Matthias *et al.* découvrirent les propriétés supraconductrices à basse température des phases à gros cations [2]. Ensuite, ce fut les propriétés magnétiques supraconductrices ( $PbMo_6S_8$  présentant un champ critique  $B_{C2}$  supérieur à 50 Tesla à 4.2 K et une température critique de 15 K [3]). Le plus grand intérêt de ces phases réside dans la coexistence entre supraconductivité et ordre magnétique à longue distance, dans les composés à base de terres rares [4].

Ce n'est que plus tard que les phases à petits cations présentèrent un intérêt de par leur conductivité mixte (ionique et électronique). Ces matériaux peuvent être le siège de réactions topotactiques d'oxydoréduction mises en évidence par électrochimie par Schöllhorn en 1977 [5]. L'application qui en découla fut la réalisation de batteries rechargeables au lithium [6].

De part leur activité catalytique en hydrodésulfuration, les phases de Chevrel ont suscité un intérêt en catalyse hétérogène [7]. Depuis 1997, les recherches s'orientent vers l'étude des propriétés thermoélectriques [8, 9].

## II - STRUCTURE DES PHASES DE CHEVREL

### II.1 - DESCRIPTION GENERALE

Dans les composés de type phase de Chevrel, les atomes de molybdène forment des « clusters » quasi - octaédriques  $Mo_6$  et échangent des liaisons fortes métal – métal de distances inférieures à celle rencontrée dans le métal lui-même (de l'ordre de 2.7 Å) [10, 11].

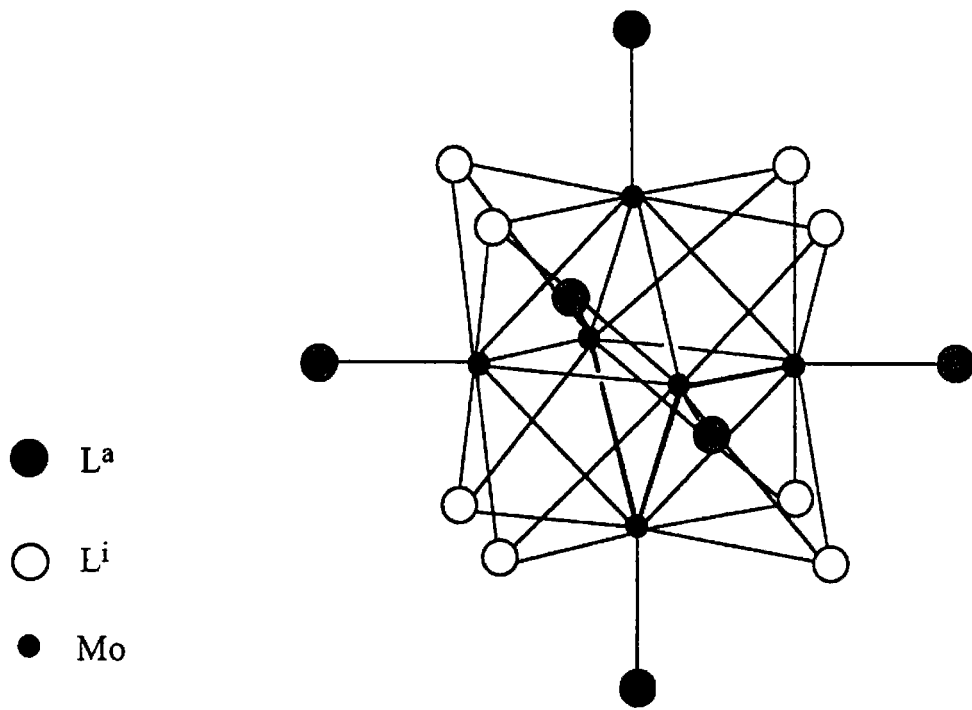
De manière générale, ces molécules ont pour motif  $Mo_6L_{14}$ , L désignant un ligande chalcogène ou halogène [12]. Ces ligandes peuvent être classés en deux catégories : 8 internes (notés  $L^i$ ) et 6 terminaux externes ou apicaux (notés  $L^a$ ) (cf. Figure I.1a).  $Mo_6L_{14}$  est l'unité de base non condensée. Dans le cas où les ligandes seraient des chalcogènes, 12 d'entre eux sont communs à six clusters  $Mo_6$ , soit 8 ligandes ( $12/2 + 2$ ) par agrégat métallique. Ils peuvent être subdivisés de la manière suivante [13] :

- 8 ligandes internes propres (notés  $L^i$ ),
- 6 ligandes internes partagés avec 6 clusters voisins (notés  $L^{i-a}$ ),
- 6 ligandes appartenant à 6 clusters voisins (notés  $L^{a-i}$ ).

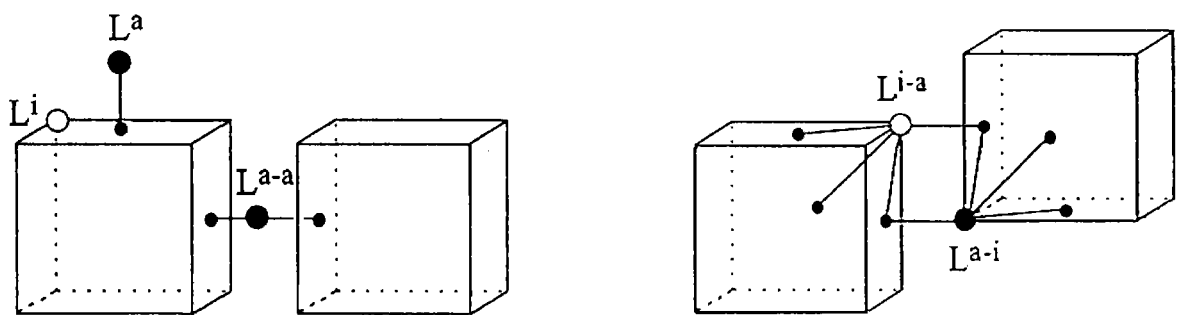
La formule générale qui s'en déduit est :  $[Mo_6 L_{6/2}^{i-a} L_2^i] L_{6/2}^{a-i}$ , soit  $Mo_6L_8$  (cf. Figure I.1b).

Dans la configuration  $Mo_6X_8$ , les atomes de molybdène forment un octaèdre légèrement déformé et inscrit dans un cube de chalcogènes. Les atomes X(2) situés sur l'axe ternaire de la maille rhomboédrique appartiennent uniquement au motif et occupent la position particulière 2c. Les atomes périphériques X(1) situés autour de l'axe ternaire occupent la position générale 6f. Il est à noter que tous les atomes de molybdène sont équivalents dans la maille et occupent, par conséquent, la position générale 6f (cf. Figure I.2).

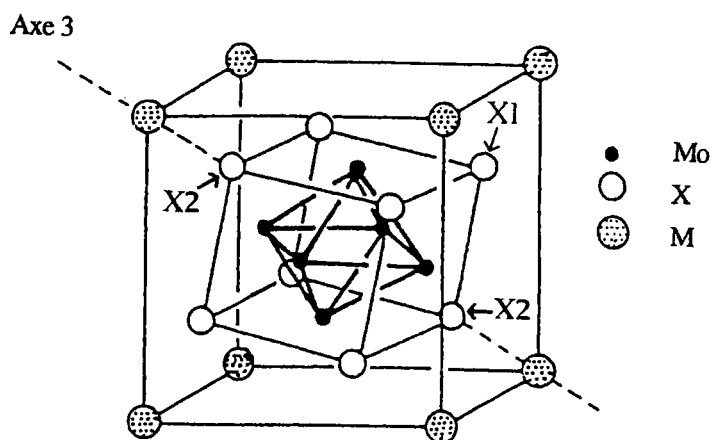
Le partage de chalcogènes entre différents clusters implique des liaisons Mo-X(1), X(1) étant un chalcogène appartenant au cluster voisin, et des liaisons Mo-Mo inter-cluster (cf. Figure I.3) provoquant le basculement des motifs  $Mo_6X_8$  d'un angle d'environ 25° autour de l'axe ternaire de la maille rhomboédrique (cf. Figure I.4).



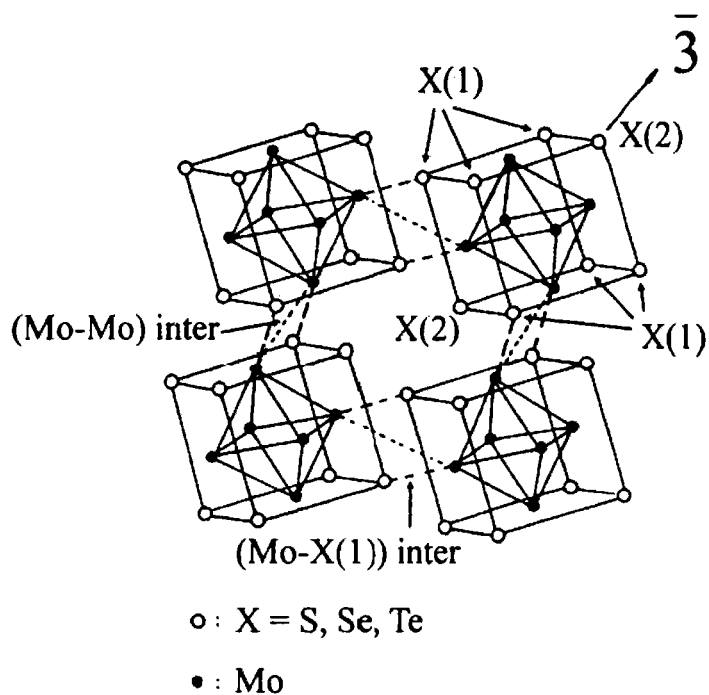
**Figure I.1a** : Représentation du motif  $\text{Mo}_6\text{L}_{14}$



**Figure I.1b** : Condensation des motifs  $\text{Mo}_6\text{L}_{14}$

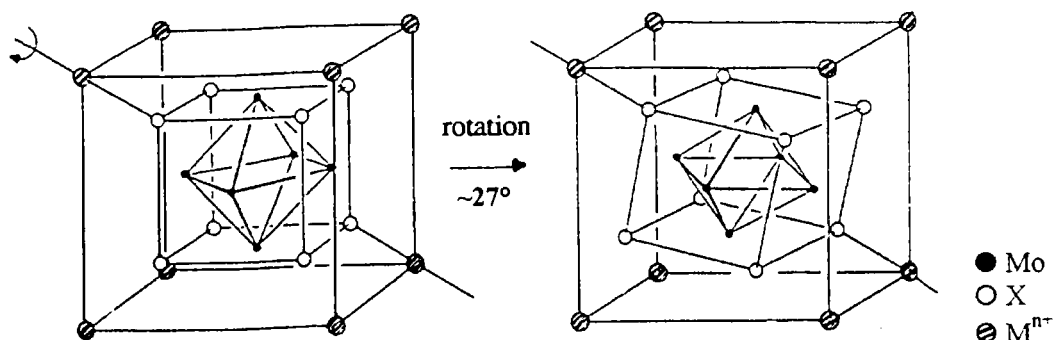


**Figure I.2** : Représentation des chalcogènes X(1) et X(2)



**Figure I.3** : Arrangement des motifs  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  :

Visualisation des liaisons (Mo-Mo) intercluster et des liaisons (Mo-X) intermotifs



**Figure I.4** : Basculement des motifs  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  d'environ  $25^\circ$  autour de l'axe ternaire

## II.2 - SITES D'ACCUEIL

L'arrangement des motifs  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  génère des canaux tridimensionnels sécants qui se développent le long des axes rhomboédriques (cf. Figure I.5a).

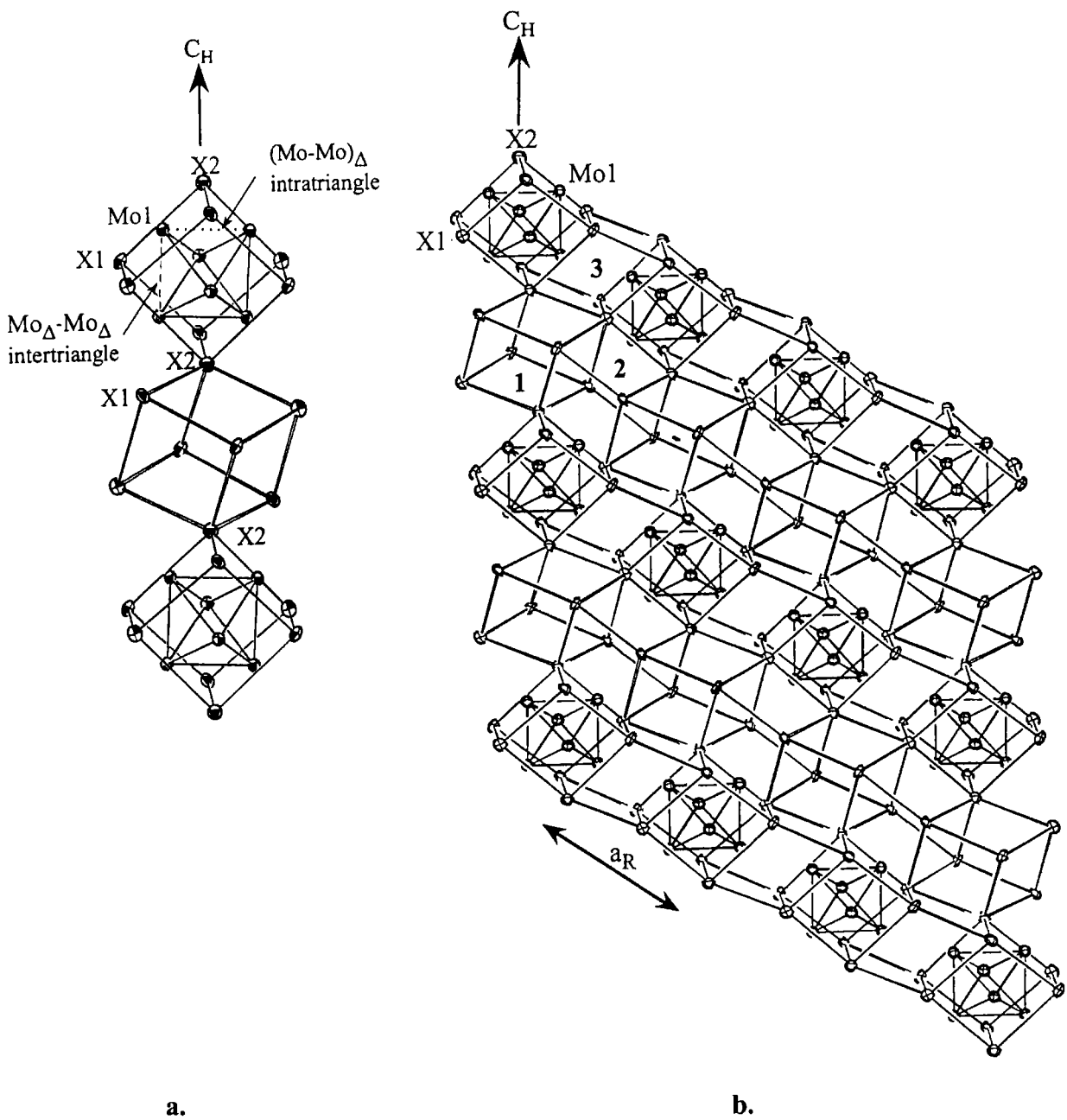
Les tunnels ainsi définis génèrent trois cavités pseudo-cubiques :

- le site 1, origine de la maille rhomboédrique  $(0,0,0)$ , est une cavité constituée par huit chalcogènes (six X(1) et deux X(2)) appartenant à huit motifs  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  différents ;
- le site 2, localisé en  $(\frac{1}{2},0,0 ; 0,0,\frac{1}{2}$  ou  $0,\frac{1}{2},0)$ , est une cavité formée par huit chalcogènes (six X(1) et deux X(2)) appartenant à quatre motifs  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  différents ;
- le site 3, localisé en  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0 ; 0, \frac{1}{2},\frac{1}{2}$  ou  $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ , est une cavité formée par huit chalcogènes (six X(1) et deux X(2)) appartenant à deux motifs  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  voisins. Ce site contient des liaisons faibles Mo-Mo inter-clusters et des liaisons fortes Mo-X intermotifs (cf. Figure I.5a).

La projection sur le plan  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$  du repère hexagonal laisse apparaître une structure où coexistent deux sous-réseaux (cf. Figure I.5b) :

- un réseau métallique par la présence de cluster octaédrique de molybdène,
- un réseau anionique constitué par un cube de chalcogène dans lequel est inscrit l'agrégat métallique et définissant les tunnels tridimensionnels contenant les sites 1 et 2 pouvant être occupés par des cations  $\text{M}^{n+}$ .





**Figure I.5** : a. Visualisation des distances intraclusters.

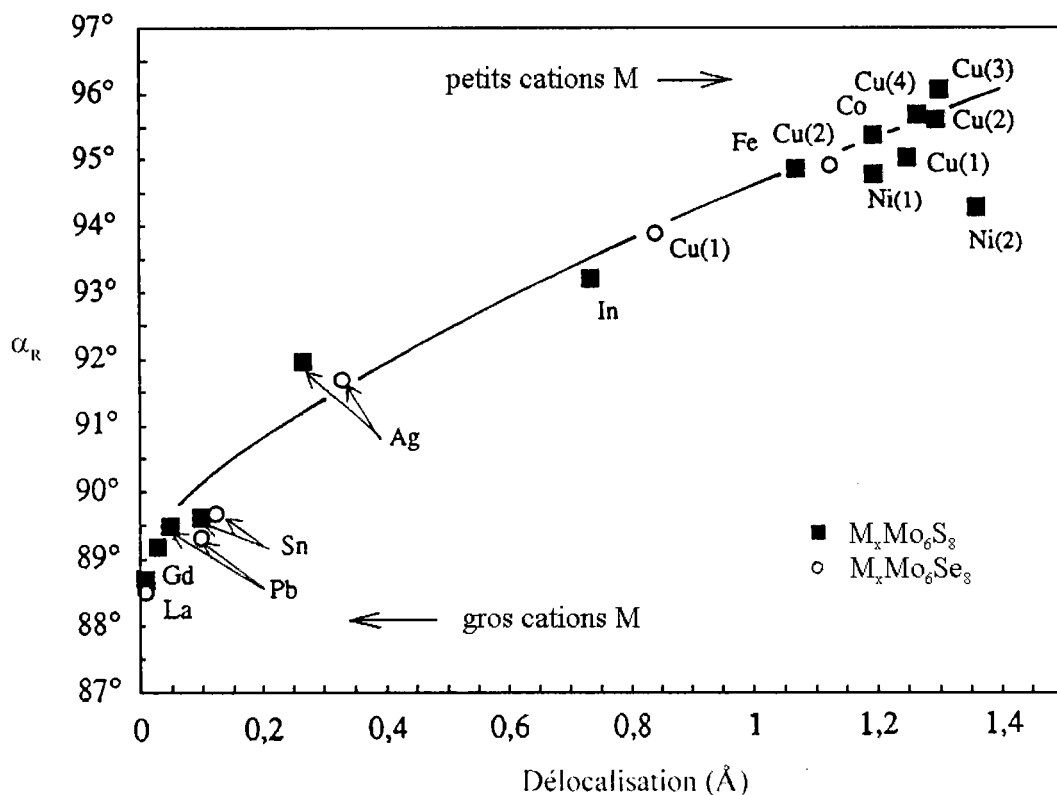
b. Projection sur le plan  $(11\bar{2}0)$  du repère hexagonal. Visualisation des différentes cavités.

Dans la famille  $M_y^{n+} Mo_6 X_8$ , le cation  $M^{n+}$  n'occupe pas les mêmes positions structurales dans les cavités 1 et 2.

### II.3 - OCCUPATION DES SITES

L'occupation des sites par les cations est régie par la taille de ce dernier : il peut occuper soit le site 1, soient les sites 1 et 2 simultanément.

En 1979, Yvon et al. [14] déterminent un lien entre l'angle rhomboédrique et la délocalisation des cations. Ils tracent la courbe de variation de l'angle rhomboédrique en fonction de la distance des cations à l'origine du pseudocube  $X_8$  (cavité 1) (cf. Figure I.6).



**Figure I.6 :** Délocalisation des cations en fonction de l'angle rhomboédrique  $\alpha$  de la maille  $M_x Mo_6 X_8$  [14]

Ce graphe confirme une délocalisation très faible, voire quasi nulle, des gros cations dans le cas des terres rares, du Plomb et de l'Etain, contrairement aux petits cations.

### II.3.1 - OCCUPATION DES SITES PAR LES GROS CATIONS

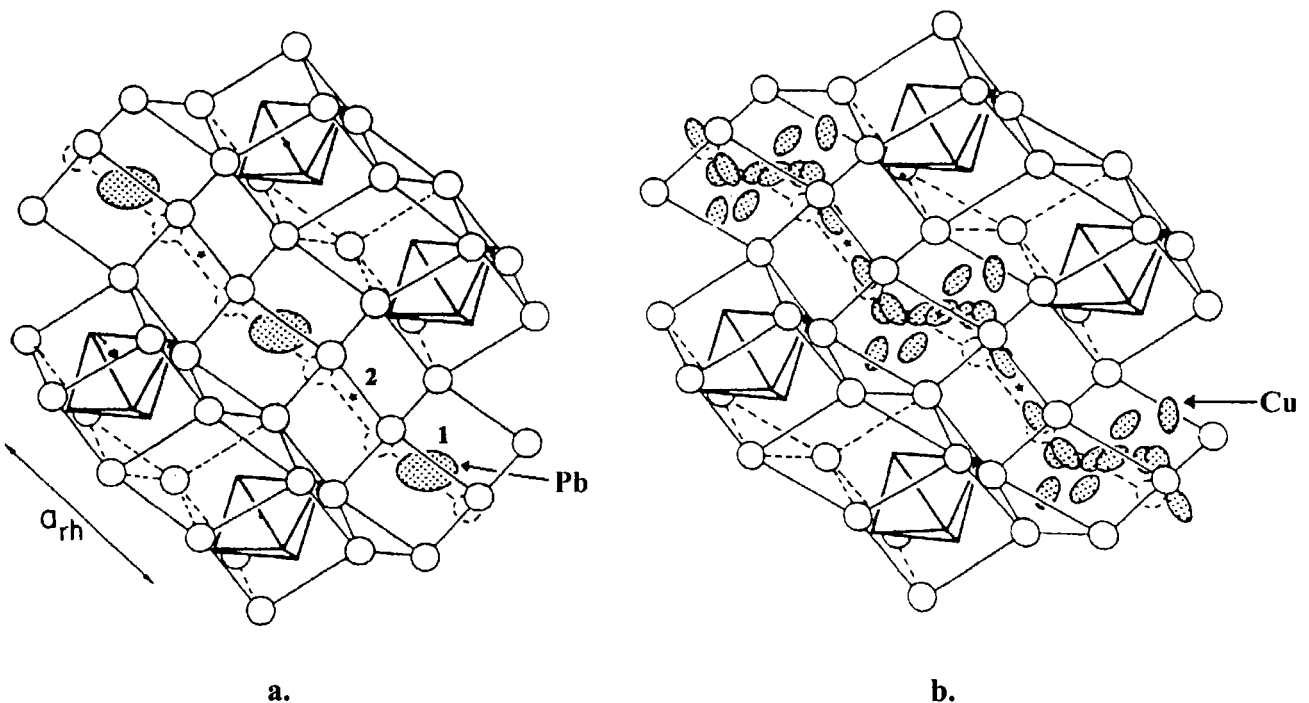
Les gros cations ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ , ...) forment des composés stœchiométriques ( $y \sim 1$ ) (cf. Figure I.7a). Le cation occupe la cavité 1 à l'origine de la maille (position 1a) et présente un faible degré de délocalisation.

Le cas limite est celui de  $\text{Ag}^+$  [14] (cf. Figure I.6) : l'angle rhomboédrique est de  $92^\circ$  et le cation est délocalisé de  $0.3 \text{ \AA}$  par rapport à l'origine.

### II.3.2 - OCCUPATION DES SITES PAR LES PETITS CATIONS

Les petits cations ( $\text{M}^{n+} = \text{Li}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ , ...) engendrent une solution solide  $\text{M}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $y$  variant de 0 à 4) avec une occupation simultanée et partielle des deux sites. Ils occupent la position générale 6f correspondant à 6 positions équivalentes. La cavité 2 présente, à l'origine, un centre d'inversion  $-1$  qui réduit le nombre de positions équivalentes 6f à 2 dans le site 2 (cf. Figure I.7b).

L'occupation partielle des sites conduit à une solution solide non stœchiométrique.



**Figure I.7 :** Répartition des cations dans le réseau hôte  $\text{Mo}_6\text{X}_8$

- a. cas des gros cations
- b. cas des petits cations

### II.3.2.1 - Occupation simultanée des deux sites

#### ✓ Cas du Cuivre



De l'étude effectuée par Yvon et al. [15], il en ressort que le Cuivre n'occupe pas les mêmes sites selon son taux dans la phase. Ceci est résumé dans le Tableau I.1.

y	$\tau_{\text{Cu}(1)}$	$\tau_{\text{Cu}(2)}$
1.8	0.26	0.04
2.76	0.23	0.22
2.94	0.23	0.27
3.66	0.23	0.38

**Tableau I.1** : Taux d'occupation des sites 1 et 2 par les atomes de Cuivre dans  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  (déterminés cristallographiquement) [15]

Cette étude a permis d'établir que les atomes de Cuivre n'occupaient que le site 1 pour des valeurs de y inférieures ou égales à 1.8.

Lorsque la phase s'enrichit en Cuivre, l'occupation de la cavité 2 augmente alors que celle du site 1 n'est pas modifiée.



Comme dans le cas de  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ , l'étude s'est faite sur 3 structures sur monocristal [14]. Les taux d'occupation des deux sites figurent dans le Tableau I.2.

y	$\tau_{\text{Cu}(1)}$	$\tau_{\text{Cu}(2)}$
1	0.16	0.00
1.5	0.16	0.10
2	0.16	0.18

**Tableau I.2** : Taux d'occupation des sites 1 et 2 par les atomes de Cuivre dans  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_8$  [14]

Comme dans le cas des sulfures, seul le site 1 est occupé pour de faibles taux en Cuivre ( $y \leq 1$ ). Au-delà de cette valeur, le taux d'occupation de la cavité 2 augmente alors que celui du site 1 reste inchangé.

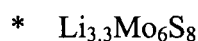
Il est à noter que le taux d'occupation du site 1 est plus faible que dans les sulfures ce qui explique une saturation (en Cuivre) plus rapide dans les séléniés.



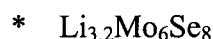
L'étude structurale a été réalisée sur des monocristaux ayant un taux de Cuivre fixe ( $y \sim 2.5$ ) [16]. Celle-ci a permis de montrer que les taux d'occupation des sites 1 et 2 par le Cuivre variaient faiblement selon le rapport S/Se et étaient du même ordre de grandeur (respectivement 0.20 et 0.23).

✓ Cas du Lithium :

Les structures ont été déterminées par analyse des profils de raies (Rietveld) par diffraction des neutrons [17].



Les atomes de Lithium occupent les deux sites avec des taux d'occupation de 0.123 et 0.427 respectivement pour les sites 1 et 2.



Les taux d'occupation des sites 1 et 2 sont respectivement 0.07 et 0.46.

Contrairement au composé soufré, le site 1 est peu occupé. Les atomes de Lithium se placent préférentiellement sur le site 2.

### II.3.2.2 - Occupation unique de la cavité 1

✓ Cavité 2 inoccupée

Ce cas est fréquemment rencontré pour de faibles taux de cations : pour les composés  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  (avec  $y \leq 1.8$ ), nous avons vu dans le paragraphe précédent que le site 2 était inoccupé.

✓ L'Indium

– InMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

L'étude structurale [14] a montré que les atomes d'Indium occupaient le site 1. L'angle rhomboédrique élevé (93.02°) induit la notion de petits cations et implique le degré d'oxydation de l'Indium à +3.

– InMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

Dans ce cas, les atomes d'Indium sont localisés à l'origine du site 1 [18]. Ce composé stœchiométrique d'angle rhomboédrique 89° correspond à une phase à gros cations. L'indium est alors monovalent.

La valence de l'Indium apparaît, dans les composés InMo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub>, comme étant une valeur mixte [19].

✓ Transition de phase rhomboédrique - triclinique

Selon les composés, il est observé à basse température ou au-dessus de l'ambiante une transition structurale de phase rhomboédrique à triclinique.

\* Cu<sub>1.8</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

Ce composé est de symétrie rhomboédrique mais, à basse température, il devient triclinique [20].

\* Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

Ce composé est de symétrie triclinique à température ambiante. Les cations occupent les mêmes sites que les atomes de Cuivre à basse température [21].

A température plus élevée, le composé subit une transition structurale et devient de symétrie rhomboédrique. L'occupation des sites par les atomes de Fer est analogue à celle rencontrée dans les phases au Cuivre à température ambiante.

Il est à noter que, pour des concentrations atomiques plus faibles en Fer (x ~ 1.32 [22]), les composés sont de symétrie rhomboédrique à température ambiante, la transition rhomboédrique triclinique ayant lieu pour des températures inférieures [23, 24].

\*  $\text{Cr}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$

Quelle que soit la teneur en Chrome, les composés  $\text{Cr}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  sont de symétrie triclinique à température ambiante et ont une structure proche de celle de  $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

La phase rhomboédrique existe à haute température ou température ambiante pour certaines teneurs en Chrome de composés de type  $\text{Cr}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  [25, 26].

### II.3.2.3 - Occupation unique de la cavité 2

✓ L'étude structurale de  $\text{CrMo}_6\text{Se}_8$  [27] a montré que ce composé était de symétrie triclinique. Les atomes de Chrome occupent le site 2.

✓  $\text{Ni}_{0.66}\text{Mo}_6\text{Se}_8$  est de symétrie triclinique [28]. Les atomes de Nickel occupent le site 2. Il est à remarquer que les autres structures  $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_8$  n'ont pas été résolues.

## III - DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE

Dans ce paragraphe, nous allons non seulement citer les différentes méthodes de synthèse des binaires ( $\text{Mo}_6\text{X}_8$  avec  $\text{X} = \text{S}$  ou  $\text{Se}$ ) et pseudobinaires ( $\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ ) mais également décrire les différentes structures obtenues.

### III.1 - SYNTHESE CERAMIQUE

Il s'agit de la méthode couramment employée pour synthétiser des poudres. Elle fait intervenir les différents constituants sous forme d'éléments et de sulfure (ou séléniure) binaire. Le principe [1, 23] réside dans un mélange intime, sous atmosphère inerte ou à l'air, des différents constituants. La poudre obtenue est pastillée ( $10 \text{ t.cm}^{-2}$ ), placée dans un tube de silice sous atmosphère inerte afin d'y être scellé sous vide dynamique ( $10^{-2}$  mm de Hg).

La phase est obtenue par traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$  ( $1200^\circ\text{C}$  pour les séléniures) après plusieurs cycles broyage-pastillage-recuit.

### III.1.1 - Synthèse indirecte

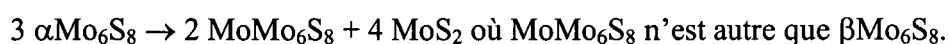
La synthèse indirecte consiste à préparer des poudres à partir des éléments, de sulfure et/ou séléniure de Molybdène et d'un métal (généralement le Nickel), tout cela en quantité stœchiométrique. Le pseudoternaire  $Ni_xMo_6Se_{8-x}S_x$  est lavé par une solution d'acide chlorhydrique qui provoque la désinsertion des cations vers la solution, avec dégagement d'hydrogène [29]. La phase ainsi obtenue est métastable et sera dénommée  $\alpha Mo_6Se_{8-x}S_x$ .

La phase  $\alpha$ , en subissant un recuit à des températures allant de 470°C à 700°C, se décompose en une nouvelle variété métastable (à l'exception de  $x = 0$ ). Cette série de pseudobinaires est appelée  $\beta$  ou recuit. Ces composés sont isotypes des phases  $\alpha$ . Pour des températures de recuit plus élevées (entre 600 et 700°C), les composés obtenus sont de symétrie triclinique.

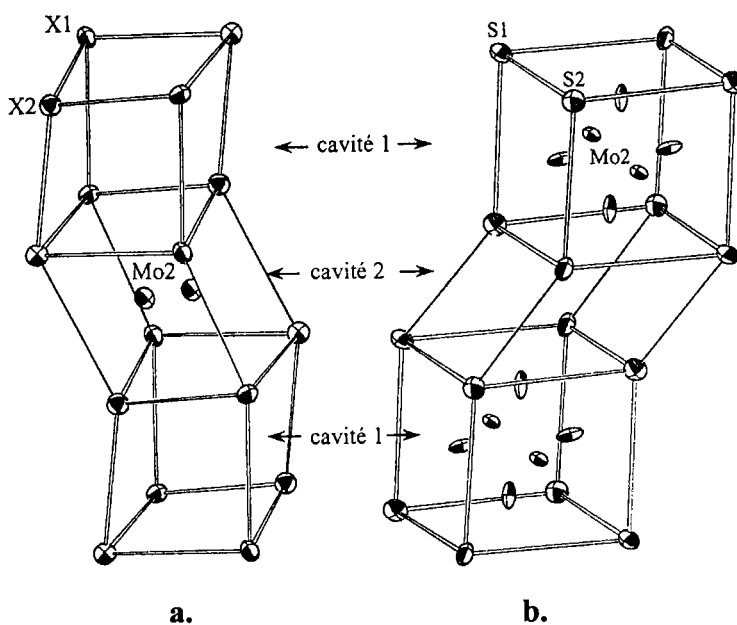
Les structures de type  $\beta$  présentent des paramètres de maille différents du réseau initial dont elles sont issues (cf. Figure I.10) : le paramètre  $a_H$  augmente alors que  $c_H$  diminue, ce qui induit une croissance de l'angle rhomboédrique  $\alpha_R$  (excepté pour  $x = 8$ ). En fait, la réalisation du recuit entraîne une transformation irréversible, décomposition en phase  $\beta$  en équilibre avec  $MoSe_{2-z}S_z$  et  $Mo$ . Belin et al. [30, 31] ont montré que la décomposition de la phase  $\alpha$  induisait une autointercalation des atomes de Molybdène dans les cavités 2 (cf. Figure I.8a) de l'ordre de 0.30.

#### *Cas particulier de $\beta Mo_6S_8$*

La phase  $\beta Mo_6S_8$  a été le premier composé de la solution solide de type  $\beta$  découvert [29] mais la structure ne fut résolue que récemment [32]. La décomposition de la phase  $\alpha Mo_6S_8$  à 470°C (en  $MoS_2$  et  $Mo$ ), selon la réaction rappelée ci-dessous, entraîne l'intercalation d'un atome de Molybdène dans le réseau hôte : en fait, la composition de  $\beta Mo_6S_8$  s'avère être  $Mo_{1.18}Mo_6S_8$  [31, 32]. L'étude structurale sur monocristaux [32] révèle la présence d'atomes de Molybdène dans le site 1 : ces derniers sont délocalisés sur 6 positions équivalentes formant un octaèdre distordu (cf. Figure I.8b).







**Figure I.8** : Occupation des cavités 1 ou 2 par les atomes de Mo(2) dans les phases  $\beta$

a.  $\beta\text{Mo}_{0.28}\text{Mo}_6\text{Se}_{5.76}\text{S}_{2.24}$

b.  $\beta\text{Mo}_{1.18}\text{Mo}_6\text{S}_8$

Remarque :

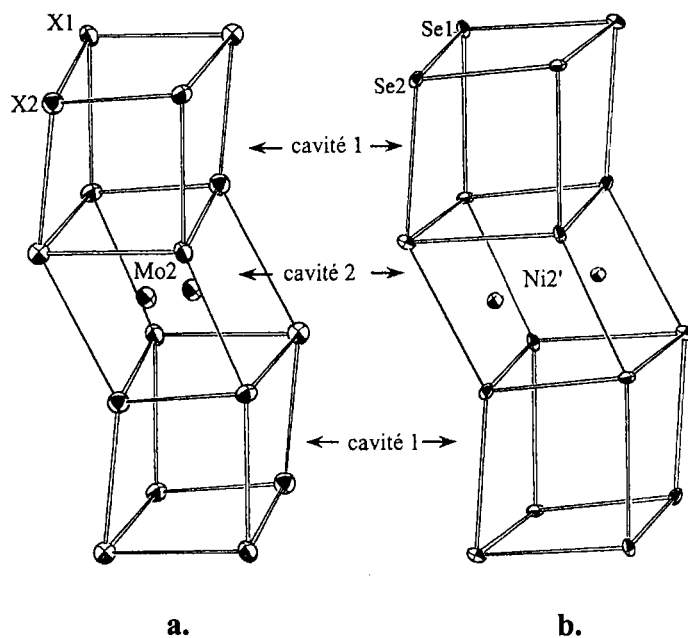
La phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$  conduit, après recuit, à une phase  $\beta$  présentant les mêmes paramètres structuraux. A l'heure actuelle, aucune étude n'a permis de constater la présence de Molybdène dans les canaux.

### III.1.2 - Synthèse directe

La synthèse se fait à partir des éléments et de  $\text{MoS}_2$  et/ou  $\text{MoSe}_2$  en quantité stœchiométrique pour obtenir directement la solution solide  $\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  ( $x \leq 4$ ) [33]. Ces pseudobinaires, isotypes des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , sont stables et seront notés HT (Haute Température).

Il a été montré récemment que la limite  $x \leq 4$  pouvait être repoussée jusqu'à  $x = 5$  [31] en ajoutant un excédant de Molybdène. En fait, la phase HT présente des atomes de

Molybdène intercalés ( $\sim 0.30$ ) [34]. Ils occupent la cavité 2 et sont en site pyramidal déformé à base triangulaire de chalcogène (cf. Figure I.9a).

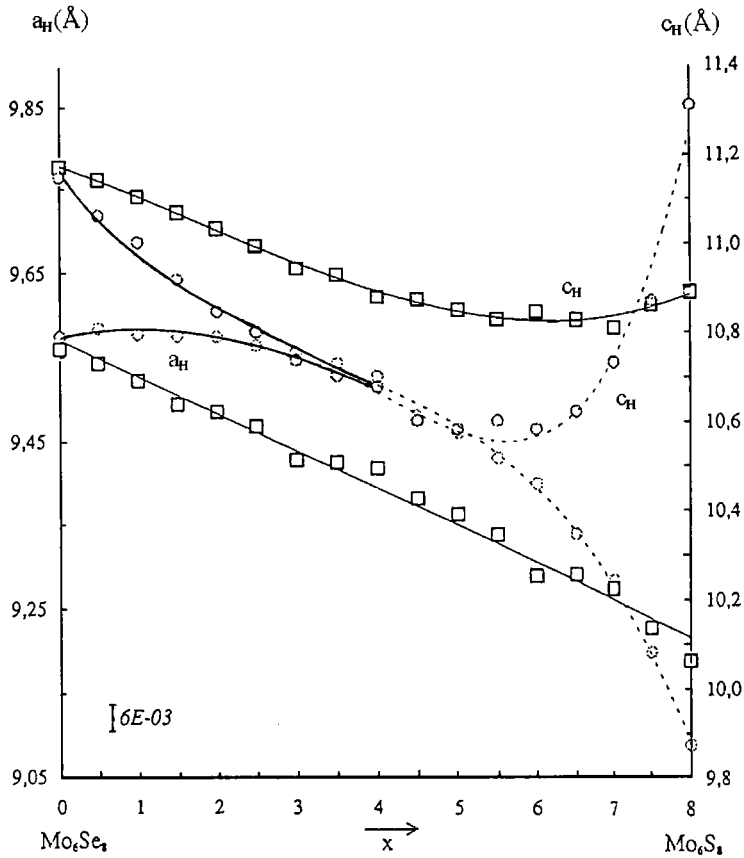


**Figure I.9** : Occupation de la cavité 2

**a.** par Mo(2) dans  $\text{HTMo}_{0.28}\text{Mo}_6\text{Se}_{5.76}\text{S}_{2.24}$

**b.** par Ni dans  $\text{Ni}_{1.25}\text{Mo}_6\text{Se}_8$

Les paramètres de maille des phases HT (cf. Figure I.10) sont proches de ceux des phases  $\beta$ . Les phases  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  peuvent être considérées comme des pseudoternaires, le cation intercalé étant le Molybdène.



- binaires obtenus par désintercalation : phases  $\alpha$
- - - binaires obtenus par recuit des phases  $\alpha$  : phases  $\beta$
- ⊖ synthèse haute température HT

**Figure I.10** : paramètres hexagonaux des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et HT

### III.2 - LES COUCHES MINCES

La réalisation de films minces a été motivée par l'étude de leurs propriétés supraconductrices. Les dépôts sont issus de deux modes de synthèse dépendant de la nature des cations : la voie *ex situ* (gros cations et TR) qui nécessite un traitement thermique de cristallisation après le dépôt et la voie *in situ* (Cuivre et Argent) au cours de laquelle le dépôt et la cristallisation sont simultanés.

Les principales techniques employées sont la pulvérisation [35] ou l'évaporation [36]. Le problème qui subsiste est la présence de phases résiduelles (Mo, MoS<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, M).

Dans le cas des petits cations (Cuivre et Argent), le dépôt est réalisé à température élevée (voie *in situ*) [37] alors que pour les gros cations, la température de dépôt est comprise entre 77 et 300K [38] : le film ainsi obtenu est amorphe et nécessite un recuit en tube scellé (d'où la dénomination *ex situ*). Dans le cas du Plomb, la température de dépôt est trop faible pour synthétiser le ternaire [39, 40].

D'un point de vue morphologie, les dépôts *in situ* présentent une surface rugueuse alors que les dépôts *ex situ* ont une surface lisse.

Les couches minces étudiées dans le cadre du travail présenté dans ce mémoire de thèse sont issues de dépôts obtenus par ablation laser [41, 42]. Cette technique présente divers avantages, le plus important étant un bon transfert de stœchiométrie entre la cible et le film (toutefois dans une gamme assez large). Pour éviter le phénomène de gouttelettes à la surface du film, la cible est polie à sec entre chaque dépôt.

Les dépôts ont été réalisés à partir de deux types de cible : l'une par voie pré-réagie (poudre M<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>) et l'autre par voie précurseurs (produits de départ mélangés en quantité stœchiométrique : Mo, MoS<sub>2</sub> et M). Les pastilles sont obtenues par pressage uniaxial à chaud (10<sup>-2</sup> mbar à 1000°C pendant 2 heures).

Le substrat utilisé est le saphir orienté R qui présente un coefficient de dilatation thermique et des paramètres cristallins voisins de celui des phases de Chevrel. Ainsi, une croissance épitaxiale peut être obtenue [43].

## IV - PROPRIETES PHYSIQUES

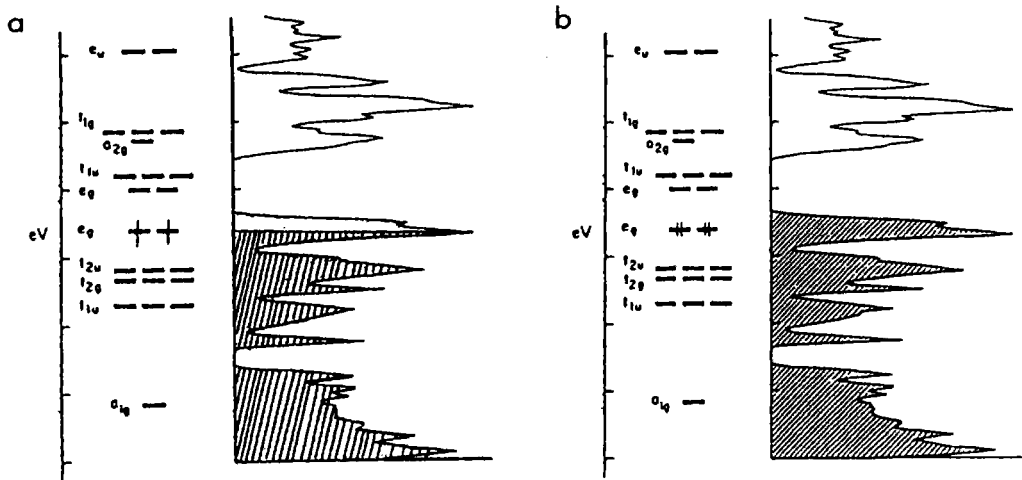
### IV.1 - TRANSFERT DE CHARGE

La structure d'accueil Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> est capable d'accepter un nombre variable d'électrons de valence (VEC) apporté par des cations de taille, état d'oxydation et concentration différents. Ainsi, la composition du réseau hôte varie de Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub><sup>0</sup> (c'est-à-dire un VEC de

$20e^-/Mo_6$ ) à  $Mo_6S_8^{4-}$  (exemple de  $Cu_4Mo_6S_8$  ou  $ThMo_6S_8$  avec un VEC de  $24e^-/Mo_6$ ) [14, 44]. Le VEC peut varier de 20 à  $24e^-/Mo_6$  :

$Mo_6S_8$	20 électrons par $Mo_6$
$NaMo_6S_8$	21 électrons par $Mo_6$
$PbMo_6S_8$	22 électrons par $Mo_6$
$LaMo_6S_8$	23 électrons par $Mo_6$
$Mo_2Re_4S_8$	24 électrons par $Mo_2Re_4$

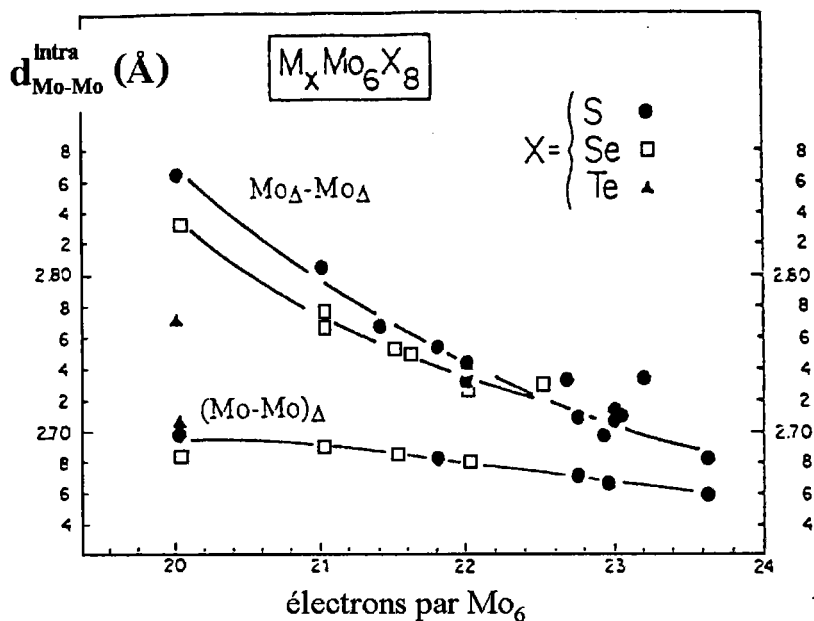
Il existe donc un transfert de charge du cation vers le cluster  $Mo_6$ . Ceci a conduit à de nombreuses études théoriques sur la structure électronique de ces composés ternaires, en particulier sulfurés [14, 45, 46]. Les calculs de structure de bande ont montré que la bande de conduction était essentiellement composée d'orbitales 4d liantes du Molybdène [4, 47] (cf. Figure I.11).



**Figure I.11** : Diagrammes de bande de composés  $M_xMo_6S_8$  [46]

- VEC =  $22e^-/Mo_6$  : bandes au niveau de Fermi sont à moitié occupées : composé conducteur
- VEC =  $24e^-/Mo_6$  : bandes au niveau de Fermi sont totalement occupées : composé semi-conducteur

Plus la concentration en électrons de valence sur le cluster est élevée, plus l'octaèdre est petit [48]. Les liaisons Mo-Mo deviennent des "liaisons simples" et fortes [45, 48] (cf. Figure I.12).



**Figure I.12** : Contraction des distances Mo-Mo intraclusters en fonction du VEC [14].

Les distances Mo intercluster  $Mo_{\Delta}-Mo_{\Delta}$  varient de 3.10 à 3.60 Å alors que, dans le même temps, les distances Mo intracluster  $(Mo-Mo)_{\Delta}$  varient de 2.65 à 2.80 Å. Il faut rappeler que la distance Mo-Mo dans le métal est de 2.72 Å.

Il s'en déduit que les phases de Chevrel sont des composés à liaisons mixtes : ionique pour les liaisons M-X, covalente pour les liaisons Mo-X et métallique pour les liaisons Mo-Mo.

Cette propriété particulière du cluster implique des propriétés physiques différentes.

Selon la valeur du VEC, le composé peut être conducteur métallique (exemple de  $PbMo_6S_8$  avec  $22e^-/Mo_6$ ) ou semi-conducteur (exemple de  $Mo_2Re_4S_8$  avec  $24e^-/Mo_6$ ) [49, 50].

Bien que le réseau hôte  $Mo_6Se_8$  ait un volume de maille plus élevé que celui de  $Mo_6S_8$ , cette structure est moins apte à accueillir des cations puisque le Sélénium est plus covalent que le Soufre. Par conséquent, un simple raisonnement sur les volumes de maille ne peut être effectué pour estimer les taux de cations pouvant être insérés dans les réseaux hôtes.

## IV.2 - LA SUPRACONDUCTIVITE

La supraconductivité est un phénomène physique qui se manifeste dans un matériau par l'absence de résistivité électrique et par l'expulsion du champ magnétique au passage de la température de transition appelée température critique et notée  $T_C$ .

Le VEC et la nature du cation modifient les propriétés physiques telle que la température critique qui définit le supraconducteur (cf. Tableau I.3).

Composé	VEC	$T_C$ (K)
$Mo_6S_8$	20	1.8
$NaMo_6S_8$	21	8.6
$PbMo_6S_8$	22	15.2
$Cu_{1.8}Mo_6S_8$	21.8	10.8
$Cu_{3.5}Mo_6S_8$	23.6	6.4
$LaMo_6S_8$	23	6

**Tableau I.3** : Variation de la température critique selon la nature et la quantité insérée du cation

Chaque matériau supraconducteur est caractérisé par trois paramètres (sa température critique  $T_C$ , son champ critique  $B_C$  et la densité de courant  $J_C$ ) qui déterminent l'enveloppe séparant le domaine normal du domaine supraconducteur.

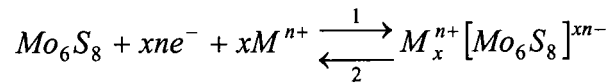
$T_C$  et  $B_C$  sont des paramètres intrinsèques dépendant de la nature chimique et de la composition, alors que  $J_C$  est un paramètre extrinsèque dépendant de la microstructure du matériau (défauts, impuretés, joints de grains, ...).

Dans le cas des couches minces, les températures critiques obtenues sont légèrement inférieures à celles obtenues sur les massifs. La présence de phases secondaires ainsi que la qualité cristalline ne semble avoir aucune influence sur la transition supraconductrice [51]. Aucune variation du champ critique n'a été observée [51]. Toutefois, la densité de courant critique semble plus élevée ; cette différence est à mettre en relation avec la qualité cristalline ainsi qu'avec la taille des grains [51, 52].

## V - PROPRIETES CHIMIQUES

### V.1 - MOBILITE DES CATIONS

Les phases de Chevrel sont caractérisées par la mobilité importante de certains cations dans les canaux. En ajoutant à cela la sensibilité électronique du cluster, elles deviennent de parfaits candidats aux réactions de chimie douce (aucune modification de la structure et du réseau hôte). En 1977, Schöllhorn et al. [5] ont mis en évidence la réactivité électrochimique du binaire  $Mo_6S_8$  qui est le siège de la réaction d'oxydoréduction décrite ci-dessous :



Il s'agit d'une réaction topotactique redox réversible et totale reposant sur le transfert d'électrons sur le cluster  $Mo_6$  entraînant l'insertion d'ions dans les canaux. Le sens 1 de la réaction conduit à l'insertion du cation dans le binaire (réduction) alors que le sens 2 produit la désinsertion du cation (oxydation). Par la suite, nous ne ferons plus apparaître les charges et le réseau inséré sera noté  $M_xMo_6S_8$ .

Il est donc possible d'envisager de synthétiser de nouveaux matériaux métastables à basse température par des réactions d'oxydoréduction.

Les études électrochimiques ont permis d'obtenir différentes caractéristiques du composé telles que des données thermodynamiques (enthalpie libre, ...), la conductivité ionique, le coefficient de diffusion de l'élément intercalé [64, 65]. Ces études ont été motivées par l'utilisation de ces matériaux comme cathodes (pôle positif) dans des batteries secondaires et ce notamment pour les phases Lithium [67].



## V.2 - REACTIVITE CHIMIQUE DES PHASES

### V.2.1 - En milieu acide

#### V.2.1.1 - $H_2SO_4$

Les phases de Chevrel à gros cations ne présentent aucune réactivité en milieu  $H_2SO_4$  dilué ou concentré, alors que les phases à petits cations se désintercalent lentement en milieu  $H_2SO_4$  36N avec passage du cation en solution [23].

#### V.2.1.2 - $HNO_3$

L'acide nitrique concentré conduit à la décomposition rapide de  $Cu_4Mo_6S_8$  [53].

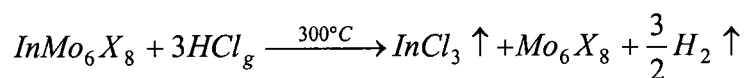
#### V.2.1.3 - $HCl$

– en milieu aqueux

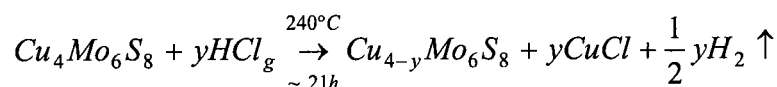
L'acide chlorhydrique dilué ou concentré n'a aucun effet sur les phases à gros cations. Pour les solutions solides non stœchiométriques  $M_y^{n+}Mo_6X_8$  ( $0 \leq y \leq 4$ ), l'acide chlorhydrique dilué conduit à la désintercalation quasi-instantanée du cation pour  $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$  ou avec une cinétique plus lente pour  $M = Mg, Cu, Zn, Cd$  [23]. Cette réaction est plus couramment appelée lavage à l'acide chlorhydrique.

– en milieu gazeux

Les phases  $InMo_6X_8$  (composés à moyens cations pour  $X = S$  et à gros cations pour  $X = Se$ ) sont désintercalées sous flux gazeux d'acide chlorhydrique [29] :



Les phases au cuivre présentent également une sensibilité au flux gazeux d'acide chlorhydrique [29] :



avec  $y \sim 3$  [53]

## V.2.2 - En milieu basique

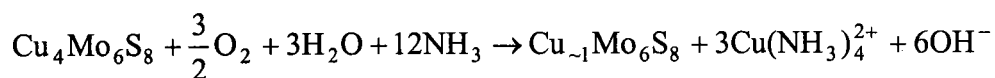
### V.2.2.1 - NaOH

D'après Chevrel, toutes les phases restent stables en présence de soude concentrée [23].

### V.2.2.2 - NH<sub>3</sub>

En milieu ammoniacale concentrée, la phase  $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$  est partiellement désintercalée. La phase qui en résulte est  $\text{Cu}_{\sim 1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ , phase déjà rencontrée en électrochimie [53].

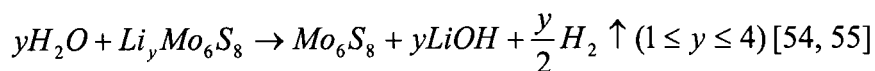
En fait, l'oxygène dissous dans le milieu ammoniacal provoque cette désintercalation qui est, de plus, favorisée par l'effet complexant de l'ammoniacale. La réaction de désintercalation pouvant se traduire par l'équation suivante :



## V.2.3 - Dans l'air

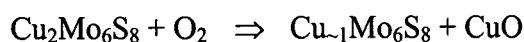
Toutes les phases (solutions solides et composés définis) sont stables à l'air pendant une durée illimitée [23].

Certaines phases à petits cations peuvent évoluer : dans le cas du lithium, le contact à l'humidité désintercale instantanément la phase en produisant LiOH :



Lors du chauffage en présence d'oxygène de la phase  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ , la stœchiométrie en Cuivre diminue pour des températures de l'ordre de 300°C. Au-delà de cette température, une décomposition de la phase est observée [56] selon les réactions :

- \* Pour une température inférieure à 300°C :



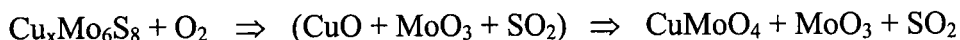
- \* Pour une température comprise entre 300 et 350°C :



- \* Pour une température comprise entre 350 et 400°C :



\* Pour une température comprise entre 400 et 650°C :



#### V.2.4 - Dans l'eau

Aucun effet de l'eau n'est constaté sur les phases à gros cations alors que, pour les phases à petits cations, une lente désintercalation provoquée certainement par la présence de l'oxygène dissous est observée pour conduire au binaire correspondant [23]. Cette réaction est certainement liée à l'importante réactivité des phases à petits cations conduisant à la formation de l'hydroxyde métallique correspondant.

### V.3 - DIFFERENTES POSSIBILITES DE SYNTHÈSE

Comme nous l'avons vu dans la partie III., le binaire  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  ne peut être issu d'une synthèse directe. Nous allons décrire les différentes méthodes employées pour synthétiser les binaire et ternaire.

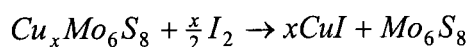
#### V.3.1 - Synthèse du binaire

##### V.3.1.1 - Par action de HCl

Le lavage à l'acide chlorhydrique a été décrit dans le paragraphe précédent.

##### V.3.2.1 - Par action de I<sub>2</sub>

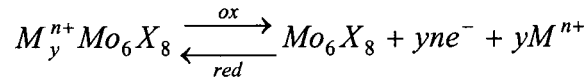
En milieu acétonitrile, la phase ternaire  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  est oxydée, en présence d'iode, dans une ampoule scellée sous argon à 60°C pendant 3 jours [57]. Le dosage de l'iode en excès montre que la réaction suivante est totale :



En milieu éthanol, la désintercalation de  $\text{AgMo}_6\text{Se}_8$  en présence d'iode a été observée au bout de douze heures pour des échantillons pulvérulents, et un mois pour des monocristaux [58, 59].

### V.3.3.2 - Par voie électrochimique ou oxydation anodique

Ce procédé résulte des recherches de Schöllhorn [5, 60]. La synthèse électrochimique consiste en l'oxydation anodique de composés de type  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{X}_8$   $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{X}_8$  en binaire  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  selon la réaction :



La réaction de réduction permet de synthétiser de nouveaux ternaires [59].

La tentative de désintercalation de phases à gros cations en milieu aqueux n'a pas abouti : l'oxydation du réseau hôte survient à un potentiel inférieur à celui de la désintercalation [61].

## V.3.2 - Synthèse de ternaire

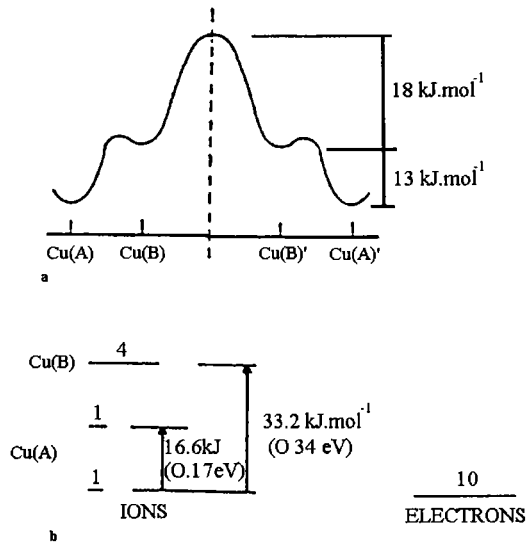
### V.3.2.1 - Par voie électrochimique ou réduction cathodique

La réaction d'intercalation se déroule en milieu aqueux en présence de l'espèce cationique à insérer ;  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  est utilisé comme cathode [5, 60].

Schramm et al. [62] ont montré que l'intercalation de Nickel dans  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  conduisait à un bronze de Nickel  $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

Les études de voltampérométrie effectuée sur les matériaux  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  révèlent plusieurs stades d'intercalation et de désintercalation conduisant aux données thermodynamiques du couple redox engagé [61, 63].

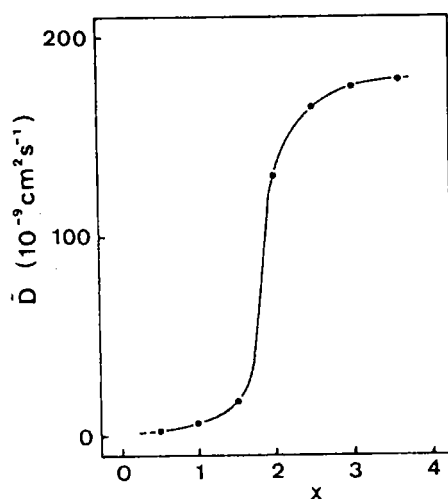
L'étude thermodynamique de  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  par électrochimie a confirmé l'existence de deux sites [64]. En effet, nous avons vu précédemment que, pour un taux de Cuivre inférieur à 2, seul le site 1 était occupé, alors que pour des taux supérieurs, les deux sites étaient occupés. Cette différence d'énergie entre les deux sites a été évaluée à  $13 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (cf. Figure I.13).



**Figure I.13** : a. Profil en énergie des cavités 1 et 2 des phases de Chevrel au Cuivre [64]  
b. Modèle énergétique de  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_{7.59}$  [64]

Pour  $y$  supérieur à 2, les cations occupant le site 2 ont une énergie plus élevée que les autres cations. Ils nécessitent donc une plus faible énergie pour quitter la structure.

L'étude électrochimique permet également d'aboutir aux coefficients de diffusion des cations dans le réseau hôte [65]. Les premières études de coefficient de diffusion  $D$  dans  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  à 441K ont montré la très grande mobilité ionique du Cuivre ( $D = 7.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour  $y = 1,5$  et  $4,8.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour  $y = 3,37$ ). Récemment, il a été montré que ce coefficient de diffusion à 300K variait continûment pour des valeurs de  $y$  comprises entre 1.5 et 3.37 (cf. Figure I.14) [66]. Pour de très faibles taux de Cuivre ( $y < 1.5$ ), le coefficient de diffusion est de l'ordre de  $10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .



**Figure I.14** : Coefficient de diffusion chimique  $\bar{D}$  de la phase ternaire  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  en fonction du taux de Cuivre ( $T = 300\text{K}$ ) [66]

#### V.3.2.2 - Par voie thermique

L'intercalation de cations dans la structure doit être menée à des températures inférieures à  $470^\circ\text{C}$ , température de décomposition de  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Elle conduit à de nouvelles phases. Le principe consiste à placer dans un tube, scellé sous vide et porté à température, un mélange pastillé de binaire et métal M à insérer. Une réaction d'oxydoréduction a lieu entre le métal (réducteur) et le réseau hôte (l'oxydant). Le temps de recuit est très élevé car la cinétique de réaction est lente : plusieurs homogénéisations sont nécessaires pour obtenir le produit pur.

Ainsi, ce type de synthèse a permis d'obtenir la phase  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $0 < y < 1.8$ ) non accessible par synthèse directe [29].

D'autres phases ont pu être synthétisées de la même manière :

- $\text{Al}_{1.3}\text{Mo}_6\text{S}_8$  alors que la synthèse directe conduit à  $\text{AlMo}_4\text{S}_8$  [68],
- $\text{Al}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Ga}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{NbMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{In}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{HgMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Tl}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  [69],
- des composés  $\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  intercalés en In, Tl, Hg, ... [18, 70].

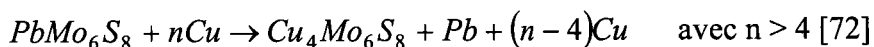
Cette voie thermique douce permet d'accéder à une grande variété de composés inaccessibles par synthèse directe.

### V.3.2.3 - Par mécanosynthèse

Le broyage modéré de  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  et de Cuivre sous forme de poudres en légère présence de solution de sulfate de Cuivre a conduit à l'intercalation du Cuivre métal dans le réseau hôte [71].

### V.3.2.4 - Par réaction d'échange

Des réactions d'échange à l'état solide peuvent avoir lieu. C'est le cas de  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  où le Cuivre se substitue facilement au Plomb. La réaction suivante est totale au bout d'une heure :



D'autre part, lors de plusieurs cycles de charge/décharge, il est possible de déplacer totalement les cations de la structure hôte [6]. Des études électrochimiques ont montré que de gros cations comme Ag, Sn, In, Tl pouvaient également être déplacés, voire désinsérés, du réseau hôte par des petits cations tels que le Lithium [54, 67, 73].

## V.3.3 - Les couches minces

Les couches minces de phases de Chevrel  $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  présentent le même comportement électrochimique que les cristallites correspondantes [67, 74, 75]. La mise en forme particulière a suscité la réalisation de batteries à l'état solide, l'inconvénient étant le substrat saphir isolant [67].

## **CHAPITRE II**

# **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**



La réactivité électrochimique des chalcogénures de Molybdène peut être étudiée par le tracé de courbe voltampérométrique. Le comportement électrochimique permet d'apporter des informations sur le solide étudié.

## **I - LES ECHANTILLONS**

Tous les composés et couches minces étudiés dans le cadre de ce travail de thèse ont été synthétisés respectivement par voie céramique ou par ablation laser au Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire de Rennes I.

## **II - LES ELECTRODES**

### **II.1 - LES CRISTALLITES**

Le procédé consiste à mettre en électrode des échantillons pulvérulents de taille inférieure à 50  $\mu\text{m}$ . La méthode employée ici est reprise des travaux de C. Boulanger et JM. Lecuire [76] et inspirée de la technique à pâte de carbone chargée de composés insolubles [77, 78]. En fait, le principe réside en l'application d'une laque conductrice (suspension de graphite colloïdal diluée dans un solvant organique volatil, la méthylisobutylcétone) sur un support conducteur (graphite, carbone vitreux ou Platine) dont la nature n'a aucune influence sur les réactions mises en jeu. L'électrode le plus couramment utilisée était une électrode en carbone vitreux de diamètre 3 mm. Une fois la couche suffisamment sèche, l'électrode est pressée sur un lit de cristallites à étudier. L'épaisseur de l'échantillon ainsi déposé ne peut être estimée.

L'avantage de cette technique est d'une part une rapidité dans la réalisation de l'électrode de travail et d'autre part une équipotentialité assurée, ce qui induit une réactivité totale de l'échantillon étudié.

De plus, cette mise en forme particulière permet un contrôle par diffraction X en réflexion et une reprise éventuelle d'études électrochimiques. Pour l'analyse de stœchiométrie par microsonde électronique, les cristallites sont décollées du support.

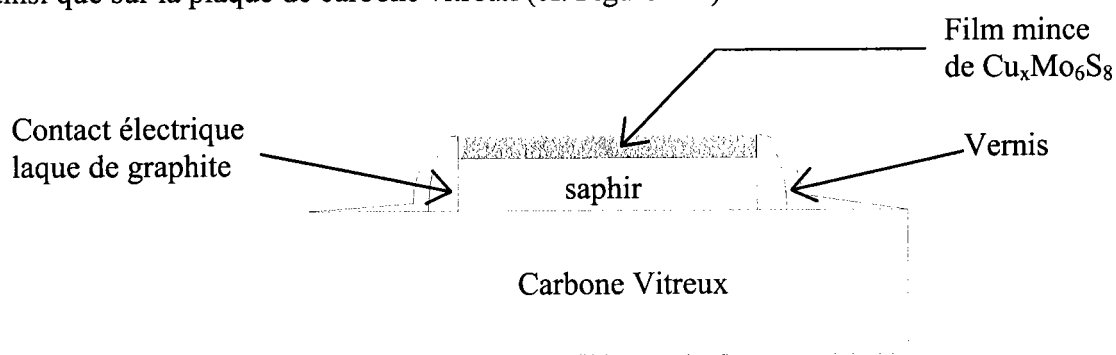
Cette technique permet d'utiliser une faible quantité de matière toutefois non quantifiée, ainsi seules des analyses de comportement électrochimique qualitatives pourront être établies. Les quantités de Coulombs ne pourront être comparées d'une expérience à l'autre du fait de la non connaissance de quantité de matière portée en électrode.

## II.2 - LES COUCHES MINCES

Les couches minces se présentent sous la forme d'un dépôt sur substrat non conducteur, le saphir d'épaisseur 1 mm.

Une mise en forme particulière pour l'étude électrochimique a donc, là aussi, été nécessaire. Le principe consiste à enduire les contours de la couche mince de laque de graphite précédemment décrite, afin non seulement de la fixer sur une plaque de carbone vitreux, mais aussi, de permettre le contact électrique entre le film et le carbone vitreux.

Pour limiter la surface active au film mince, du vernis a été appliqué sur les contacts, ainsi que sur la plaque de carbone vitreux (cf. Figure II.1).



**Figure II.1** : Couche mince montée en électrode de travail

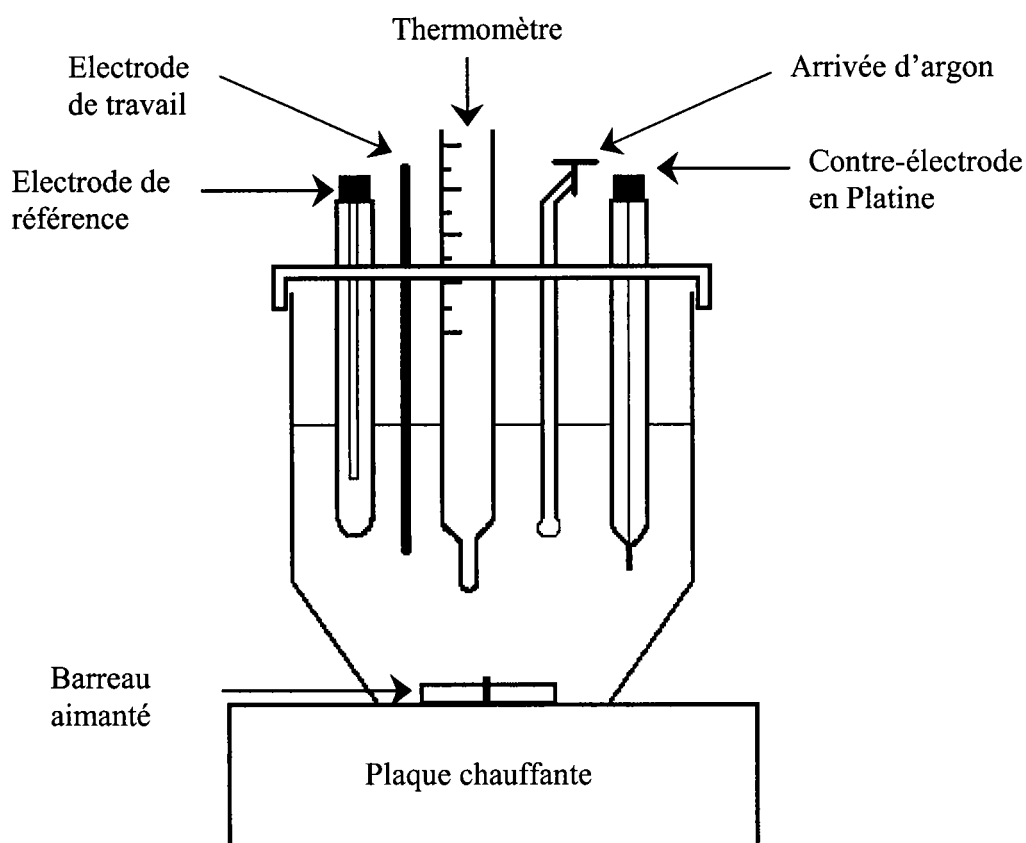
## III - ETUDES ELECTROCHIMIQUES

### III.1 - ETUDES ANALYTIQUES

Les tracés de voltampérogrammes sont obtenus dans un montage classique à trois électrodes sous atmosphère inerte (Argon HP).

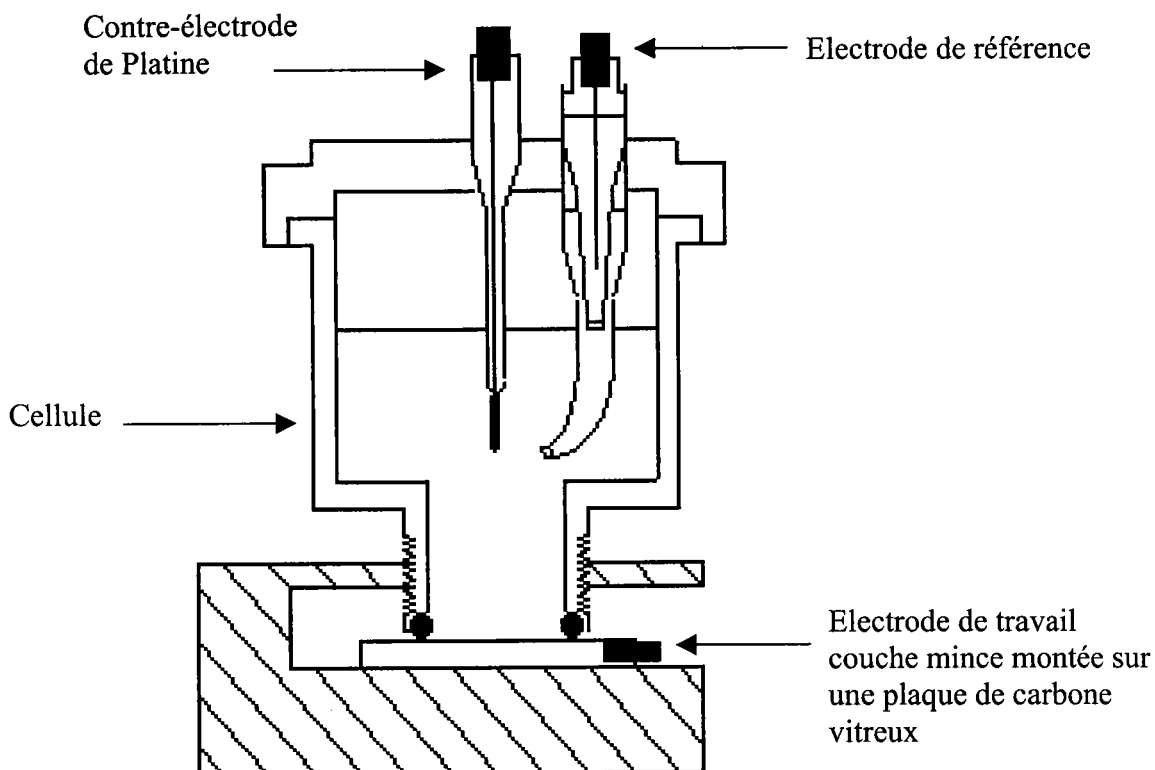
Les électrolytes ont été réalisés en milieu aqueux à partir des sels de pureté analytique des cations étudiés, le contre ion étant généralement le sulfate. Les concentrations ont été fixées à 1 M. Le volume d'électrolyte utilisé est de 50 mL.

Dans le cas des cristallites, la cellule est thermostatée à une température fixe de 60°C (cf. Figure II.2a), favorable à la mobilité des cations dans les canaux [59]. L'électrode de travail est immobile dans la solution agitée régulièrement.



**Figure II.2a** : Cellule utilisée pour l'étude électrochimique de cristallites

Pour les couches minces, la cellule utilisée ne permet ni la régulation de température, ni l'agitation (cf. Figure II.2b). Par conséquent, les études ont été menées à température ambiante, sans agitation.



**Figure II.2b** : Cellule utilisée pour l'étude électrochimique de films minces

Tous les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode Ag/AgCl ( $E^0 = 215 \text{ mV}/(\text{EHN})$  à température ambiante) ou par rapport à l'électrode au Calomel saturé ( $E^0 = 250 \text{ mV}/(\text{EHN})$ ). La contre-électrode est en Platine.

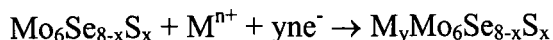
Les tracés voltamétriques ont été réalisés avec des appareils de marque Radiometer Tacussel pilotés par ordinateur (le potentiostat PGP 201 avec le logiciel Voltmaster 1 et le potentiostat PJT 24-2 couplé à une interface IMT-1 avec le logiciel Voltmaster 2).

### III.2 - INFORMATIONS ACCESSIBLES PAR ELECTROCHIMIE

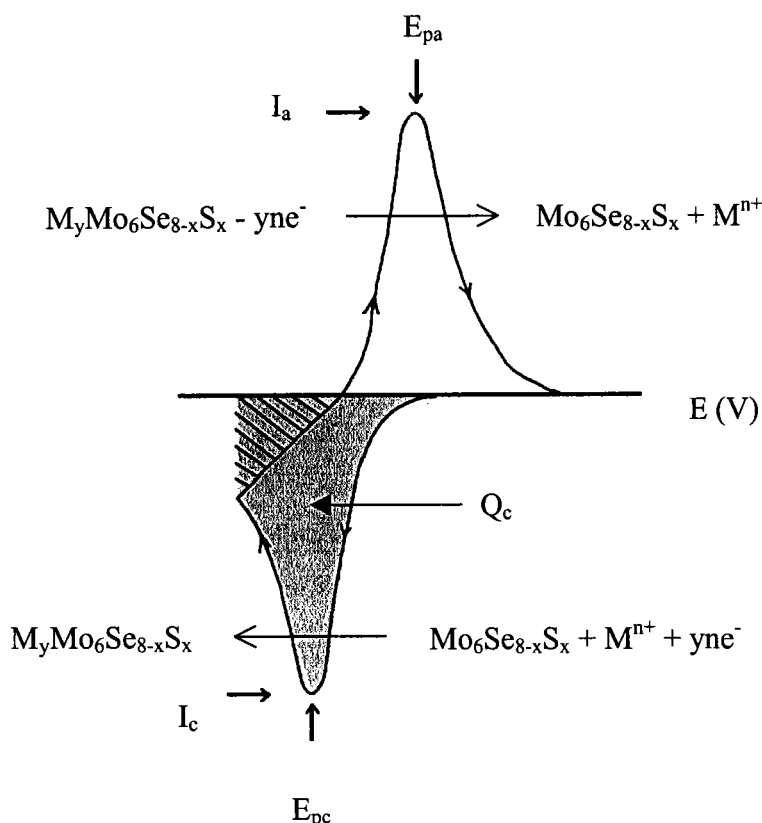
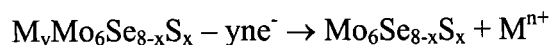
La courbe intensité-potential permet d'accéder aux remplissages successifs voire totaux des différents sites d'accueil.

Les explorations vers des potentiels réducteurs se présentent sous forme de pics cathodiques pour des cinétiques de diffusion rapides du cation dans la matrice et pour des vitesses adéquates de balayage en potentiel. Elles correspondent à l'insertion du cation et

se traduisent par la demi-équation redox suivante :



Les balayages inverses provoquent la désinsertion des cations et se présentent sous la forme de pics anodiques (cf. Figure II.3). La réaction d'oxydoréduction engagée est la suivante :



Remarque : la partie hachurée est prise en compte doublement dans la détermination de  $Q_c$ .

**Figure II.3** : Allure générale des courbes intensité-potential

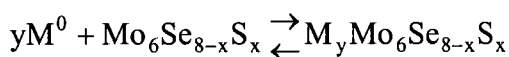
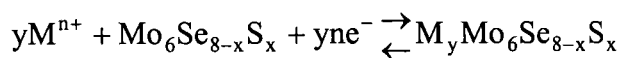
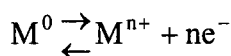
Chaque pic est caractérisé par un potentiel ( $E_{pa}$  ou  $E_{pc}$ ), par une intensité de courant ( $I_a$  ou  $I_c$ ) et par un nombre de Coulombs engagés ( $Q_c$  ou  $Q_a$ ). L'écart de potentiel ( $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ ) ainsi que le rapport  $Q_c/Q_a$  traduisent la réversibilité de la réaction. Le développement du signal ainsi que son allure générale traduisent la mobilité des cations dans le réseau hôte et apportent des données relatives à la vitesse d'insertion. Pour les cinétiques rapides de diffusion, les signaux sont bien définis, sans étalement sur l'échelle des potentiels et se

présentent sous la forme de pics. Inversement, pour des signaux écrasés et étalés, les réactions d'insertion sont de vitesse faible, les cations présentent une mobilité réduite liée à leur forte taille ou aux formes et dimensions des canaux.

Lors d'une étude préalable s'appliquant à différents systèmes, C. Boulanger [59] a mis en évidence que l'intensité de pic était proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage. Ceci prouve que l'insertion est limitée par un phénomène diffusionnel dans le solide puisque les conditions étaient telles que le transfert d'ions en solution n'était pas limitatif.

L'allure du pic peut être liée à la saturation des sites d'accueil présents à la surface de l'électrode [63, 79]. D'après l'analyse des conditions de diffusion du cation dans le réseau hôte, le potentiel normal  $E^0$  des systèmes redox d'insertion-désinsertion peut être déterminé à partir des voltampérogrammes expérimentaux. La valeur du potentiel normal peut être considérée comme la demi somme des potentiels des pics anodique et cathodique ( $E^0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ ), ceci étant valable lorsque les cations à insérer sont en concentration molaire.

A partir de la valeur du potentiel normal, il est possible d'accéder à la variation d'enthalpie libre de la réaction d'insertion dans le binaire du cation sous sa forme métallique selon :



$$d'où \Delta G = -ny\mathcal{F}\Delta E$$

avec n charge de l'ion inséré

y coefficient stœchiométrique de l'élément  $M^{n+}$

$\mathcal{F}$  constante de Faraday (96500 C)

$$\Delta E = E^0(M^{n+}, Mo_6Se_{8-x}S_x / M_yMo_6Se_{8-x}S_x) - E^0(M^0 / M^{n+})$$

Bien que non représentative de l'intercalation de cation qui est réalisée, cette valeur est couramment mentionnée dans la bibliographie. C'est pourquoi nous nous référerons à cette grandeur. Toutefois, la variation d'enthalpie libre permet de caractériser la stabilité des différentes phases synthétisées par électrochimie.

Remarque :

La réponse de l'électrode lors du premier balayage s'avère très souvent non représentative des phénomènes. C'est seulement à partir du second tracé que les signaux deviennent reproductibles, la mouillabilité des échantillons devant être prise en considération ainsi que les gaz adsorbés à la surface des cristallites [59]. C'est pour cette raison que nous ne présenterons, dans ce mémoire, uniquement les voltampérogrammes obtenus lors du troisième balayage.

## IV - METHODES D'ANALYSES

La synthèse des échantillons a consisté à mettre l'électrode en condition expérimentale après deux voltamétries cycliques, à effectuer un balayage cathodique jusqu'au potentiel de réduction puis à imposer ce potentiel pendant 1 heure. Ce dernier a été préalablement défini à partir du voltampérogramme et correspond au potentiel de pic cathodique  $E_{pc}$  (cf. Figure II.3).

### IV.1 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les échantillons obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X à l'aide d'un appareil de marque INEL muni d'un compteur courbe CPS 120 et utilisant comme source la radiation  $K_{\alpha 1}$  du Cuivre.

La diffraction de rayons X a lieu lorsque la loi de Bragg est vérifiée, c'est-à-dire, pour l'ordre 1 :

$$2d \sin \theta = \lambda$$

où  $\lambda$  : longueur d'onde utilisée ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ),

$d$  : distance interréticulaire,

$\theta$  : angle d'incidence du faisceau de rayons X.

Les erreurs sur les valeurs des angles de Bragg sont minimisées par la calibration et par l'emploi du Silicium comme étalon interne.

A partir des réflexions observées sur le diagramme de diffraction de rayons X (leur angle  $\theta$ ) et de leur indexation ( $h, k, l$ ), la détermination précise des paramètres de maille hexagonale a pu être entreprise à l'aide du programme PAFI qui utilise la méthode des

moindres carrés.

## IV.2 - ANALYSE DE STœCHIMETRIE

Les cristallites sont retirées de l'électrode et ensuite enrobées dans une résine puis polies à la poudre de diamant (1  $\mu\text{m}$ ). Une fois les échantillons mis à nu, ils sont métallisés au carbone avant d'être analysés à la microsonde électronique (CAMECA, SX50). Ces analyses quantitatives ont été effectuées au Service Commun de Microanalyse de l'Université de Nancy I.

Les stœchiométries présentées dans ce mémoire de thèse correspondent à la moyenne de dix valeurs calculées en fixant le nombre d'atomes de chalcogène à 8 par composé.

### IV.2.1 - Principe

L'appareillage est muni de trois spectrophotomètres calés sur des longueurs d'onde précises de chaque élément à doser.

Les échantillons, placés dans un vide très poussé sont irradiés par un faisceau d'électrons fortement accélérés sur une faible surface (1  $\text{mm}^2$ ). Le rayonnement émergent est analysé par le spectrophotomètre permettant ainsi l'analyse des éléments présents dans un faible volume de l'échantillon concerné (1  $\text{mm}^3$ ). En effet, par comparaison entre les intensités notées  $I_X$  des rayonnements X caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon et celles (notées  $I_{\text{std}}$ ) des mêmes radiations émises par les éléments dans les échantillons de référence, les standards (élément à l'état métallique excepté pour le Soufre et le Sélénium, respectivement PbS et PbSe), les stœchiométries de chaque élément de l'échantillon sont déterminées avec une erreur inférieure ou égale à 1 %.

Nous avons procédé au dosage de l'interférence entre les raies  $K_\alpha$  du Soufre et  $L_\beta$  du Molybdène. Un échantillon de Molybdène métallique est analysé en se plaçant à la longueur d'onde de la raie  $K_\alpha$  du Soufre c'est-à-dire en mesurant l'intensité des rayonnements X affectée au Soufre. A partir de ces analyses, une correction est faite sur l'intensité des rayonnements mesurés pour le Soufre.

Les procédures d'analyse sont pilotées par ordinateur.



#### IV.2.2 - Cas particulier des couches minces

Etant donné la faible épaisseur du film, le volume analysé correspond au film, mais également au substrat.

Afin de s'affranchir de ce dernier, il a fallu travailler avec différentes tensions d'accélération des électrons pour modifier le volume irradié par le faisceau d'électrons (poire d'émission) et par conséquent la profondeur d'ionisation. En effet, pour de faibles tensions (8 kV), le volume de l'échantillon analysé est faible, le substrat n'en représentant qu'une faible partie alors que, pour des tensions élevées (20 kV), le substrat est fortement excité. Par conséquent, l'intensité des rayonnements X issus de l'excitation de l'Aluminium contenu dans le substrat a été mesurée.

Pour chaque échantillon, nous avons effectué douze points de mesure à quatre tensions différentes ce qui nous a permis de déterminer une moyenne des rapports  $I_X/I_{std}$ . La stœchiométrie en chacun des éléments peut donc être établie de la même manière que pour des échantillons massifs. Par contre, pour la détermination des épaisseurs, en connaissant la densité volumique du film, une relation entre la profondeur d'ionisation de l'échantillon effectivement analysé et la profondeur maximale d'ionisation va aboutir à la connaissance de l'épaisseur du film. Le programme Stratagem V2.0 utilisant les rapports  $I_X/I_{std}$  aux différentes tensions et la densité volumique du film a permis d'atteindre avec une précision de 5% la stœchiométrie et l'épaisseur des couches minces.

Ainsi, nous avons pu mesurer des épaisseurs allant jusqu'à 80 Å.

## **CHAPITRE III**

# **INTERCALATION DE CATIONS $M^{2+}$ (M = Zn, Cd, Cu ET Ni) DANS LES SULFOSELENIES $Mo_6Se_{8-x}S_x$**

Nous avons décrit, dans le chapitre I, les trois types de synthèse conduisant aux phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ . Nous avons caractérisé ces pseudo-binaires par leur comportement électrochimique lors de l'insertion d'un cation  $\text{M}^{n+}$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}$  et  $\text{Ni}$ ).

L'étude présentée ici a été initiée par l'équipe de R. CHEVREL du Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire de l'Université de Rennes I. L'objectif consistait alors à analyser l'aptitude à l'intercalation des phases  $\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  selon le type de synthèse et selon le taux de Soufre présent dans le réseau hôte. En fait, nous souhaitons ainsi d'une part examiner la réactivité électrochimique en fonction du taux de Molybdène dans les canaux (pour les phases  $\beta$  et HT) et, d'autre part, le taux d'intercalation en fonction du taux de Soufre présent dans la structure.

Le choix des différents cations insérés n'est pas arbitraire. Nous avons synthétisé électrochimiquement les phases  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  et  $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ . Leurs composés intercalés par voie thermique sont connus d'un point de vue cristallographique et vont donc nous permettre de faire des comparaisons des paramètres de maille pour pouvoir déduire les taux de cations intercalés par voie électrochimique. Ainsi, nous aurons une évolution de l'intercalation dans le réseau hôte en fonction de deux cation de taille similaire puisque le Nickel est positionné juste avant le Cuivre dans le tableau périodique. D'autre part, il existe une bibliographie conséquente sur l'intercalation électrochimique du Cuivre dans diverses phases de Chevrel.

D'après des études récentes, il s'est avéré que les phases intercalées au Zinc et au Cadmium sont de bons candidats à la thermoélectricité [9]. Nous pourrions étudier l'effet de taille des cations puisque le Cadmium est situé, dans le tableau périodique, dans la période (4d) suivant celle du Zinc (même nombre d'électrons de valence). Nous avons donc synthétisé les divers composés  $\text{Zn}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  et  $\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ . Ces phases étaient, pour la plupart, nouvelles : nous développerons plus en détails les résultats obtenus.

Le dispositif électrochimique ainsi que la méthode de réalisation des électrodes de travail ont été décrits dans le chapitre II.

Ce chapitre est composé de cinq parties dont les quatre premières regroupent tous les résultats provenant des études électrochimiques et cristallographiques pour chaque cation. La dernière partie présente une synthèse de ces résultats.

# PREAMBULE

## En électrochimie

Les signaux électrochimiques ont été numérotés de 1 à n, le premier stade d'intercalation correspondant au potentiel le plus élevé. Les nombres de Coulombs engagés lors de chacune des réactions peuvent être directement reliés aux quantités de cations insérés dans la matrice. Etant donné la confection des électrodes qui ne permet pas une connaissance exacte de la quantité de produit mis en jeu, nous avons déterminé les rapports des nombres de Coulombs  $Q_1/Q_2$  lorsque l'intercalation se produisait sous la forme de deux signaux. Au nombre de Coulombs  $Q_1$  correspond un taux  $y_1$  de cations insérés, et, au stade maximum ( $Q_1 + Q_2$ ), le taux  $y_2$  de cations introduits dans la matrice. Nous avons alors une égalité des rapports  $Q_1/Q_2$  et  $y_1/(y_2-y_1)$ .

## En cristallographie

L'intercalation se manifeste logiquement par une augmentation du volume de maille du composé ( $V_H$ ). Elle s'accompagne d'une évolution à la hausse du paramètre  $a_H$  et à la baisse du paramètre  $c_H$  conformément à celles observées pour les intercalations par voie thermique dans les binaires. Les volumes de maille des phases non insérées issues de différentes synthèses sont sensiblement égaux pour des taux de Soufre identiques. Sur cette base, le raisonnement que nous avons effectué est basé sur l'hypothèse que l'intercalation d'un même taux de cations dans des structures ayant même taux de chalcogène mais issues de synthèses différentes conduisait à des volumes de maille de matrice insérée identiques. Par conséquent, nous avons comparé, pour un taux de Soufre fixé, les volumes des différentes phases insérées et avons qualitativement comparé et estimé les taux de cations ainsi insérés dans les réseaux hôtes ; ces déductions figurent dans la colonne intitulée « Observations issues des RX » des tableaux représentant les paramètres de maille.

# **I<sup>ERE</sup> PARTIE**

## **SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE**

### **DE $Zn_yMo_6Se_{8-x}S_x$**

Les différentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  ont été placées en électrode afin de tracer les voltampérogrammes sur une gamme de potentiel s'étendant du potentiel d'abandon à  $-750 \text{ mV}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ . Les voltampérogrammes présentés ici ont été tracés lors du troisième cycle dont l'échelle de potentiel s'étend de  $-100 \text{ mV}$  à  $-750 \text{ mV}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ . Le potentiel limite de réduction a été choisi après avoir balayé la gamme de potentiel jusqu'à la réduction de  $\text{Zn}^{2+}$  en  $\text{Zn}^0$  ( $-960 \text{ mV}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ , potentiel libre mesuré pour une électrode de  $\text{Zn}^0$  dans une solution molaire de sulfate de Zinc à  $60^\circ\text{C}$ ) et après avoir constaté le développement d'aucun signal électrochimique au-delà de  $-750 \text{ mV}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ . Les vitesses de balayage utilisées ont été fixées à  $10 \text{ mV}/\text{min}$  pour permettre la différenciation des différents signaux électrochimiques.

## **I - INSERTION ELECTROCHIMIQUE DE Zn DANS LES PHASES $\alpha$**

### **I.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES**

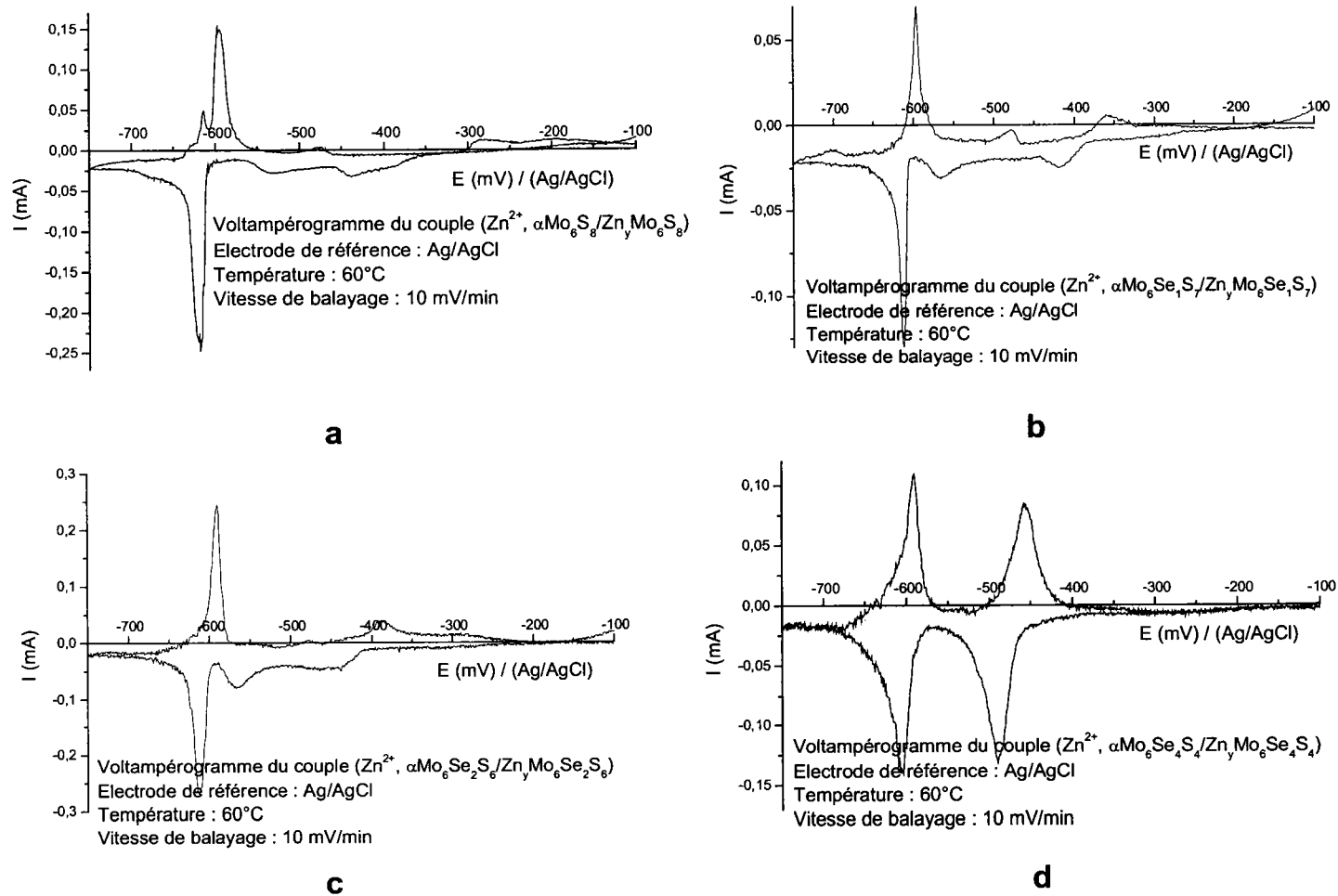
Les courbes  $E = f(I)$  caractérisant le comportement électrochimique des phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  sont regroupées dans la Figure III.1.1.

L'observation de ces différents voltampérogrammes permet de visualiser le passage progressif d'un signal principal dans  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  (cf. Figure III.1.1a) situé dans une gamme de potentiel variant de  $-600$  à  $-650 \text{ mV}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$  à deux signaux dans  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$  (cf. Figure III.1.1g) localisés respectivement de  $-580$  à  $-610 \text{ mV}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$  et de  $-610$  à  $-730 \text{ mV}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ .

Il apparaît que les signaux sont bien définis et ne s'étalent pas sur l'échelle des potentiels : la diffusion des cations dans les canaux est donc rapide.

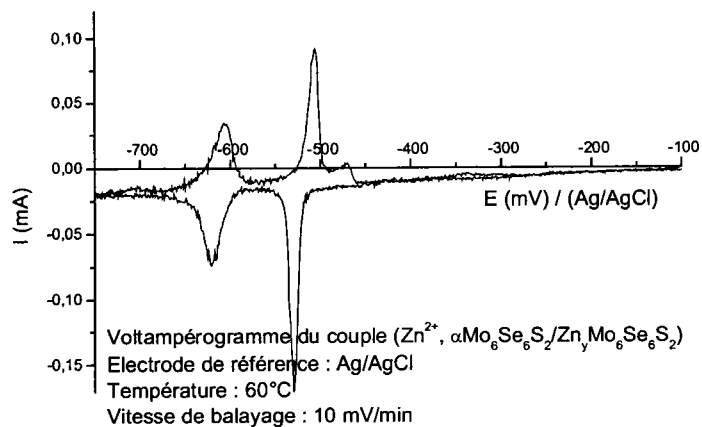
La phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  (cf. Figure III.1.1d) ne présente pas un comportement analogue aux autres phases  $\alpha$  : les signaux électrochimiques sont bien définis mais s'étalent sur l'échelle des potentiels. Il semblerait que la diffusion des cations dans cette matrice soit plus difficile.

Dans le Chapitre II, nous avons décrit les méthodes employées pour déterminer les

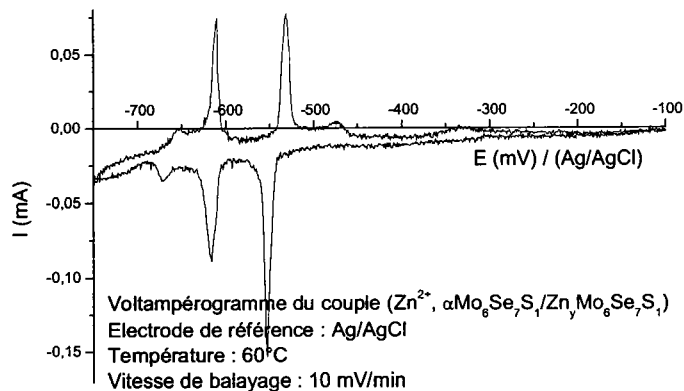


**Figure III.1.1** : Voltampérogrammes des systèmes  $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6Se_{8-x}S_x/Zn_y Mo_6Se_{8-x}S_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

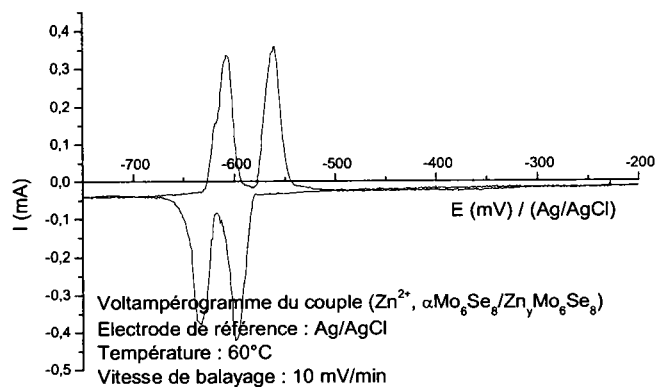
- a.  $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6S_8/Zn_y Mo_6S_8$
- b.  $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6Se_1S_7/Zn_y Mo_6Se_1S_7$
- c.  $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6Se_2S_6/Zn_y Mo_6Se_2S_6$
- d.  $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6Se_4S_4/Zn_y Mo_6Se_4S_4$



e



f



g

**Figure III.1.1** : Voltampérogrammes des systèmes  $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6 Se_{8-x} S_x / Zn_y Mo_6 Se_{8-x} S_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

e.  $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6 Se_6 S_2 / Zn_y Mo_6 Se_6 S_2$

f.  $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6 Se_7 S_1 / Zn_y Mo_6 Se_7 S_1$

g.  $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6 Se_8 / Zn_y Mo_6 Se_8$



intensités des pics, les nombres de Coulombs engagés lors de chacune des réactions et les stœchiométries en cations obtenues pour les différents stades d'intercalation électrochimique. Nous ne présenterons que des rapports d'intensités et de nombres de Coulombs qui sont indépendants des quantités de matière mises en jeu dans les différentes réactions.

## **I.2 - CAS DES PHASES $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$ ET $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$**

Les phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$  intercalées en Zinc ont pu être rencontrées dans différents travaux et sont issues soit de synthèse thermique [11][81][82], soit de synthèse électrochimique [59][81][82]. Elles restent néanmoins les seuls composés insérés en Zinc dont les structures cristallographiques ont été étudiées.

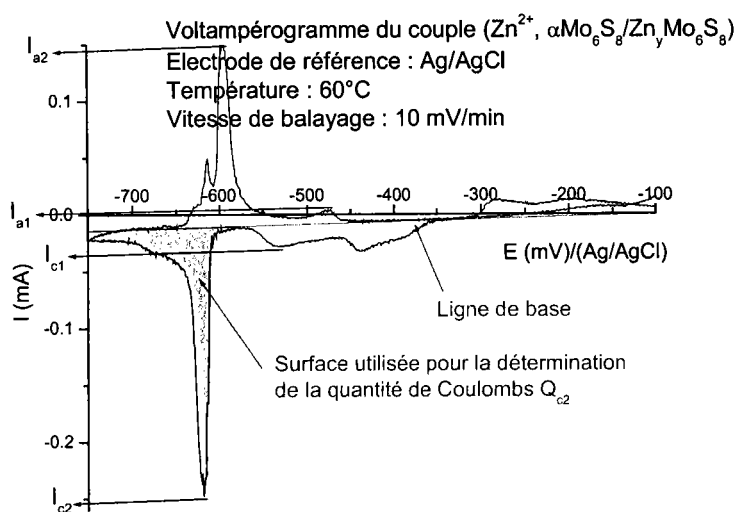
La comparaison de la réactivité électrochimique de ces deux phases va permettre d'amorcer une discussion sur les autres composés sulfoséléniés et ce, selon le taux de Soufre présent dans la phase.

### **I.2.1 - Cas de la phase soufrée**

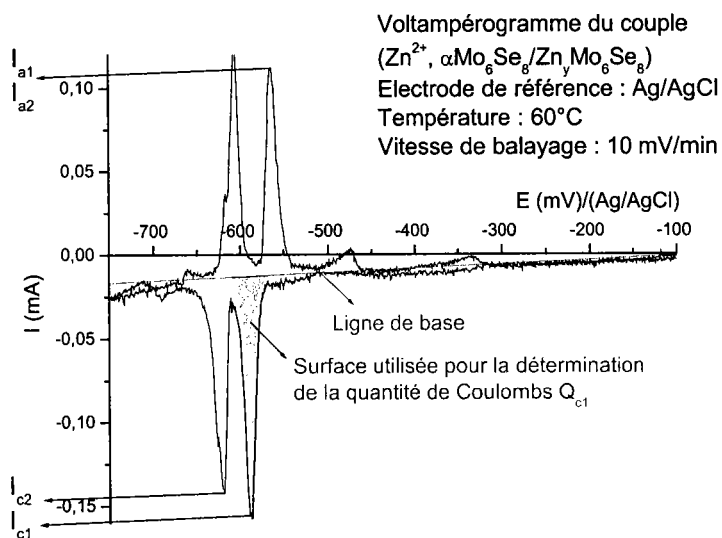
Afin de détailler le protocole d'étude électrochimique, nous avons exploité le voltammogramme du système  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Zn}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  (cf. Figure III.1.2) qui possède un signal principal en intercalation et désintercalation. Nous y avons fait figurer, à titre indicatif, les intensités des pics cathodiques et anodiques ainsi que la surface à partir de laquelle le nombre de Coulomb  $Q_{c1}$  a pu être déterminé.

### **I.2.2 - Cas de la phase séléniée**

Nous avons reporté en Figure III.1.3 le voltammogramme du système  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8/\text{Zn}_y\text{Mo}_6\text{Se}_8$  sur lequel nous avons illustré les intensités des pics cathodiques et anodiques ainsi que la surface à partir de laquelle le nombre de Coulomb  $Q_{c1}$  a pu être déterminé. Nous rappelons que ce système électrochimique est composé de deux signaux électrochimiques en intercalation et désintercalation d'intensités identiques.



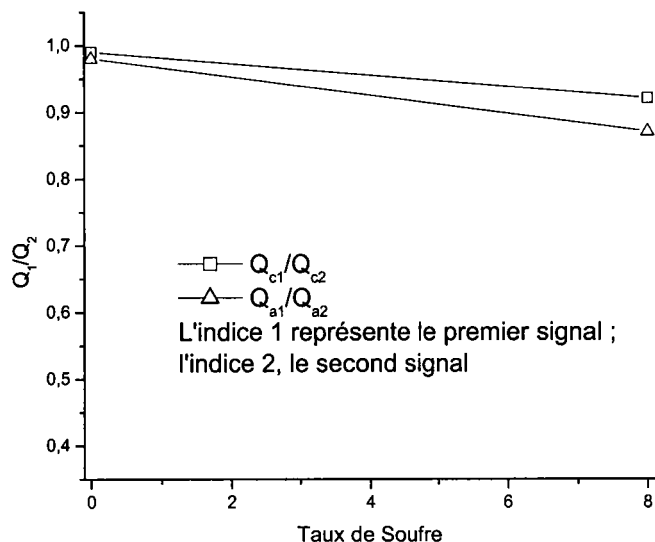
**Figure III.1.2** : Voltampérogramme du système  $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6S_8/Zn_y Mo_6S_8$



**Figure III.1.3** : Voltampérogramme du système  $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6Se_8/Zn_y Mo_6Se_8$

### I.2.3 - Les taux de Zinc insérés

Afin de comparer les taux de Zinc insérés (ou désinsérés) lors des deux stades électrochimiques d'intercalation (ou désintercalation), nous avons déterminé les rapports des nombres de Coulombs engagés lors de l'intercalation ( $Q_{c1}/Q_{c2}$ ) et lors de la désintercalation ( $Q_{a1}/Q_{a2}$ ), les indices 1 et 2 représentant respectivement les premier et second signaux. Ces données sont représentées dans la Figure III.1.4.



**Figure III.1.4 :** Représentation graphique des rapports des nombres de Coulombs  $Q_1/Q_2$  engagés lors des réactions d'intercalation et de désintercalation de  $Zn^{2+}$  dans  $\alpha Mo_6S_8$  et  $\alpha Mo_6Se_8$ .

Indépendamment du taux de Soufre dans la phase, nous pouvons constater que les rapports des nombres de Coulombs engagés lors des deux stades d'intercalation mettent en jeu les mêmes quantités de matière. Ceci signifie qu'à chacun des stades d'intercalation électrochimique et ce pour chaque matrice, le même taux de Zinc est inséré. De plus, les rapports  $Q_{c1}/Q_{a1}$  et  $Q_{c2}/Q_{a2}$  sont voisins de 1, traduisant une intercalation réversible pour chacun des deux stades.

Cette représentation graphique ne permet pas de savoir laquelle des phases possède la plus grande capacité d'accueil. Pour cela, nous avons déterminé par microsonde électronique les taux de Zinc présents dans les phases  $\alpha Mo_6S_8$  et  $\alpha Mo_6Se_8$  aux différents stades d'intercalation électrochimique (premier et second signaux) et nous les avons regroupés dans le Tableau III.1.1.

Nous rappelons que nous ne bénéficions d'aucune donnée cristallographique sur les positions atomiques de  $Zn^{2+}$  dans les phases de Chevrel. Etant donné que  $Zn^{2+}$  est un petit cation pour les phases de Chevrel, nous supposons qu'il se comportera comme tel, c'est-à-dire qu'il se placera dans la cavité 1 dans un premier temps, puis simultanément dans les deux cavités. Nous allons donc nous baser sur la structure de  $Cu_yMo_6Se_{8-x}S_x$  pour exploiter nos résultats électrochimiques et stœchiométriques.

D'après l'étude énergétique des sites d'occupation du Cuivre dans la phase  $\alpha Mo_6S_8$  [64][65], la cavité 1 apparaît de plus haute énergie et est occupée en premier lieu. Les composés résultant ont une meilleure stabilité que ceux dont le Cuivre occupe les deux sites. Electrochimiquement, le signal d'intercalation situé au potentiel le plus élevé correspond à l'occupation partielle de la cavité 1.

Si nous extrapolons ces résultats au cas de l'intercalation de Zinc, nous allons faire l'hypothèse que le premier signal électrochimique correspond à l'occupation de la cavité 1 par les cations  $Zn^{2+}$  et le second, au remplissage de la cavité 2 et au complément de la cavité 1.

Echantillon mis en électrode	Taux de $Zn^{2+}$ mesuré au 1 <sup>er</sup> stade d'intercalation ( $y_1$ )	Taux de $Zn^{2+}$ mesuré au 2 <sup>nd</sup> stade d'intercalation ( $y_2$ )	$\frac{y_1}{y_2 - y_1}$
$\alpha Mo_6S_8$	1.03	2.00	1.1
$\alpha Mo_6Se_8$	0.93	1.61	1.4

**Tableau III.1.1 :** Taux de Zinc mesuré à la microsonde électronique pour chacun des stades d'intercalation du Zinc dans les phases  $\alpha Mo_6S_8$  et  $Mo_6Se_8$ .

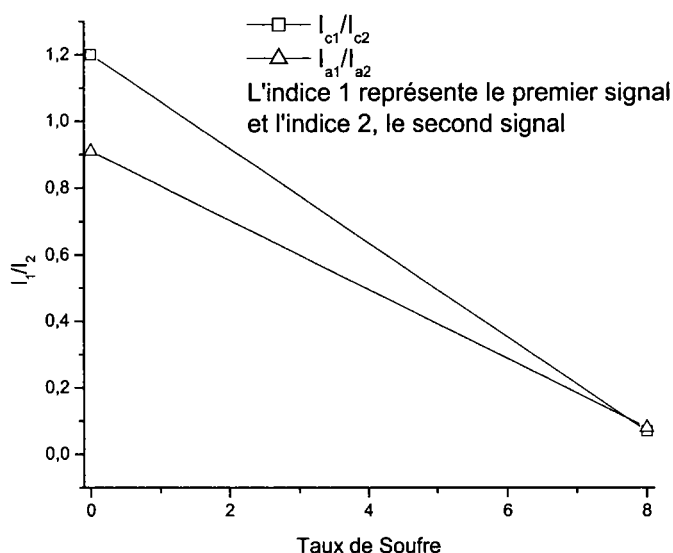
Les rapports  $y_1/(y_2-y_1)$  des taux de Zinc insérés peuvent être reliés au rapport des nombres de Coulombs engagés pour le premier et le second stade.

A partir des mesures de stœchiométrie, nous pouvons confirmer que, pour chaque stade d'intercalation et pour une phase donnée, les taux de Zinc insérés sont équivalents.

Il apparaît que le taux maximum de Zinc inséré dans la phase  $\alpha Mo_6S_8$  est supérieur à celui de la phase  $\alpha Mo_6Se_8$ .

## I.2.4 - Les intensités de pics d'intercalation

Nous avons représenté les rapports des intensités des signaux électrochimiques des phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$  sur la Figure III.1.5. Le premier signal d'intercalation du Zinc dans  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  est constitué de deux pics : nous avons considéré le pic principal comme le premier signal d'intercalation.



**Figure III.1.5 :** Représentation graphique des rapports des intensités  $I_1/I_2$  des signaux électrochimiques obtenus lors de l'intercalation de  $\text{Zn}^{2+}$  dans les phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

Ce graphe permet d'exprimer l'importance du premier signal électrochimique. En effet, nous constatons que pour la phase soufrée, les rapports  $I_1/I_2$  sont faibles et montrent donc que le premier signal est d'intensité négligeable devant celle du second signal. Comme les nombres de Coulombs engagés étaient comparables, cela signifie une diffusion lente des cations dans le réseau hôte au niveau du premier stade d'insertion. Pour la phase sélénée, les intensités des deux signaux sont quasiment identiques et témoignent d'une diffusion d'insertion rapide des cations dans la matrice pour les deux stades.

Cette réactivité électrochimique laisse présager le comportement des phases sulfosélénées : l'intensité du premier signal électrochimique augmente lorsque le taux de Soufre diminue.

## I.2.5 - Les potentiels d'intercalation

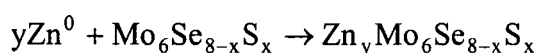
Comme nous l'avons décrit dans le chapitre II, nous avons déterminé les potentiels  $E^0$  ( $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6Se_{8-x}S_x/Zn_y Mo_6Se_{8-x}S_x$ ) (pour  $x = 0$  et  $x = 8$ ) à partir des voltampérogrammes des systèmes  $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6S_8/Zn_y Mo_6S_8$  (cf. Figure III.1.2) et des systèmes  $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6Se_8/Zn_y Mo_6Se_8$  (cf. Figure III.1.3).

Nous avons fait figurer dans le Tableau III.1.2, les potentiels  $E^0$  ( $Zn^{2+}$ ,  $Mo_6Se_{8-x}S_x/Zn_y Mo_6Se_{8-x}S_x$ ) mesurés par rapport à l'électrode de référence (Ag/AgCl) à la température de 60°C, ainsi que les taux de Zinc mesurés à la microsonde électronique pour chacun des stades d'intercalation. Ainsi, nous avons exploité de manière thermodynamique les différentes réactions d'intercalation : les enthalpies libres de réaction ont pu être calculées selon les réactions d'insertion pour un taux d'insertion donné et pour une mole de réseau hôte.

Echantillon porté en électrode	Potentiel 1 <sup>er</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)	Taux de $Zn^{2+}$ mesuré	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Réaction d'insertion
$\alpha Mo_6S_8$	-507	1.03	-90.1	$\alpha Mo_6S_8 + 1.03 Zn^0 \rightarrow \alpha Zn_{1.03} Mo_6S_8$
$\alpha Mo_6Se_8$	-581	0.93	-68.0	$\alpha Mo_6Se_8 + 0.93 Zn^0 \rightarrow \alpha Zn_{0.93} Mo_6Se_8$
Echantillon porté en électrode	Potentiel 2 <sup>nd</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)	Taux y de $Zn^{2+}$ mesuré	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Réaction d'insertion
$\alpha Mo_6S_8$	-607	0.97	-66.1	$Zn_{1.03} Mo_6S_8 + 0.97 Zn^0 \rightarrow \alpha Zn_{2.00} Mo_6S_8$
$\alpha Mo_6Se_8$	-622	0.68	-44.4	$Zn_{0.93} Mo_6Se_8 + 0.68 Zn^0 \rightarrow \alpha Zn_{1.61} Mo_6Se_8$

**Tableau III.1.2 :** Potentiels et enthalpies libres des réactions des couples ( $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6S_8/\alpha Zn_y Mo_6S_8$ ) et ( $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6Se_8/\alpha Zn_y Mo_6Se_8$ )

En se référant au Chapitre II, la réaction d'insertion dans le pseudo-binaire de Zinc à l'état métallique est la suivante :



Nous rappelons que :  $\Delta G = -2yF\Delta E$

$$\Delta E = E^0(\text{Zn}^{2+}, \text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Zn}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x) - E^0(\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+})$$

$$\text{avec } E^0(\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}) = -960 \text{ mV}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$$

Nous constatons que les potentiels de premier et second signaux diminuent avec le taux de Soufre.

Le potentiel du premier stade d'intercalation plus bas dans la phase sélénée est dû soit à une mobilité réduite des cations  $\text{Zn}^{2+}$  dans cette matrice, soit à une stabilité thermodynamique de la phase sélénée plus basse que celle de la phase soufrée. Comme les différences entre les potentiels de pics anodique et cathodique sont quasiment identiques dans les deux phases, la seconde hypothèse est à retenir.

En effet, nous observons une diminution en valeur absolue de l'enthalpie libre de réaction avec le taux de Sélénium. Comme nous pouvons relier directement l'enthalpie libre de la réaction à la constante de réaction  $K$  par l'équation  $K = \exp\frac{-\Delta G}{RT}$ , nous pouvons affirmer que la constante de la réaction d'intercalation est moins importante quand le taux de Soufre diminue (traduisant une quantitativité de réaction plus faible pour les phases riches en Sélénium).

Pour les sulfosélénés, nous pouvons supposer que les potentiels des signaux d'intercalation vont successivement se déplacer vers des potentiels inférieurs (cf. Figure III.1.6), ce qui va engendrer des constantes de réaction de plus en plus faible. La réaction d'intercalation est rendue plus difficile lors de la substitution des atomes de Soufre par des atomes de Sélénium.

### **1.2.6 - Contrôle cristallographique du taux de Zinc inséré**

Nous avons constaté dans la partie III.1.1 que les voltampérogrammes des systèmes  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Zn}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8/\text{Zn}_y\text{Mo}_6\text{Se}_8$  développaient deux signaux d'intercalation. Nous nous sommes placés après chaque stade d'insertion pour effectuer des analyses cristallographiques et des mesures de stœchiométrie de chacune

des phases ainsi obtenues.

Les indexations des clichés de diffraction obtenus lors des intercalations partielles et totales figurent respectivement en Annexe 1 et 2. Les paramètres de maille des phases  $Zn_yMo_6S_8$  et  $Zn_yMo_6Se_8$  ainsi que les taux  $y$  de Zinc insérés figurent dans le Tableau III.1.3.

Dans la colonne sous-titrée « Observations issues des RX » figurent des comparaisons entre les paramètres cristallins déterminés dans le cadre de ce travail de thèse et ceux issus de la bibliographie.

Nous pouvons constater une bonne corrélation entre les stœchiométries mesurées à la microsonde électronique et celles déduites des clichés de diffraction. Nous avons constaté que les paramètres de maille de la phase  $Zn_2Mo_6S_8$  de la littérature [83] étaient inférieurs à ceux déterminés dans ce travail. D'après les travaux de Gocke [83], la variation du volume entre la phase  $Zn_1Mo_6S_8$  et  $Zn_2Mo_6S_8$  est trop faible pour considérer qu'un atome de Zinc supplémentaire a pu être intercalé. Les paramètres alors déterminés sont vraisemblablement erronés.

R.H.	Paramètres avant insertion			Potentiel appliqué en mV/ (Ag/AgCl)	Paramètres après 1 <sup>er</sup> stade d'intercalation électrochimique			Observations issues des RX	Taux moyen de Zn mesuré
	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )		$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )		
$\alpha Mo_6S_8$	9.20	10.88	797	-450 -580	9.530 9.522	10.260 10.309	807 809	1 [11][81]	0.89 1.03
$\alpha Mo_6Se_8$	9.54	11.21	884	-600	9.890	10.729	909	~1 [11][82]	0.93
				Potentiel appliqué en mV/ (Ag/AgCl)	Paramètres après 2 <sup>nd</sup> stade d'intercalation électrochimique			Observations issues des RX	Taux moyen de Zn mesuré
					$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )		
$\alpha Mo_6S_8$				-750	9.536	10.217	851	> 1	2.00
$\alpha Mo_6Se_8$				-750	10.038	10.757	939	< 2 [83]	1.61

**Tableau III.1.3** : Paramètres de maille des phases  $Zn_yMo_6S_8$  et  $Zn_yMo_6Se_8$  issues de synthèse électrochimique



### I.3 - CAS DES PHASES SULFOSELENIÉES

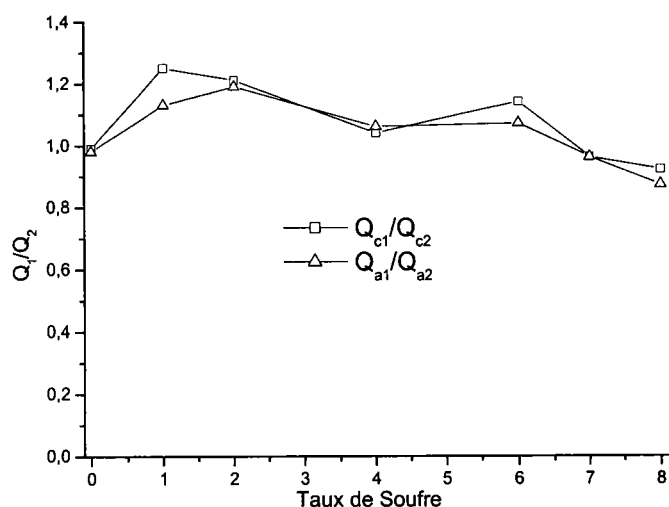
Pour les pseudo-binaires, la même démarche que celle entreprise sur les composés  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$  a été réalisée : d'abord une étude des voltampérogrammes et ensuite des clichés de diffraction. Les procédures de détermination des intensités des pics d'intercalation, des nombres de Coulombs engagés lors des différentes réactions et des potentiels des systèmes  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Zn}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  sont décrites dans le Chapitre II et ont pu être illustrées dans le paragraphe précédent.

#### I.3.1 - Les taux de Zinc insérés

Nous rappelons que les positions atomiques du Zinc dans les phases  $\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  sont inconnues.

L'hypothèse principale que nous retiendrons est la même que précédemment, à savoir que le premier signal électrochimique correspond à l'occupation partielle de la cavité 1 et le second, au remplissage simultané des cavités 1 et 2 par les cations  $\text{Zn}^{2+}$ .

Nous avons examiné les taux de Zinc intercalés lors des deux stades électrochimiques. Pour cela, nous avons déterminé les rapports des nombres de Coulombs engagés lors de l'intercalation ( $Q_{c1}/Q_{c2}$ ) et lors de la désintercalation ( $Q_{a1}/Q_{a2}$ ), les indices 1 et 2 représentant les premier et second signaux. Nous avons représenté leur évolution en fonction du taux de Soufre dans les pseudo-binaires  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  par la Figure III.1.6.



L'indice 1 représente le premier signal et l'indice 2, le second signal.

**Figure III.1.6 :** Représentation graphique des rapports des nombres de Coulombs  $Q_1/Q_2$  engagés lors de l'intercalation de  $Zn^{2+}$  dans les phases  $\alpha Mo_6Se_{8-x}S_x$ .

L'évolution identique des deux rapports induisant  $Q_c = Q_a$  permet de vérifier la réversibilité des réactions.

Nous pouvons constater que les systèmes électrochimiques rencontrés lors des réactions d'intercalation et de désintercalation engagent des nombres de Coulombs similaires donc des quantités de Zinc identiques.

Afin de connaître les capacités d'accueil de chacune des phases, nous avons mesuré les taux de cations  $Zn^{2+}$  insérés après chaque stade d'intercalation (cf. Tableau III.1.4).

Echantillon placé en électrode	Taux de Zn <sup>2+</sup> mesuré au 1 <sup>er</sup> stade d'intercalation (y <sub>1</sub> )	Taux de Zn <sup>2+</sup> mesuré au 2 <sup>nd</sup> stade d'intercalation (y <sub>2</sub> )	$\frac{y_1}{y_2 - y_1}$
αMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	1.03	2.00	1.1
αMo <sub>6</sub> Se <sub>1</sub> S <sub>7</sub>	0.87	1.96	0.8
αMo <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	0.80	1.38	1.4
αMo <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	0.57	1.30	0.8
αMo <sub>6</sub> Se <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	0.94	1.75	1.1
αMo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub>	0.90	2.11	0.7
αMo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	0.93	1.61	1.4

**Tableau III.1.4** : Taux de Zinc mesurés à la microsonde électronique dans les phases αMo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> après chaque stade d'intercalation électrochimique.

Le rapport  $y_1/(y_2-y_1)$  exprime le rapport de Zinc inséré au premier stade d'intercalation sur celui intercalé au second stade. Il permet la comparaison avec les rapports de nombres de Coulombs engagés lors des différents stades.

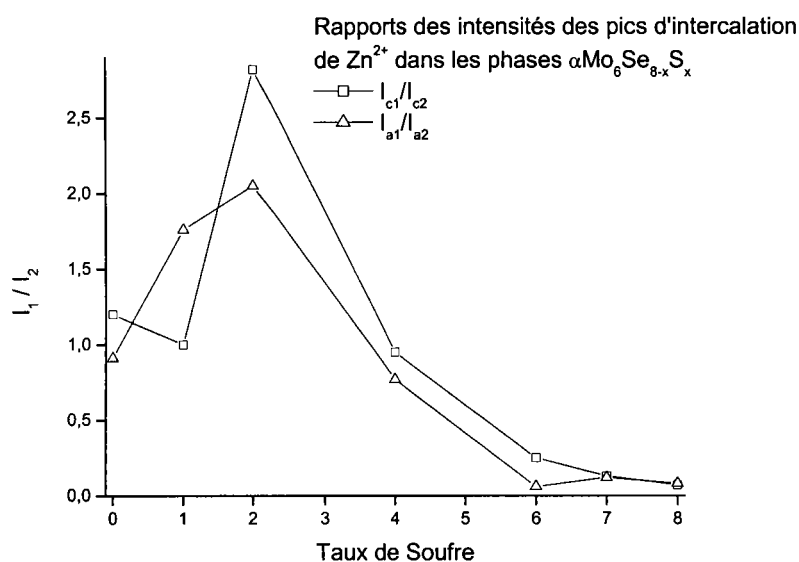
Les taux d'intercalation de Zn<sup>2+</sup> mesurés à chacun des stades laissent apparaître que le premier signal électrochimique correspond au remplissage d'environ la moitié des sites disponibles (le second signal étant le remplissage total). Ceci est en accord avec les rapports des nombres de Coulombs obtenus pour chaque stade et pour chaque phase.

Les taux de Zinc insérés en stade final pour des taux de Soufre variant de 0 à 8 avoisinent la valeur de 2 (excepté pour les phases αMo<sub>6</sub>Se<sub>2</sub>S<sub>6</sub> et αMo<sub>6</sub>Se<sub>4</sub>S<sub>4</sub> dont le taux mesuré est inférieur).

### I.3.2 - Les intensités de pics d'intercalation

L'évolution des rapports d'intensités, en liaison avec leur largeur, des pics d'intercalation (et désintercalation) des systèmes Zn<sup>2+</sup>, αMo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub>/Zn<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> en fonction du taux de Soufre dans le réseau hôte est représentée par la Figure III.1.7. Il est constaté une forte variation contrairement à la grande stabilité observée pour les

nombre de Coulombs engagés.



L'indice 1 représente le premier signal et l'indice 2, le second signal.

**Figure III.1.7 :** Représentation graphique des rapports des intensités  $I_1/I_2$  des signaux électrochimiques obtenus lors de l'intercalation de  $Zn^{2+}$  dans les phases  $\alpha Mo_6 Se_{8-x} S_x$ .

Dès lors que le rapport du nombre d'atomes de Soufre sur le nombre d'atomes de Sélénium est strictement inférieur à 1, les rapports  $I_1/I_2$  sont très faibles : cela traduit un premier signal d'intercalation électrochimique de très faible intensité. Comme les taux de Zinc insérés pour le premier et second stade sont comparables, cela signifie que l'occupation de la cavité 1 est plus difficile pour les phases riches en Soufre. Pour les phases riches en Sélénium, leur comportement électrochimique se manifeste par un premier signal de plus forte intensité qui traduit une mobilité plus aisée du cation dans les canaux. Pour des taux d'atomes de Sélénium de quatre et huit, il apparaît que les premier et second signaux ont la même intensité de pic.

### I.3.3 - Les potentiels d'intercalation

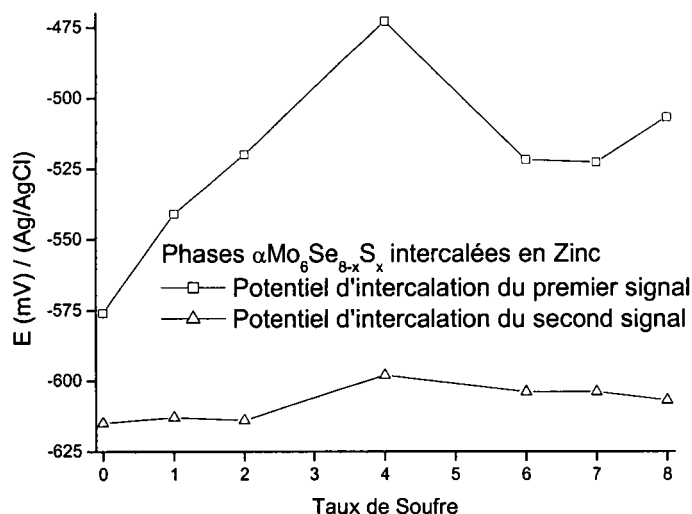
Le Tableau III.1.5 regroupe les potentiels  $E^0$  ( $Zn^{2+}$ ,  $\alpha Mo_6 Se_{8-x} S_x / Zn_y Mo_6 Se_{8-x} S_x$ ) mesurés par rapport à l'électrode de référence (Ag/AgCl) à la température de 60°C. A

Echantillon placé en électrode	Potentiel 1 <sup>er</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)	Taux de Zn <sup>2+</sup> mesuré	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Réaction d'insertion	Potentiel 2 <sup>nd</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)	Taux y de Zn <sup>2+</sup> mesuré	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Réaction d'insertion
$\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$	-507	1.03	-90.1	$\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8 + 1.03\text{Zn}^0 \rightarrow \alpha\text{Zn}_{1.03}\text{Mo}_6\text{S}_8$	-607	0.97	-66.1	$\text{Zn}_{1.03}\text{Mo}_6\text{S}_8 + 0.97\text{Zn}^0 \rightarrow \alpha\text{Zn}_{2.00}\text{Mo}_6\text{S}_8$
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$	-523	0.87	-73.4	$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7 + 0.87\text{Zn}^0 \rightarrow \alpha\text{Zn}_{0.87}\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$	-604	1.09	-74.9	$\text{Zn}_{0.87}\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7 + 1.09\text{Zn}^0 \rightarrow \alpha\text{Zn}_{1.96}\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$	-522	0.80	-67.6	$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6 + 0.80\text{Zn}^0 \rightarrow \alpha\text{Zn}_{0.80}\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$	-604	0.58	-39.8	$\text{Zn}_{0.80}\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6 + 0.58\text{Zn}^0 \rightarrow \alpha\text{Zn}_{1.38}\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	-473	0.57	-53.6	$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4 + 0.57\text{Zn}^0 \rightarrow \alpha\text{Zn}_{0.57}\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	-598	0.73	-51.0	$\text{Zn}_{0.57}\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4 + 0.73\text{Zn}^0 \rightarrow \alpha\text{Zn}_{1.30}\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	-520	0.94	-79.8	$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2 + 0.94\text{Zn}^0 \rightarrow \alpha\text{Zn}_{0.94}\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	-614	0.81	-54.1	$\text{Zn}_{0.94}\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2 + 0.81\text{Zn}^0 \rightarrow \alpha\text{Zn}_{1.75}\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$	-541	0.90	-72.8	$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1 + 0.90\text{Zn}^0 \rightarrow \alpha\text{Zn}_{0.90}\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$	-613	1.21	-81.0	$\text{Zn}_{0.90}\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1 + 1.21\text{Zn}^0 \rightarrow \alpha\text{Zn}_{2.11}\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$	-581	0.93	-68.0	$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8 + 0.93\text{Zn}^0 \rightarrow \alpha\text{Zn}_{0.93}\text{Mo}_6\text{Se}_8$	-622	0.68	-44.4	$\text{Zn}_{0.93}\text{Mo}_6\text{Se}_8 + 0.68\text{Zn}^0 \rightarrow \alpha\text{Zn}_{1.61}\text{Mo}_6\text{Se}_8$

**Tableau III.1.5** : Potentiels et enthalpies libres des réactions des systèmes  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  /  $\alpha\text{Zn}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

partir des stœchiométries en Zinc mesurées à la microsonde électronique, nous avons calculé les enthalpies libres des réactions (cf. Tableau III.1.5 où figurent également les équations des réactions d'intercalation).

Globalement, nous constatons que les potentiels de premier et second signaux diminuent avec le taux d'atomes de Soufre (cf. Figure III.1.8).



**Figure III.1.8 :** Evolution des potentiels des signaux d'intercalation de  $Zn^{2+}$  dans les phases  $\alpha Mo_6 Se_{8-x} S_x$ .

Les enthalpies libres des différents systèmes d'intercalation sont directement reliées aux constantes de réaction.

De manière globale, pour un réseau hôte donné (taux de Soufre fixé), l'enthalpie libre de première réaction est plus importante (en valeur absolue) que celle de deuxième intercalation. Cela traduit le fait qu'il est plus aisé d'insérer des cations dans des canaux vides que dans des canaux partiellement occupés (la diffusion est limitée). La stabilité de la phase obtenue après le premier stade est plus grande que celle du second.

Comme le taux de Zinc intercalé pour le premier stade d'intercalation est constant de l'ordre de 0.9 à 1 Zinc par unités formulaires de réseau hôte (à l'exception de  $\alpha Mo_6 Se_4 S_4$  où  $y = 0.6$ ), il est possible de comparer la stabilité thermodynamique des différentes phases obtenues. Une légère diminution de  $\Delta G$  est observée quand le taux de Soufre passe de 8 à 0 ( $-90 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour  $Zn_1 Mo_6 S_8$  à  $-68 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour  $Zn_{0.9} Mo_6 Se_8$ ). Les

phases ternaire sulfurées présentent une stabilité plus importante que les phases sélénées.

Il est plus délicat de reproduire un tel raisonnement pour le second stade d'insertion car le taux de Zinc introduit n'est pas aussi constant pour l'ensemble des phases  $\alpha$  (variation de 0.6 à 1.21). Toutefois, une extrapolation conduite à un taux fixe de Zinc amènerait à la même tendance que précédemment. Les réactions conduisant à l'intercalation des phases sélénées sont moins quantitatives que celles de leurs homologues sulfurées.

#### **I.3.4 - Contrôle cristallographique du taux de Zinc inséré**

Le Tableau III.1.6 regroupe les paramètres de maille des différentes phases  $Zn_yMo_6Se_{8-x}S_x$  issues de composés de type  $\alpha$ . Les indexations des clichés obtenus lors des intercalations partielles et totales figurent en Annexe 1 et 2.

Là encore, nous pouvons ainsi remarquer une bonne corrélation entre les différents taux de cations mesurés à la microsonde électronique et les volumes des mailles déterminés après indexation des clichés de diffraction.

## **II - INSERTION ELECTROCHIMIQUE DE Zn DANS LES PHASES $\beta$**

### **II.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES**

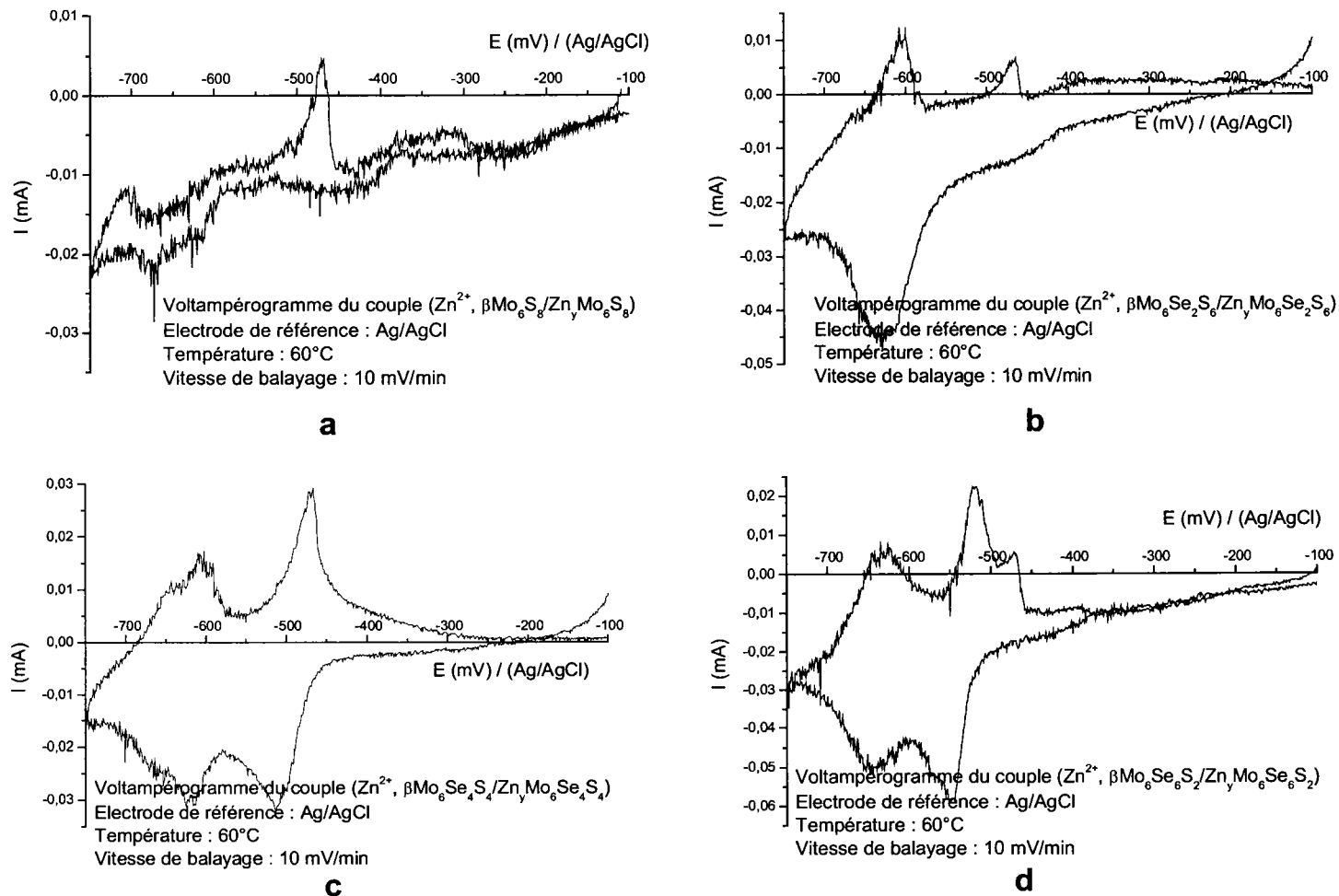
Les courbes  $E = f(I)$  caractérisant le comportement électrochimique des phases  $\beta Mo_6Se_{8-x}S_x$  sont regroupées dans la Figure III.1.9.

De manière globale, il apparaît que les signaux électrochimiques d'intercalation de  $Zn^{2+}$  dans les phases  $\beta$ , sont mal définis et s'étalent sur l'échelle des potentiels. Ceci est valable en particulier pour la phase  $\beta Mo_6S_8$  (cf. Figure III.1.9a) pour laquelle les signaux électrochimiques situés dans une gamme de potentiel allant de -380 à -700 mV/(Ag/AgCl) sont quasi inexistantes témoignant de l'inaptitude de ce réseau hôte à accueillir le Zinc.

R.H.	Paramètres avant insertion			Potentiel appliqué en mV/(Ag/AgCl)	Paramètres après 1 <sup>er</sup> stade d'intercalation électrochimique			Obs. issues des RX	Taux moyen de Zn Mesuré	Paramètres après 2 <sup>nd</sup> stade d'intercalation électrochimique Potentiel appliqué -750 mV/(Ag/AgCl)			Obs. issues des RX	Taux moyen de Zn mesuré
	a <sub>H</sub> (Å)	c <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )		a <sub>H</sub> (Å)	c <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )			a <sub>H</sub> (Å)	c <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )		
$\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$	9.20	10.88	797	-450 -580	9.530 9.522	10.260 10.309	807 809	1 [11][81]	0.89 1.03	9.536	10.217	851	> 1	2.00
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$	9.275	10.81	805	-600	9.535	10.301	811		0.87	9.764	10.301	851	> 0.87	1.96
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$	9.33	10.82	816	-580	9.585	10.423	829		0.80	9.746	10.362	852	> 0.80	1.38
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	9.41	10.906	836	-550	9.661	10.535	852		0.57	9.791	10.616	881	> 0.57	1.30
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	9.48	11.03	859	-570	9.759	10.634	877		0.94	9.951	10.538	904	> 0.94	1.75
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$	9.527	11.106	873	-580	9.815	10.869	907		0.90	9.990	10.734	928	> 0.90	2.11
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$	9.54	11.21	884	-600	9.890	10.729	909	~1 [11][82]	0.93	10.038	10.757	939	< 2 [83]	1.61

**Tableau III.1.6** : Paramètres de maille des phases  $\text{Zn}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues d'échantillons de type  $\alpha$  et synthétisées électrochimiquement.





**Figure III.1.9 :** Voltampérogrammes des systèmes  $Zn^{2+}$ ,  $\beta Mo_6Se_{8-x}S_x/Zn_yMo_6Se_{8-x}S_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

- a.**  $Zn^{2+}$ ,  $\beta Mo_6S_8/Zn_yMo_6S_8$
- b.**  $Zn^{2+}$ ,  $\beta Mo_6Se_2S_6/Zn_yMo_6Se_2S_6$
- c.**  $Zn^{2+}$ ,  $\beta Mo_6Se_4S_4/Zn_yMo_6Se_4S_4$
- d.**  $Zn^{2+}$ ,  $\beta Mo_6Se_6S_2/Zn_yMo_6Se_6S_2$

Le premier signal d'intercalation est localisé entre -410 et -580 mV pour un taux de Soufre de 6 et entre -510 et -600 mV pour  $x = 2$ . Quant au second, il se situe dans des gammes de potentiel s'étendant de -580 à -700 mV pour  $x = 6$  et de -600 à -710 mV pour  $x = 2$ . Tous ces potentiels montrent un déplacement des signaux électrochimiques vers les potentiels les plus bas.

L'étalement des signaux électrochimiques sur l'échelle des potentiels traduit une mobilité réduite des cations  $Zn^{2+}$  dans les phases  $\beta$ . Ceci est fortement marqué dans la phase  $\beta Mo_6S_8$  qui ne manifeste qu'une légère aptitude à l'intercalation. En effet, nous pouvons observer que la phase  $\beta Mo_6S_8$  semble présenter deux signaux électrochimiques d'intercalation non seulement de très faibles intensités mais aussi correspondants à des quantités d'électricité faibles alors que, pour les autres taux de Soufre, le nombre de signaux est analogue à ceux rencontrés dans les phases  $\alpha$  (c'est-à-dire deux) mais se distinguent par des intensités de pics plus faibles ce qui sous-entend des taux d'intercalation inférieurs à ceux des phases  $\alpha$ .

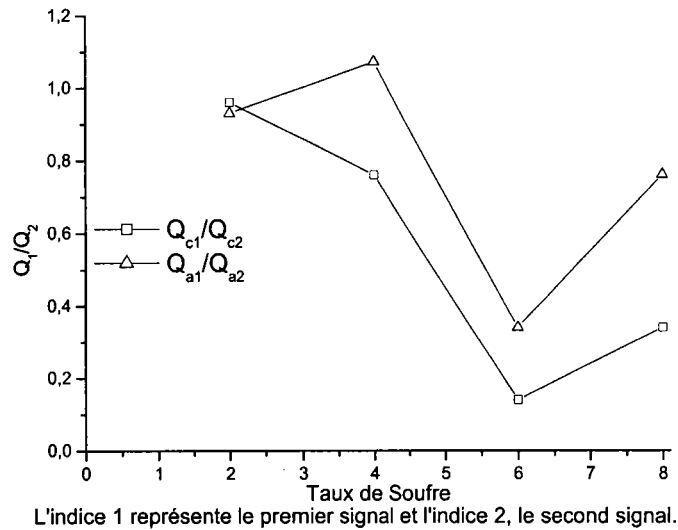
Pour la phase  $\beta Mo_6Se_2S_6$  (cf. Figure III.1.9b), le premier signal d'intercalation est très peu discernable. Les signaux de désintercalation sont moins étalés sur l'échelle des potentiels ce qui laisse supposer que le nombre de Coulombs engagés lors de l'intercalation paraît plus important que celui mis en jeu lors de la désintercalation des cations. Ceci témoigne d'une réversibilité de désinsertion moins bonne.

Pour la phase  $\beta Mo_6Se_6S_2$  (cf. Figure III.1.9c), nous pouvons dénombrer deux signaux lors de l'intercalation et trois signaux lors de la désintercalation (le troisième signal étant de plus faible intensité).

La réactivité électrochimique des phases  $\beta Mo_6Se_{8-x}S_x$  s'explique aisément par la structure de ces composés. En effet, les phases  $\beta Mo_6Se_{8-x}S_x$  présentent un excès de Molybdène. Ce surplus d'environ 0.30 est situé dans la cavité 2. Ceci limite l'occupation de ce site et réduit la mobilité des cations dans les canaux. Electrochimiquement, cela se traduit par des signaux plus étalés sur l'échelle des potentiels. Pour le cas particulier de  $\beta Mo_6S_8$  (cf. Figure III.1.9a), l'excès de Molybdène s'élève à un atome positionné dans le site 1. Il apparaît donc que la mobilité des cations est restreinte par cet atome légèrement excentré. Electrochimiquement, cela se manifeste par une quasi inexistence de signaux c'est-à-dire d'intercalation.

## II.2 - LES TAUX DE ZINC INSERES

La Figure III.1.10 représente l'évolution des rapports  $Q_1/Q_2$  en fonction du taux de Soufre dans les phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .



**Figure III.1.10 :** Représentation graphique des rapports des nombres de Coulombs  $Q_1/Q_2$  engagés lors de l'intercalation de  $\text{Zn}^{2+}$  dans les phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

Pour les phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ , les signaux électrochimiques sont très étalés sur l'échelle des potentiels ce qui rend difficile leur distinction.

En particulier, pour des phases dont le taux de Soufre est majoritaire, les nombres de Coulombs révèlent une occupation de la cavité 1 faible devant celle de la cavité 2.

Pour  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$ , les signaux électrochimiques sont très étalés sur l'échelle des potentiels (en particulier le premier signal d'intercalation) ce qui peut engendrer des erreurs dans la détermination des nombres de Coulombs engagés dans les différentes réactions. Il apparaît que le balayage cathodique limité au premier signal ne permet d'intercaler qu'un faible taux de Zinc, ce qui sous-entend une plus importante occupation de la cavité 2 par rapport à la cavité 1. Ceci paraît contradictoire en sachant que la cavité 2 est déjà occupée par des atomes de Molybdène.

Globalement, pour des taux de Soufre inférieurs à quatre, les nombres de Coulombs

déterminés lors de chaque réaction d'intercalation et de désintercalation sont identiques. Le même taux de Zinc est inséré pour chaque stade ce qui n'est confirmé par les mesures à la microsonde électronique que pour la phase  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  (cf. Tableau III.1.7).

Echantillon mis en électrode	Taux de $\text{Zn}^{2+}$ mesuré au 1 <sup>er</sup> stade d'intercalation ( $y_1$ )	Taux de $\text{Zn}^{2+}$ mesuré au 2 <sup>nd</sup> stade d'intercalation ( $y_2$ )	$\frac{y_1}{y_2 - y_1}$
$\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$	Non mesuré	0	—
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$	Non mesuré	1.46	—
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	0.25	0.55	0.83
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	0.27	1.45	0.23

**Tableau III.1.7** : Taux de Zinc mesurés à la microsonde électronique dans les phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  après chaque stade d'intercalation électrochimique.

Les mesures de stœchiométrie ont mis en évidence l'absence de Zinc dans la phase  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  en accord avec les faibles signaux électrochimiques.

Les taux maxima de cations insérés sont du même ordre de grandeur (exception faite de  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  et de  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$ ). Ils restent néanmoins plus faibles devant ceux des phases  $\alpha$ .

Pour la phase  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$ , étant donné que le taux de Zinc inséré après le second signal est nul et que celui inséré après le premier signal n'a pas été mesuré, nous ne pourrions pas justifier le fait que le premier stade d'insertion est quasi inexistant devant le second, c'est-à-dire que l'intercalation de  $\text{Zn}^{2+}$  se fait principalement dans la cavité 2 (la cavité 1 étant occupée par un atome de Molybdène). Les signaux électrochimiques observés sont certainement relatifs à une réactivité limitée à la surface des cristallites.

Pour la phase  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$  : nous ne pouvons pas vérifier que le taux de Zinc inséré dans la cavité 2, déjà occupée par 0.28 atome de Molybdène, est inférieur à celui de la cavité 1.

Pour les phases riches en Sélénium, les mesures de stœchiométrie montrent un faible taux de Zinc intercalé lors du premier stade, ce qui n'est pas en accord avec les nombres de Coulombs déterminés pour chaque stade d'intercalation. En fait, ceci est probablement dû à la mauvaise définition des signaux. Le potentiel d'intercalation du premier stade défini

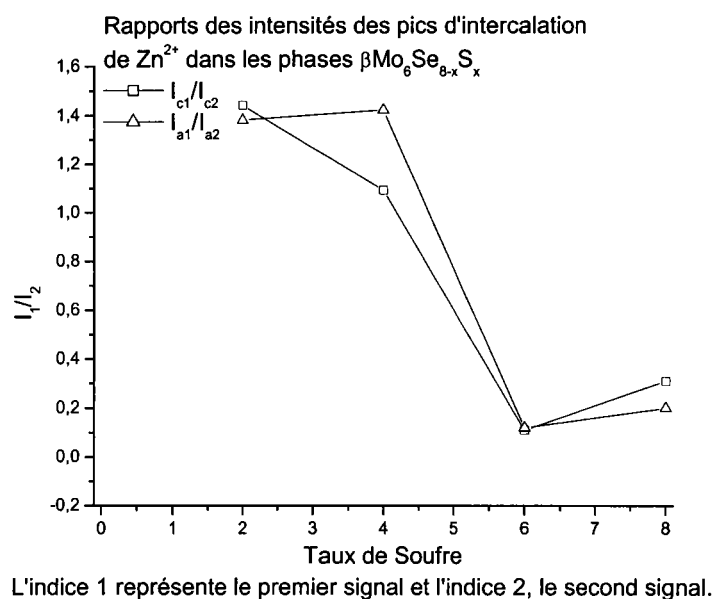
comme étant égal à  $-507$  et  $-537$  mV respectivement pour les phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  et  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$  parait supérieur au réel potentiel d'intercalation ce qui a engendré l'application possible d'un potentiel d'intercalation ne permettant pas une insertion totale du premier stade.

L'étalement des signaux électrochimiques montrent que les cations de Zinc sont gênés lors de la diffusion dans le solide. Ceci est lié à la présence de Molybdène dans les cavités 2. Par contre, l'atome de Molybdène dans la cavité 1 est un obstacle à toute intercalation de Zinc dans la structure  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

### II.3 - LES INTENSITES DES PICS D'INTERCALATION

La Figure III.1.11 regroupe les rapports des intensités des signaux électrochimiques obtenus lors de l'intercalation de  $\text{Zn}^{2+}$  dans les phases  $\beta$  en fonction du taux de Soufre : l'évolution observée est identique à celle des nombres de Coulombs en fonction du taux de Soufre.

- Comme dans le cas des phases  $\alpha$ , nous constatons que, pour des taux de Soufre strictement supérieurs à quatre, les rapports  $I_1/I_2$  sont quasi nuls et montrent la quasi inexistence du premier signal d'intercalation.
- Pour des taux de Soufre inférieurs à quatre, le premier signal est prépondérant. Ce constat avait pu également être fait pour les phases  $\alpha$ .



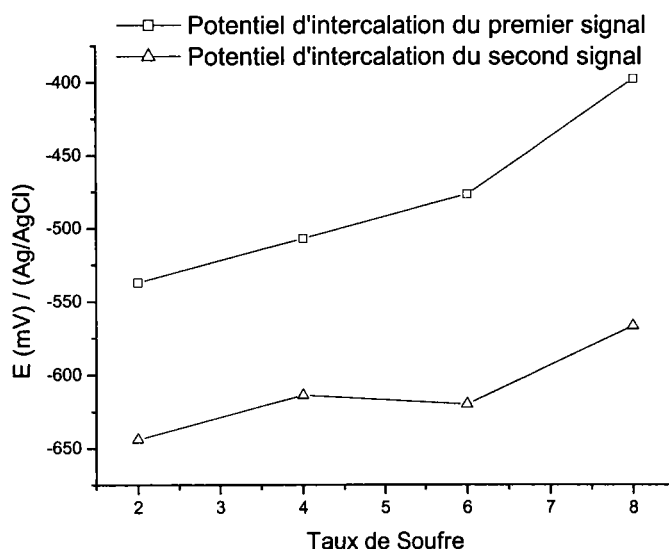
**Figure III.1.11 :** Représentation graphique des rapports des intensités  $I_1/I_2$  des signaux électrochimiques obtenus lors de l'intercalation de  $Zn^{2+}$  dans les phases  $\beta Mo_6 Se_{8-x} S_x$ .

#### II.4 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION

Nous avons déterminé les potentiels  $E^0$  ( $Zn^{2+}$ ,  $\beta Mo_6 Se_{8-x} S_x / Zn_y Mo_6 Se_{8-x} S_x$ ) et nous avons calculé les enthalpies libres des réactions qui en découlaient. Toutes ces données ont été placées dans le Tableau III.1.8, équations des réactions d'intercalation comprises.

Nous n'avons pas fait figurer les enthalpies des réactions des systèmes dont le taux de cations insérés au premier stade électrochimique n'a pu être déterminé par analyse à la microsonde électronique. Ceci concerne les phases  $\beta Mo_6 S_8$  et  $\beta Mo_6 Se_2 S_6$ .

Comme pour les phases  $\alpha$ , nous pouvons remarquer, d'une part, que les potentiels d'intercalation diminuent avec le taux de Soufre dans la phase (cf. Figure III.1.12) et, d'autre part, que chaque stade se situe sur l'échelle de potentiels à un niveau analogue à ce qui a été observé pour les phases  $\alpha$  (-500 / -550 pour le premier stade et -650 mV/(Ag/AgCl) pour le second).



**Figure III.1.12 :** Evolution des potentiels des signaux d'intercalation de  $Zn^{2+}$  dans les phases  $\beta Mo_6Se_{8-x}S_x$ .

Les enthalpies libres des réactions d'intercalation de  $Zn^{2+}$  dans les phases  $\beta Mo_6Se_{8-x}S_x$  sont plus faibles que celles des phases  $\alpha$  lors de l'intercalation. Ceci est en particulier valable pour le premier stade.

## II.5 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE ZINC INSÉRÉ

Les paramètres de maille des phases  $Zn_y Mo_6Se_{8-x}S_x$  issues de composés de type  $\beta$ , le taux de Zinc étant mesuré à la microsonde électronique, figurent dans le Tableau III.1.9. Les indexations des clichés obtenus lors des intercalations partielles et totales figurent respectivement en Annexe 1 et 2. L'intercalation de cations dans les composés se traduit par une augmentation des volumes de maille ( $V_H$ ).

Nous constatons une bonne corrélation entre les taux mesurés de Zinc à la microsonde et ceux déduits des clichés de diffraction. Il reste tout de même deux cas litigieux qui sont ceux des phases  $\beta Mo_6Se_4S_4$  et  $\beta Mo_6Se_6S_2$  insérées au premier stade : leurs stœchiométries en Zinc sont inférieures à celles estimées par l'analyse de leur cliché de diffraction.

Echantillon placé en électrode	Potentiel 1 <sup>er</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)	Taux de Zn <sup>2+</sup> mesuré	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Réaction d'insertion	Potentiel 2 <sup>nd</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)	Taux de Zn <sup>2+</sup> mesuré	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Réaction d'insertion
$\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$	-398	—	—	—	-567	0	0	—
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$	-477	—	—	—	-620	1.46	-95.8	$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6 + 1.46\text{Zn}^0$ $\rightarrow \text{Zn}_{1.46}\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	-507	0.25	-21.9	$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4 + 0.25\text{Zn}^0$ $\rightarrow \text{Zn}_{0.25}\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	-614	0.30	-20.0	$\text{Zn}_{0.25}\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4 + 0.30\text{Zn}^0$ $\rightarrow \text{Zn}_{0.55}\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	-537	0.27	-22.0	$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2 + 0.27\text{Zn}^0$ $\rightarrow \text{Zn}_{0.27}\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	-644	1.18	-72.0	$\text{Zn}_{0.27}\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2 + 1.18\text{Zn}^0$ $\rightarrow \text{Zn}_{1.45}\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$

**Tableau III.1.8** : Potentiels et enthalpies libres des réactions des systèmes Zn<sup>2+</sup>,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  /  $\text{Zn}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .



### III - INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Zn DANS LES PHASES HT

#### III.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES

Les courbes  $E = f(I)$  caractérisant le comportement électrochimique des phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  sont regroupées dans la Figure III.1.13. Elles présentent globalement deux signaux électrochimiques en intercalation et en désintercalation pour un taux de Soufre strictement inférieur à 4.

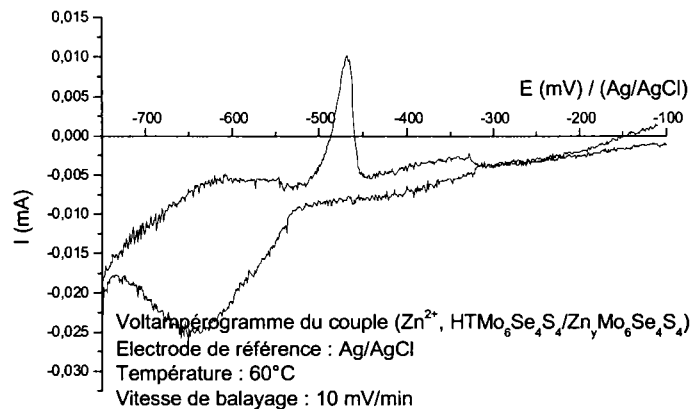
Pour les phases HT, les signaux sont similaires à ceux des phases  $\beta$ , c'est-à-dire étalés sur l'échelle des potentiels. Pourtant, leur définition paraît s'améliorer lorsque la phase s'enrichit en Sélénium. Ainsi, le voltammogramme de la phase  $\text{HTMo}_6\text{Se}_8$  (cf. Figure III.1.13d) présente la même allure que celui de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$  (cf. Figure III.1.1g) avec une bonne définition des signaux d'intercalation et de désintercalation : les deux signaux d'intercalation se situent entre -580 et -690 mV/(Ag/AgCl). Pour le composé  $\text{HTMo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  (cf. Figure III.1.13a), le voltampérogramme n'a mis en évidence qu'un seul signal électrochimique : le signal en réduction est très large et, manifestement, la réaction d'intercalation engage un nombre de Coulombs bien plus important que la réaction de désintercalation (signal électrochimique comparativement de faible surface). Dans le cas du composé  $\text{HTMo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$  (cf. Figure III.1.13b), il apparaît deux signaux électrochimiques en intercalation et trois en désintercalation. Notons que le signal électrochimique de désintercalation supplémentaire situé au potentiel de -480 mV/(Ag/AgCl) existait dans la phase  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$  (cf. Figure III.1.9d) mais était d'intensité plus faible.

Lors de la substitution des atomes de Soufre, nous remarquons que le premier et le second signaux électrochimiques se déplacent vers les potentiels les plus bas : le premier signal se situe entre -500 et -600 mV pour  $x = 2$  et entre -590 et -620 mV pour  $x = 0$  ; le second se localise entre -600 et -700 mV pour  $x = 2$  et entre -620 et -690 mV pour  $x = 0$ .

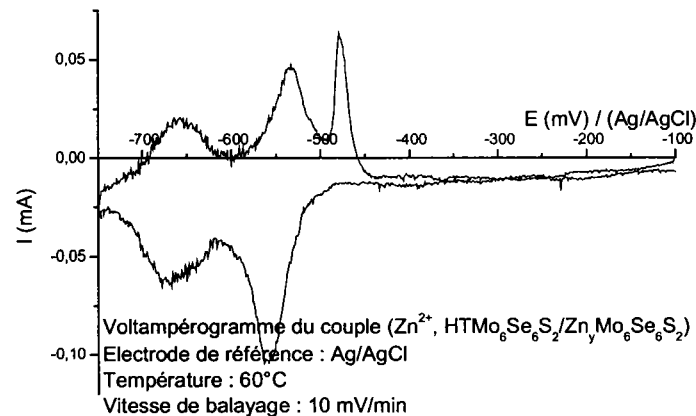
Comme dans les phases  $\beta$ , les signaux écrasés révèlent une mobilité réduite des ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans ce type de réseaux hôtes. En effet, les études structurales ont montré la présence de 0.30 atome de Molybdène dans la cavité 2. Cette étude électrochimique témoigne de l'obstruction des canaux par ces atomes.

R.H.	Paramètres avant insertion			Potentiel appliqué en mV / (Ag/AgCl)	Paramètres après 1 <sup>er</sup> stade d'intercalation électrochimique			Obs. issues des RX	Taux moyen de Zn mesuré	Paramètres après 2 <sup>nd</sup> stade d'intercalation électrochimique Potentiel appliqué -750 mV / (Ag/AgCl)			Obs. issues des RX	Taux moyen de Zn mesuré
	a <sub>H</sub> (Å)	c <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )		a <sub>H</sub> (Å)	c <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )			a <sub>H</sub> (Å)	c <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )		
βMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	9.086	11.32	809							9.195	11.059	810	0	0
βMo <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	9.395	10.685	816							9.601	10.749	858	≅ 1.38	1.46
βMo <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	9.47	10.772	836	-575	9.6701	10.490	850	≅ 0.57	0.25	9.724	10.495	859	≅ 0.57	0.55
βMo <sub>6</sub> Se <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	9.561	10.881	861	-600	9.745	10.629	874	≅ 0.94	0.27	9.765	10.768	889	> 0.94	1.45

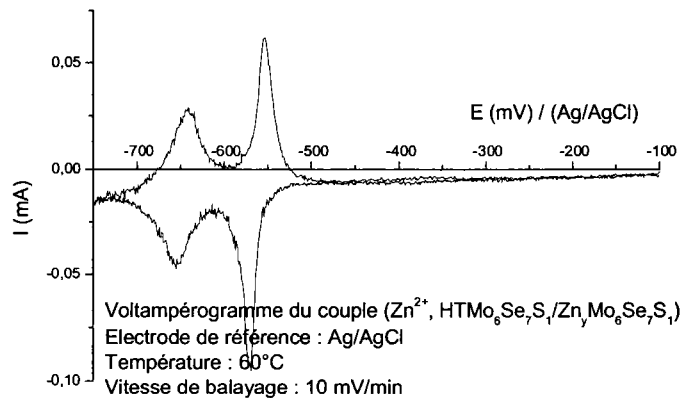
**Tableau III.1.9** : Paramètres de maille des phases Zn<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> issues d'échantillons de type β et synthétisées électrochimiquement.



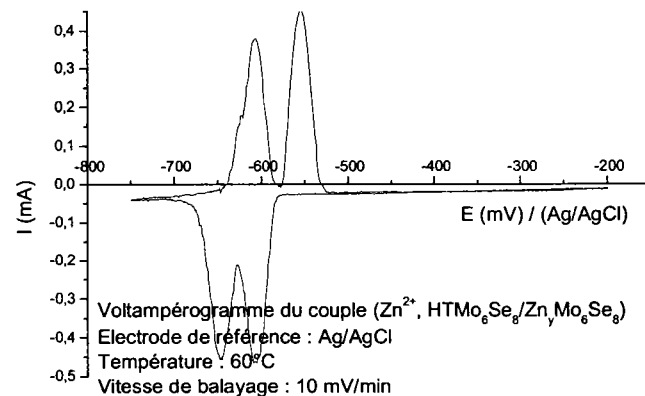
**a**



**b**



**c**



**d**

**Figure III.1.13 :** Voltampérogrammes des systèmes  $Zn^{2+}$ ,  $HTMo_6Se_{8-x}S_x/Zn_yMo_6Se_{8-x}S_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

- a.**  $Zn^{2+}$ ,  $HTMo_6Se_4S_4/Zn_yMo_6Se_4S_4$
- b.**  $Zn^{2+}$ ,  $HTMo_6Se_6S_2/Zn_yMo_6Se_6S_2$
- c.**  $Zn^{2+}$ ,  $HTMo_6Se_7S_1/Zn_yMo_6Se_7S_1$
- d.**  $Zn^{2+}$ ,  $HTMo_6Se_8/Zn_yMo_6Se_8$

Dans le cas de  $\text{HTMo}_6\text{Se}_8$ , l'électrochimie ne montre aucune différence avec la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Comme les études cristallographiques, l'électrochimie tend à suggérer l'absence de Molybdène dans le réseau hôte  $\text{HTMo}_6\text{Se}_8$ .

### III.2 - LES TAUX DE ZINC INSÉRÉS

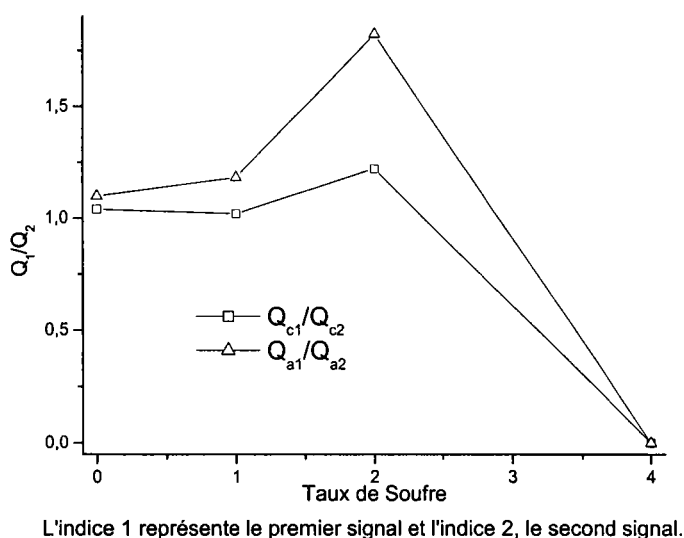
La Figure III.1.14 représente l'évolution des rapports  $Q_1/Q_2$  en fonction du taux de Soufre dans les phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

Pour les phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  comme pour les phases  $\beta$ , les signaux électrochimiques étant très mal définis, les nombres de Coulombs engagés dans chacune des réactions sont entachés d'erreurs.

Dans le cas de  $\text{HTMo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$ , seul un signal d'intercalation et de désintercalation n'est discernable, ce qui explique la valeur nulle de  $Q_1/Q_2$ .

Globalement, les nombres de Coulombs engagés lors de l'intercalation et la désintercalation sont identiques à l'exception de  $\text{HTMo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$ . Les deux systèmes électrochimiques permettent d'insérer les mêmes taux de Zinc.

*Remarque* : Pour la phase  $\text{HTMo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$ , nous avons déterminé le nombre de Coulombs  $Q_{a1}$  à partir des deux derniers signaux de désintercalation.



**Figure III.1.14** : Représentation graphique des rapports des nombres de Coulombs  $Q_1/Q_2$  engagés lors de l'intercalation de  $\text{Zn}^{2+}$  dans les phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

Nous avons mesuré le taux de cations  $Zn^{2+}$  insérés lors de chaque stade d'intercalation et nous avons reporté ces valeurs dans le Tableau III.1.10.

Echantillon mis en électrode	Taux de $Zn^{2+}$ mesuré au 1 <sup>er</sup> stade d'intercalation	Taux de $Zn^{2+}$ mesuré au 2 <sup>nd</sup> stade d'intercalation	$\frac{y_1}{y_2 - y_1}$
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	non mesuré	0.89	—
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	—	1.32	—
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub>	0.83	1.47	1.30
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	1.20	1.93	1.64

**Tableau III.1.10** : Taux de Zinc mesurés à la microsonde électronique dans les phases HTMo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> après chaque stade d'intercalation électrochimique.

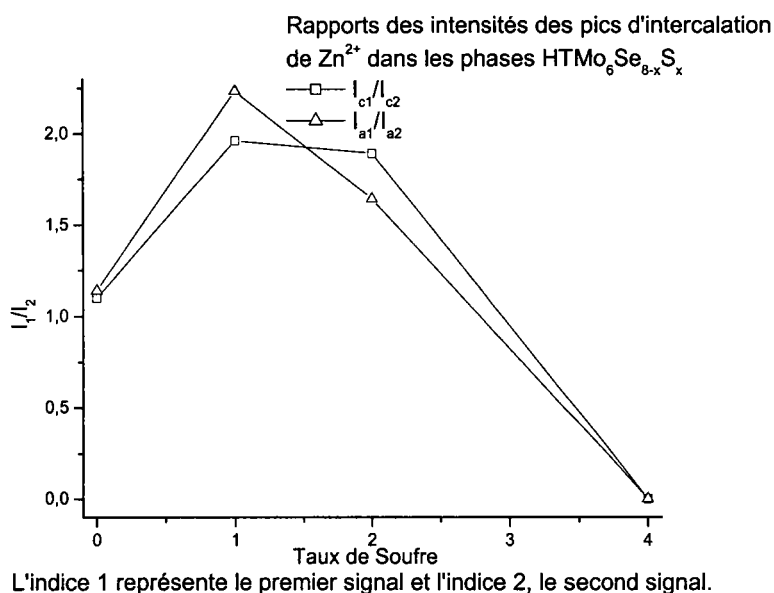
Etant donné que la phase HTMo<sub>6</sub>Se<sub>4</sub>S<sub>4</sub> ne présente qu'un seul stade d'intercalation, aucune analyse de stœchiométrie n'a été réalisée au premier stade. Les analyses du taux de Zinc inséré au premier stade dans la phase HTMo<sub>6</sub>Se<sub>6</sub>S<sub>2</sub> intercalée n'ont pas abouti à des résultats.

Les taux maxima de cations insérés ( $\sim 1.5 Zn^{2+}/\text{motif}$ ), comparables à ceux des phases  $\alpha$ , sont voisins exception faite des phases HTMo<sub>6</sub>Se<sub>4</sub>S<sub>4</sub> et HTMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> dont la première possède un taux d'insertion plus faible et la seconde, un taux d'insertion du même ordre de grandeur que celui des phases  $\alpha$ .

Les taux de cations intercalés dans la phase HTMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> appuient les observations issues des voltampérogrammes (même allure et même intensité) et conduisent à affirmer l'absence de Molybdène dans les canaux de la phase HTMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>.

### III.3 - LES INTENSITES DES PICS D'INTERCALATION

L'évolution des intensités des signaux d'intercalation de  $Zn^{2+}$  dans les phases HTMo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> en fonction du taux de Soufre est représentée par la Figure III.1.15.



**Figure III.1.15 :** Représentation graphique des rapports des intensités  $I_1/I_2$  des signaux électrochimiques obtenus lors de l'intercalation de  $Zn^{2+}$  dans les phases  $HTMo_6Se_{8-x}S_x$ .

Nous pouvons observer :

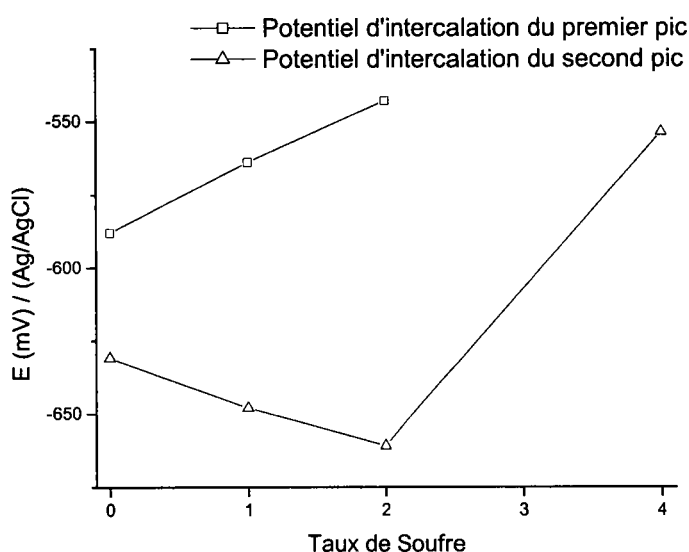
- Pour un taux de Sélénium maximal, les deux pics d'intercalation et ceux de désintercalation présentent la même intensité : nous l'avons déjà remarqué pour la phase  $\alpha Mo_6Se_8$ .
- Pour des taux de Soufre variant entre 0 et 4, le premier signal de largeur de pic plus faible que le second témoigne de l'accès à la cavité 1 plus facile.
- Pour le composé  $HTMo_6Se_4S_4$ , les rapports d'intensité nuls sont dus à l'inexistence du premier signal d'intercalation.

### III.4 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION

Les potentiels  $E^0$  ( $Zn^{2+}$ ,  $HTMo_6Se_{8-x}S_x/Zn_yMo_6Se_{8-x}S_x$ ) ainsi que les enthalpies libres des réactions figurent dans le Tableau III.1.11.

Comme pour les phases  $\alpha$  et  $\beta$ , nous pouvons remarquer que les potentiels du premier signal d'intercalation sont décalés vers des valeurs plus anodiques lorsque le taux

de Soufre dans la phase diminue (cf. Figure III.1.16).



**Figure III.1.16** : Evolution des potentiels des signaux d'intercalation de  $Zn^{2+}$  dans les phases  $HTMo_6Se_{8-x}S_x$ .

Pour le premier stade, les potentiels d'intercalation montrent une plus grande stabilité thermodynamique des phases riches en Soufre. Les potentiels du second stade d'intercalation témoignent d'une meilleure stabilité thermodynamique des phases riches en Sélénium. Ceci est à mettre en parallèle avec l'amélioration de la définition des signaux électrochimiques avec l'augmentation du taux de Sélénium.

Comme dans le cas des phases  $\alpha$ , nous avons omis les enthalpies des réactions des systèmes dont le taux de cations insérés au premier stade électrochimique n'a pu être déterminé par analyse à la microsonde électronique. Il s'agit des phases  $HTMo_6Se_4S_4$  et  $HTMo_6Se_6S_2$ .

Les phases HT présentent des caractéristiques énergétiques voisines de celles des phases  $\alpha$  : les états d'énergie élevés sont atteints lors du premier stade d'intercalation. Elles ont des constantes thermodynamiques voisines de celles des phases  $\alpha$ .

Echantillon placé en électrode	Potentiel 1 <sup>er</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)	Taux y de Zn <sup>2+</sup>	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Réaction d'insertion	Potentiel 2 <sup>nd</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)	Taux y de Zn <sup>2+</sup>	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Réaction d'insertion
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	—	—	—	—	-554	0.89	-69.7	<u>Réaction totale :</u> HTMo <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> S <sub>4</sub> + 0.89Zn <sup>0</sup> → Zn <sub>0.89</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	-543	—	—	—	-661	1.32	-76.2	<u>Réaction totale :</u> HTMo <sub>6</sub> Se <sub>6</sub> S <sub>2</sub> + 1.32Zn <sup>0</sup> → Zn <sub>1.32</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub>	-564	0.83	-63.4	HTMo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub> + 0.83Zn <sup>0</sup> → Zn <sub>0.83</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub>	-648	0.64	-38.5	Zn <sub>0.83</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub> + 0.64Zn <sup>0</sup> → Zn <sub>1.47</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub>
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	-580	1.20	-88.0	HTMo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> + 1.20Zn <sup>0</sup> → Zn <sub>1.20</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	-626	0.73	-47.1	Zn <sub>1.20</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> + 0.73Zn <sup>0</sup> → Zn <sub>1.93</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>

**Tableau III.1.11** : Potentiels et enthalpies libres des réactions des systèmes Zn<sup>2+</sup>, HTMo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> / Zn<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub>.



### **III.5 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE ZINC INSÉRÉ**

Les paramètres de maille des phases  $Zn_yMo_6Se_{8-x}S_x$  issues de composés de type HT et intercalées au premier et second stade électrochimique sont regroupés dans le Tableau III.1.12. Les indexations des clichés obtenus lors des intercalations partielles et totales figurent respectivement en Annexe 1 et 2.

L'intercalation dans les réseaux hôtes est effective par l'augmentation des volumes de maille. Une bonne concordance est observée entre les taux de Zinc mesurés à la microsonde électronique et ceux estimés lors de la comparaison des volumes de maille par rapport à la phase  $\alpha$  possédant le même taux de Soufre.

## **IV - COMPARAISON DES DIFFERENTES PHASES EN FONCTION DU TAUX DE SOUFRE**

### **IV.1 - COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE**

Quel que soit le type de synthèse, les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $HTMo_6Se_{8-x}S_x$  présentent un comportement électrochimique similaire, à savoir un signal principal pour des phases riches en Soufre et deux signaux pour des taux de Sélénium majoritaires.

Les phases  $\beta$  sont celles présentant la plus mauvaise définition des signaux électrochimiques. Les phases HT se conduisent de manière équivalente aux phases  $\beta$  : toutefois, la définition des signaux électrochimiques s'améliore pour des phases riches en Sélénium.

Il en découle que les intensités des signaux électrochimiques plus faibles pour les phases  $\beta$  et HT sont à relier à la présence de Molybdène dans les canaux. Les taux de cations insérés dans les phases HT sont voisins de ceux des phases  $\beta$  ( $\sim 1.5 Zn^{2+}/motif$ ) mais plus faibles que ceux déterminés lors de l'intercalation dans les phases  $\alpha$ . Ceci montre que l'obstruction des canaux par les atomes de Molybdène se manifeste par une plus faible intercalation de Zinc. Il est à noter que la phase  $HTMo_6Se_8$  ne se comporte pas comme ses congénères mais se conduit comme une phase  $\alpha$  ce qui laisse présager l'absence de Molybdène dans ses canaux. En effet, les phases  $\alpha$  et  $HTMo_6Se_8$  présentent les mêmes potentiels d'intercalation et les mêmes enthalpies libres de réaction.

R.H.	Paramètres avant insertion			Potentiel appliqué en mV/ (Ag/AgCl)	Paramètres après 1 <sup>er</sup> stade d'intercalation électrochimique			Obs. issues des RX	Taux moyen de Zn Mesuré	Paramètres après 2 <sup>nd</sup> stade d'intercalation électrochimique Potentiel appliqué : -750 mV/(Ag/AgCl)			Obs. issues des RX	Taux moyen de Zn mesuré
	a <sub>H</sub> (Å)	c <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )		a <sub>H</sub> (Å)	c <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )			a <sub>H</sub> (Å)	c <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )		
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	9.526	10.668	838							9.738	10.462	859	≈ 0.93	0.89
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	9.57	10.869	862	-600	9.728	10.783	884	≥ 0.94	—	9.786	10.828	898	> 0.94	1.32
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub>	9.582	10.993	874	-600	9.804	10.672	888	< 0.90	0.83	9.933	10.888	930	> 0.90	1.47
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	9.57	11.15	884	-620	9.897	10.730	910	~1 [11][82]	1.20	10.026	10.816	941	~2 [83]	1.93

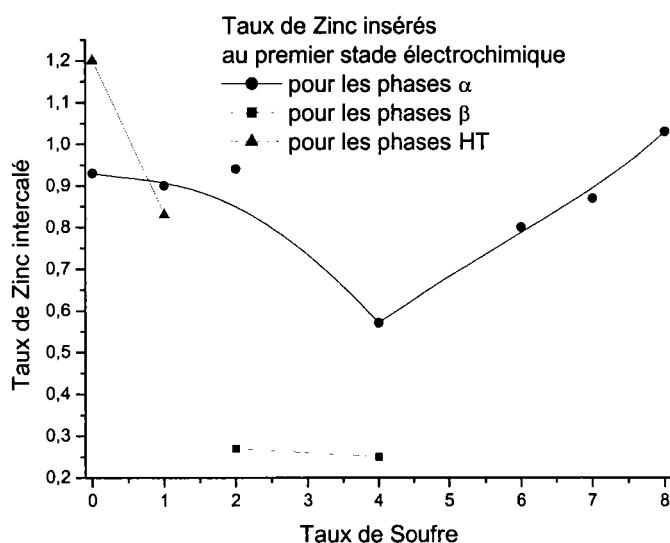
**Tableau III.1.12** : Paramètres de maille des phases Zn<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> issues d'échantillons de type HT et synthétisées électrochimiquement.

Pour un taux de Soufre donné, nous observons que les potentiels de premier et second signaux diminuent de la phase  $\alpha$  aux phases  $\beta$  et HT. De plus, d'un point de vue énergétique, si nous nous plaçons à un stade d'intercalation, nous constatons que la phase  $\alpha$  possède les états d'énergie les plus élevés suivi des phases HT, les phases  $\beta$  ayant les états d'énergie les plus faibles. Cela signifie que la stabilité thermodynamique diminue lorsque des atomes de Molybdène sont insérés dans les phases.

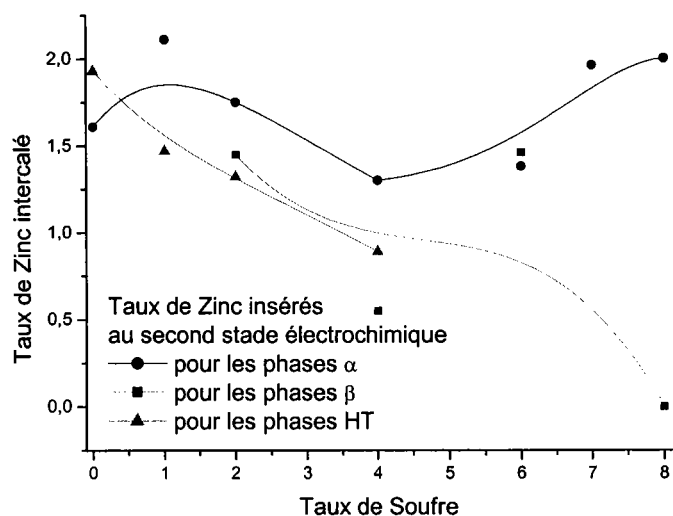
## IV.2 - STœCHIMETRIE

Afin de mieux visualiser les taux de Zinc insérés pour chaque taux de Soufre (type de phase indépendant), nous les avons regroupés dans deux figures : la Figure III.1.17a représentant les taux de Zinc insérés lors du premier stade d'intercalation en fonction du taux de Soufre dans la phase et la Figure III.1.17b exprimant les taux de Zinc insérés lors du second stade d'intercalation en fonction du taux de Soufre dans la phase.

Le taux de  $Zn^{2+}$  inséré au premier stade (cf. Figure III.1.17a) dans les phases  $\alpha$  et HT pour un taux de Soufre fixé est quasiment identique. Pour les phases  $\beta$ , la stœchiométrie en cations est inférieure à celles mesurées pour les phases  $\alpha$  et HT.



**Figure III.1.17a** : Taux de Zinc inséré au premier stade électrochimique dans les structures  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $HTMo_6Se_{8-x}S_x$  en fonction du taux de Soufre



**Figure III.1.17b** : Taux de Zinc inséré au second stade électrochimique dans les structures  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  en fonction du taux de Soufre

Le taux de Zinc maximum intercalé dans les phases  $\beta$  est voisin de celui des phases HT excepté pour des taux faibles en Soufre (cf. Figure III.1.17b). La phase  $\alpha$  possède la plus grande aptitude à l'intercalation. Les phases  $\beta$  et HT ont globalement des capacités d'accueil plus faibles. Il n'apparaît aucune disparité entre les différentes phases  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

### IV.3 - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

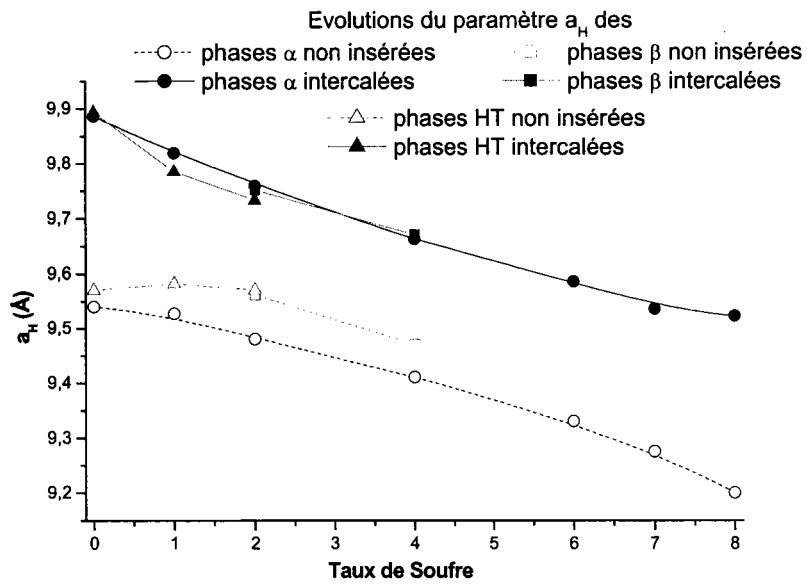
De manière globale et à taux de Soufre fixe, nous pouvons remarquer une bonne concordance entre les taux de Zinc mesurés à la microsonde électronique et ceux estimés lors de la comparaison des volumes de maille par rapport à la phase  $\alpha$ .

#### IV.3.1 - Intercalation partielle

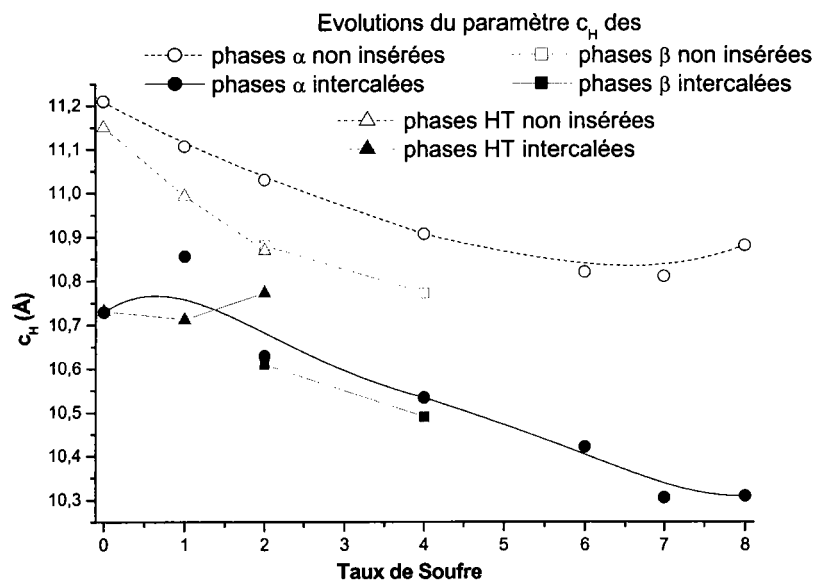
Lors de l'intercalation partielle, les variations des paramètres  $a_H$  et  $c_H$  (cf. Figure III.1.18) des phases  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  sont identiques mais plus faibles que celles des phases  $\alpha$ . Pour un taux de Soufre fixé, le taux de cations insérés dans les structures hôtes de type  $\alpha$  est supérieur à ceux introduits dans les phases  $\beta$  et HT. L'analyse des

stœchiométries des différentes phases insérées en Zinc confirme cette variation des taux de Zinc insérés pour les phases  $\beta$  alors que les phases HT présentent les mêmes stœchiométries en cations  $Zn^{2+}$ .

Nous constatons donc que, pour un taux de Soufre fixé, la cavité 1 est occupée de la même façon pour les phases  $\beta$  et HT ; la phase  $\alpha$  manifestant une plus grande capacité d'accueil.



**a.**



b.

**Figure III.1.18** : Evolution des paramètres de maille

a. les paramètres  $a_H$

b. les paramètres  $c_H$

des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  lors de l'intercalation partielle de  $\text{Zn}^{2+}$  en fonction du taux de Soufre dans le réseau hôte.

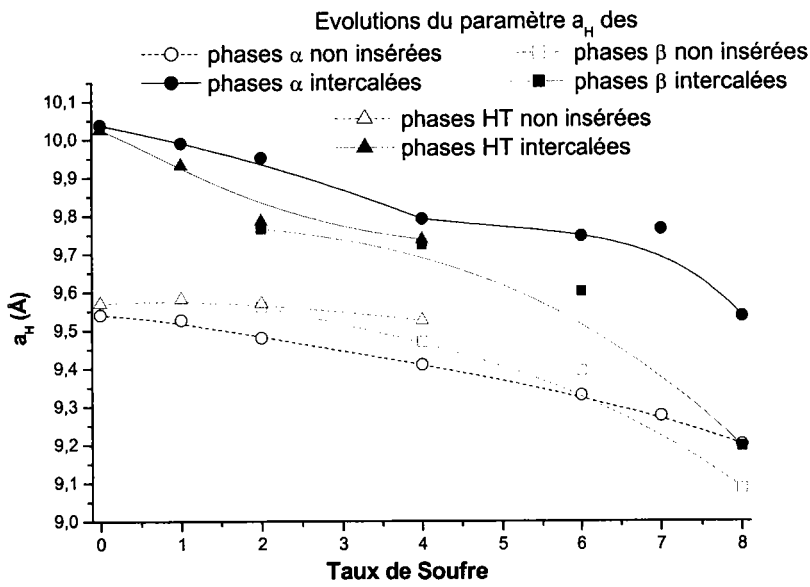
#### IV.3.2 - Intercalation totale

Les paramètres des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (cf. Figure III.1.19) ne présentent pas les mêmes variations lors de l'intercalation maximale de Zinc. Nous discernons la plus grande évolution des paramètres de maille pour les phases  $\alpha$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ . Les phases  $\beta$  présentent les variations de paramètres les plus faibles, c'est-à-dire les volumes de maille les plus petits.

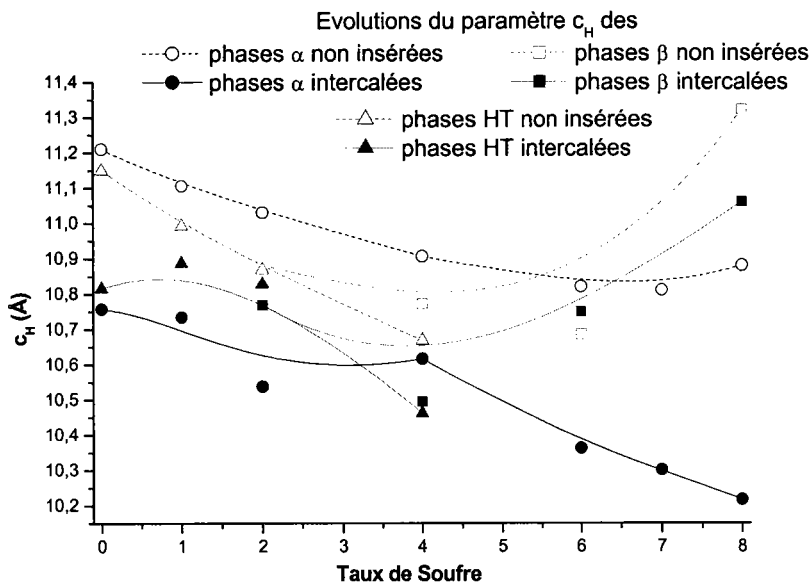
Par conséquent, les phases  $\alpha$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  sont aptes à accueillir les mêmes taux de Zinc alors que les phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  sont moins disponibles.

Pour les phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ , la capacité d'accueil limitée peut être reliée à la

présence de Molybdène dans la cavité 2.



a.



b.

**Figure III.1.19** : Evolution des paramètres de maille

a. les paramètres  $a_H$

b. les paramètres  $c_H$

des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  lors de l'intercalation maximale de  $\text{Zn}^{2+}$  en fonction du taux de Soufre dans le réseau hôte.

# II<sup>EME</sup> PARTIE

## SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE

### DE $\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$



Comme dans le cas des intercalations de Zinc, les différentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  ont été traitées électrochimiquement sur une gamme de potentiel s'étendant de 0 à -600 mV/(Ag/AgCl). Les voltampérogrammes présentés ici ont été tracés lors du troisième cycle. Le potentiel limite de réduction a été choisi après avoir balayé la gamme de potentiel jusqu'à la réduction de  $\text{Cd}^{2+}$  en  $\text{Cd}^0$  (-610 mV/(Ag/AgCl), potentiel libre mesuré par rapport à une électrode de  $\text{Cd}^0$  dans une solution molaire de sulfate de Cadmium à 60°C).

## **I - INSERTION ELECTROCHIMIQUE DE Cd DANS LES PHASES $\alpha$**

### **I.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES**

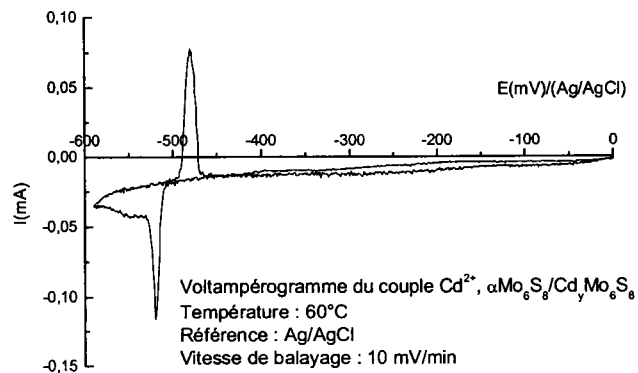
A partir des différents voltampérogrammes des phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (cf. Figure III.2.1), nous distinguons le passage progressif d'un signal électrochimique situé dans la gamme de potentiel s'étalant de -450 à -500 mV dans  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  (cf. Figure III.2.1a) à deux signaux dans  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$  compris respectivement dans les gammes de potentiel -200 à -300 mV et -400 à -480 mV (cf. Figure III.2.1g).

Les signaux présentent une bonne définition et se caractérisent par des pics anodiques et cathodiques dont la différence des potentiels est faible : la diffusion des cations dans les canaux est donc rapide.

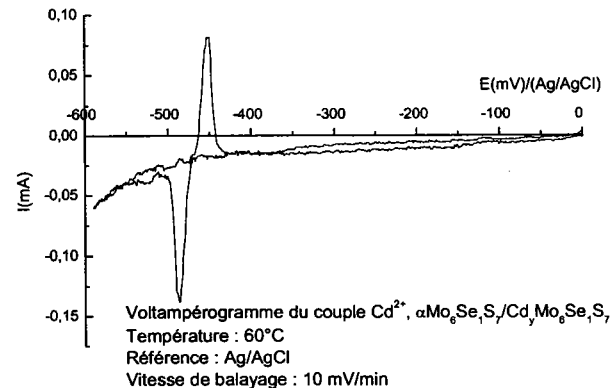
### **I.2 - LES TAUX DE CADMIUM INSERES**

Pour les phases riches en Sélénium, nous avons comparé les taux de Cadmium insérés lors des deux stades électrochimiques. Pour cela, nous avons déterminé les rapports des nombres de Coulombs engagés lors de l'intercalation ( $Q_{c1}/Q_{c2}$ ) et lors de la désintercalation ( $Q_{a1}/Q_{a2}$ ), les indices 1 et 2 représentant respectivement les premier et second signaux. Nous les avons représentés par la Figure III.2.2.

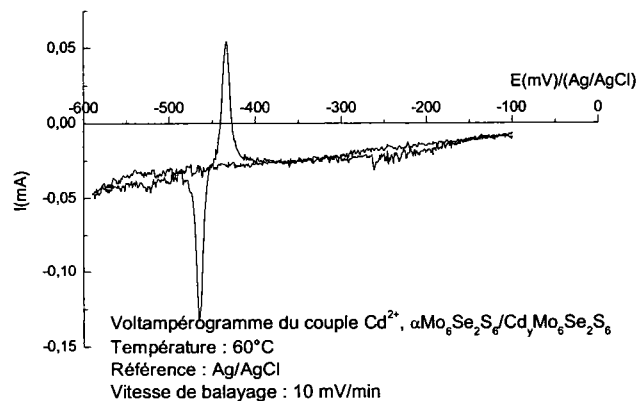
Pour les phases riches en Sélénium, le premier signal électrochimique d'intercalation



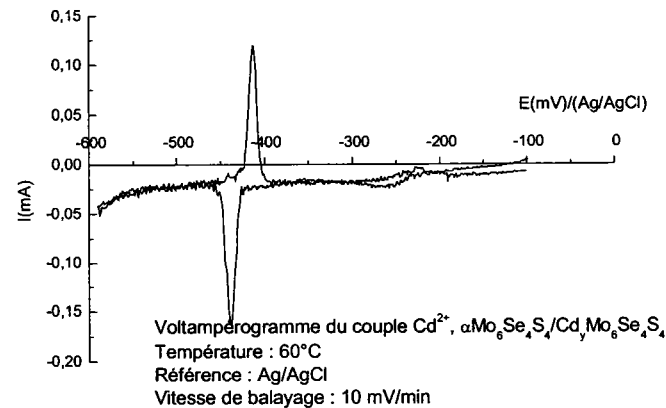
a.



b.



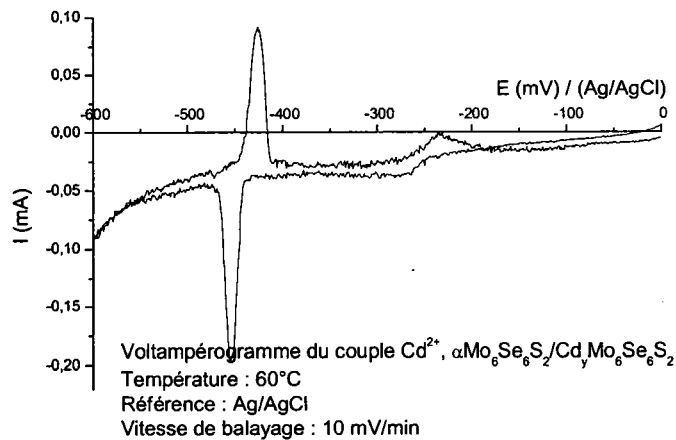
c.



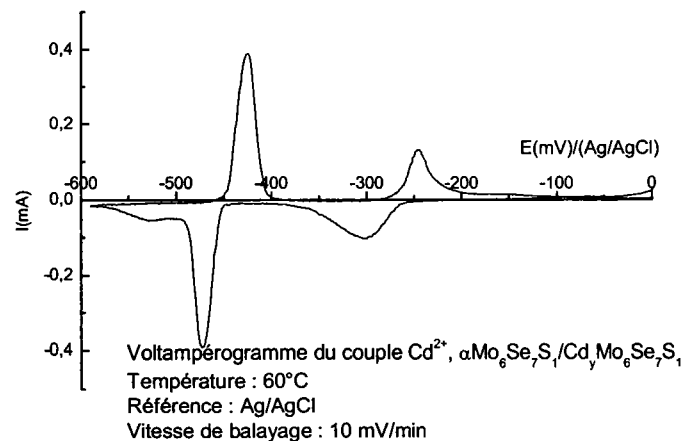
d.

**Figure III.2.1 :** Voltampérogrammes des systèmes  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

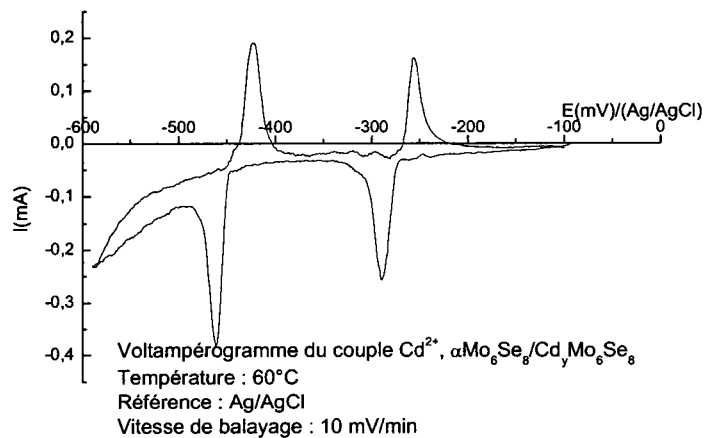
- a.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$
- b.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$
- c.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$
- d.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$



e.



f.



g.

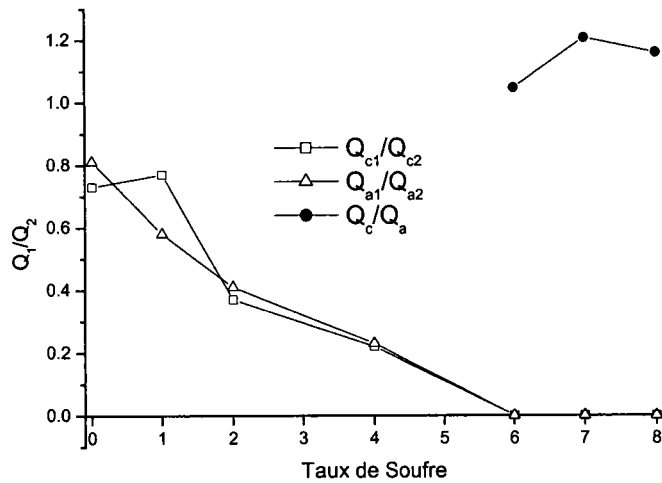
**Figure III.2.1 :** Voltampérogrammes des systèmes  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

e.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$

f.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$

g.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_8$

du Cadmium prend de l'ampleur avec le taux de Sélénium dans la phase. Nous avons représenté les variations des rapports  $Q_c/Q_a$  des nombres de Coulombs engagés lors de l'intercalation et de la désintercalation (cf. Figure III.2.2)



**Figure III.2.2 :** Représentation graphique des rapports des nombres de Coulombs  $Q_1/Q_2$  engagés lors de l'intercalation de  $Cd^{2+}$  dans les phases présentant deux signaux électrochimiques et des rapports  $Q_c/Q_a$  dans les phases  $\alpha Mo_6Se_{8-x}S_x$  ( $x > 4$ ).

Les nombres de Coulombs engagés lors des réactions d'intercalation et de désintercalation étant identiques, les systèmes électrochimiques sont réversibles.

Pour les phases composées d'au moins quatre atomes de Sélénium, les évolutions sont différentes de celles rencontrées dans les phases intercalées en Zinc pour lesquelles les rapports des nombres de Coulombs étaient égaux à 1 et conduisaient aux mêmes taux d'insertion de Zinc lors du premier et du second signal. Pour le Cadmium, les taux de cations introduits dans la matrice lors du premier stade électrochimique diminuent avec le taux de Soufre.

Les positions atomiques du Cadmium dans les phases  $Mo_6Se_{8-x}S_x$  sont inconnues. De manière générale, pour les différentes phases à clusters de Molybdène, l'intercalation de cations de rayon ionique supérieur à 1 Å n'a pas été observée par voie électrochimique. Ici, le Cadmium de rayon ionique de l'ordre de 0.97 Å, intercalé dans la phase  $\alpha Mo_6Se_8$  se comporte comme un petit cation. En effet, M. Janseen et al. ont montré que le Cadmium occupait uniquement la cavité 1 dans la phase  $Cd_1Mo_6Se_8$  et ensuite les deux cavités dans

la phase  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  [84].

Nous sommes donc amenés à faire les hypothèses suivantes : le premier signal électrochimique correspond à l'occupation de la cavité 1 et le second, au remplissage simultané des cavités 1 et 2 par les cations  $\text{Cd}^{2+}$  (complément de la cavité 1 et peuplement de la cavité 2). Ce qui signifie que, dans le cas de la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$ , les deux cavités sont occupées simultanément alors que, pour  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , l'occupation de la cavité 1 précède celle de la cavité 2.

Dans la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , la cavité 2 est manifestement plus petite ce qui entraîne l'occupation de la cavité 1 avant celle de la cavité 2 [31]. Lors de la substitution des atomes de Soufre par les atomes de Sélénium, l'intercalation des cations  $\text{Cd}^{2+}$  dans la cavité 1 est favorisée ; la cavité 2 ne sera occupée qu'en second lieu. Ce phénomène n'a pas été observé lors de l'intercalation de Zinc cation de taille plus petite ( $r = 0.74 \text{ \AA}$ ).

Afin de connaître les capacités d'accueil de chacune des phases, nous avons mesuré les taux de cations  $\text{Cd}^{2+}$  insérés après chaque stade d'intercalation (cf. Tableau III.2.1).

Echantillon placé en électrode	Taux de $\text{Cd}^{2+}$ mesuré au 1 <sup>er</sup> stade d'intercalation ( $y_1$ )	Taux de $\text{Cd}^{2+}$ mesuré au 2 <sup>nd</sup> stade d'intercalation ( $y_2$ )	$\frac{y_1}{y_2 - y_1}$
$\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$	non mesuré	1.96	—
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$	non mesuré	2.03	—
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$	non mesuré	1.54	—
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	0.51	1.13	0.8
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	0.74	1.44	1.1
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$	—	1.12	—
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$	0.67	1.93	0.53

**Tableau III.2.1 :** Taux de Cadmium mesurés à la microsonde électronique dans les phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  après chaque stade d'intercalation électrochimique.

Les mesures de stœchiométries effectuées sur la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$  au premier stade d'intercalation n'ont pas abouti.

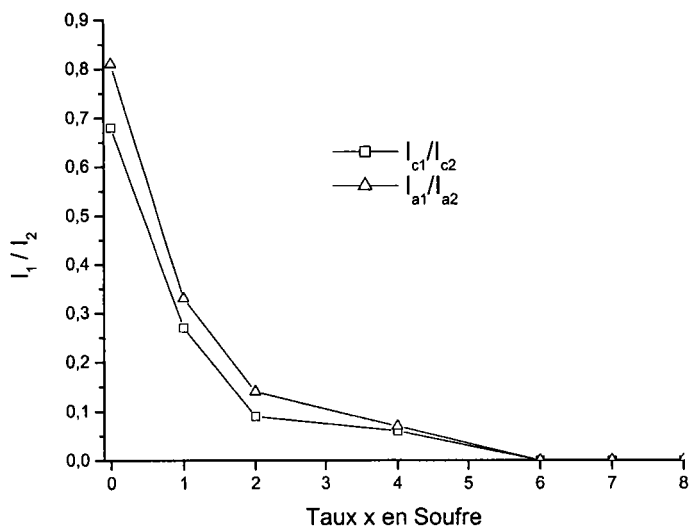
– Nous pouvons remarquer que, excepté pour la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , les teneurs totales en

Cadmium insérés dans les structures  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  diminuent avec le taux de Sélénium. Pour la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , la stœchiométrie en Cadmium mesurée au premier stade d'intercalation est inférieure à celle prévue en consultant les rapports des nombres de Coulombs.

- Les taux d'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  mesurés à chacun des stades laissent apparaître que le premier signal électrochimique correspond à l'occupation d'environ la moitié des sites disponibles dans le cas des phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  et  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$  bien que cela corresponde aux quantités de Coulombs engagés lors de ces réactions.

### I.3 - LES INTENSITES DE PICS D'INTERCALATION

L'allure générale de l'évolution des rapports d'intensités des pics d'intercalation (et désintercalation) des systèmes  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  en fonction du taux de Soufre dans le réseau hôte (cf. Figure III.2.3) est similaire à celle des rapports des nombres de Coulombs mais les rapports des intensités en fonction du taux de Soufre sont plus faibles exception faite de la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .



**Figure III.2.3** : Représentation graphique des rapports des intensités  $I_1/I_2$  des signaux électrochimiques obtenus lors de l'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans les phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

En extrapolant les résultats de Janseen [84] sur  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$  aux composés sulfoséléniés,

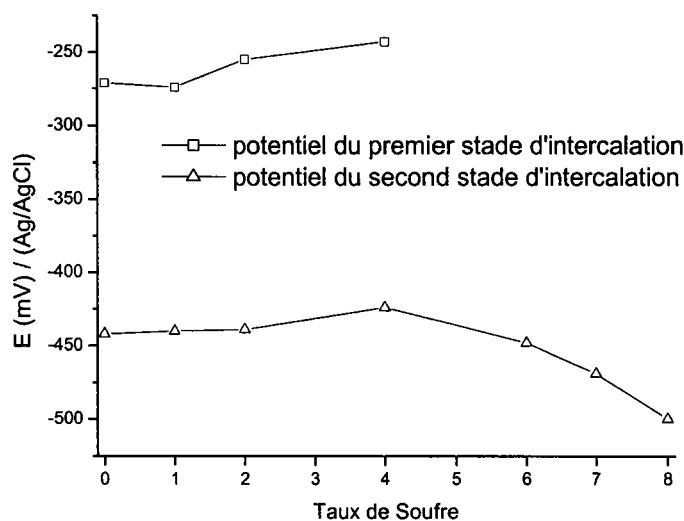
la présence d'un seul signal lorsque le taux de Soufre est majoritaire dans la phase indique que les deux cavités sont occupées de manière simultanée tandis que l'existence de deux signaux pour des taux de Soufre inférieurs à quatre signifie que l'occupation de la cavité 1 se fait en premier lieu.

#### I.4 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION

Les potentiels  $E^0$  ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ ), les stœchiométries en Cadmium mesurées à la microsonde électronique, les enthalpies libres et les équations des réactions d'intercalation figurent dans le Tableau III.2.2

Les potentiels de premier et second signaux d'intercalation de Cadmium (cf. Figure III.2.4) sont situés plus haut dans l'échelle des potentiels que ceux du premier signal électrochimique d'intercalation du Zinc.

Globalement, les potentiels du premier signal diminuent légèrement avec le taux d'atomes de Soufre dans la phase. Quant aux potentiels du second signal, lors de la diminution du taux de Soufre, ils tendent à augmenter pour les phases riches en Soufre puis stagner pour les phases riches en Sélénium.



**Figure III.2.4 :** Evolution des potentiels des signaux d'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans les phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

Pour les phases présentant deux signaux d'intercalation, nous constatons que les

Echantillon placé en électrode	Potentiel 1 <sup>er</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)	Taux y de Cd <sup>2+</sup>	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Réaction d'insertion	Potentiel 2 <sup>nd</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)	Taux y de Cd <sup>2+</sup>	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Réaction d'insertion
$\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$					-500	1.96	-41.6	$\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8 + 1.96\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}_{1.96}\text{Mo}_6\text{S}_8$
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$					-469	2.03	-55.2	$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7 + 2.03\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}_{2.03}\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$					-448	1.54	-48.1	$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6 + 1.54\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}_{1.54}\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	-243	0.51	-36.1	$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4 + 0.51\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}_{0.51}\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	-424	0.62	-22.3	$\text{Cd}_{0.51}\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4 + 0.62\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}_{1.12}\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	-255	0.74	-50.7	$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2 + 0.74\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}_{0.74}\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	-439	0.70	-23.1	$\text{Cd}_{0.74}\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2 + 0.70\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}_{1.44}\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$	-274	—	—	—	-440	1.12	-36.7	<u>Réaction totale :</u> $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1 + 1.12\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}_{1.12}\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$	-271	0.67	-43.8	$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8 + 0.67\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}_{0.67}\text{Mo}_6\text{Se}_8$	-442	1.26	-40.9	$\text{Cd}_{0.67}\text{Mo}_6\text{Se}_8 + 1.26\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}_{1.93}\text{Mo}_6\text{Se}_8$

**Tableau III.2.2 :** Potentiels et enthalpies libres des réactions des systèmes  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  /  $\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .



enthalpies de la seconde réaction sont plus faibles que celles du premier stade d'intercalation. Ceci peut s'expliquer par la présence de cations dans les canaux qui limiteraient l'intercalation des autres cations.

Les valeurs des enthalpies libres de réaction pour le second stade d'intercalation sont disparates et ne permettent pas d'en donner une évolution globale.

Il semblerait que, pour les phases riches en Soufre, l'enthalpie libre de la réaction diminue (tout comme son potentiel), ce qui suppose que la stabilité thermodynamique de la phase insérée chute lors de la substitution du Soufre. Nous pouvons donc en déduire que l'intercalation dans les phases riches en Sélénium est thermodynamiquement plus facile que dans les phases riches en Soufre. Ceci est conforté par les faibles potentiels d'intercalation (-243 mV pour la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$ ) c'est-à-dire des constantes de réaction élevées.

## **I.5 - CONTROLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE CADMIUM INSERE**

Le Tableau III.2.3 regroupe les paramètres de maille des différentes phases  $\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues de composés de type  $\alpha$ . Les indexations des clichés obtenus lors des intercalations partielles et totales figurent respectivement en Annexe 3 et 4.

D'un point de vue cristallographique, l'intercalation se manifeste par une augmentation du volume de la maille du composé ( $V_H$ ).

Nous avons procédé aux comparaisons des volumes des matrices comme dans le cas de l'intercalation du Zinc. Nous avons remarqué une bonne corrélation entre les différents taux de cations mesurés à la microsonde électronique et les volumes des mailles déterminés après indexation des clichés de diffraction.

R.H.	Paramètres avant insertion			Potentiel appliqué en mV / (Ag/AgCl)	Paramètres après 1 <sup>er</sup> stade d'intercalation électrochimique			Obs. issues des RX	Taux moyen de Cd mesuré	Paramètres après 2 <sup>nd</sup> stade d'intercalation électrochimique Potentiel appliqué -600 mV / (Ag/AgCl)			Obs. issues des RX	Taux moyen de Cd mesuré
	a <sub>H</sub> (Å)	c <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )		a <sub>H</sub> (Å)	c <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )			a <sub>H</sub> (Å)	c <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )		
$\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$	9.20	10.88	797							9.877	10.195	861	> 1.1 [11]	1.96
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$	9.275	10.81	805							9.859	10.617	894	insertion	2.03
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$	9.33	10.82	816							9.718	10.761	880	insertion	1.54
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	9.41	10.906	836	-370	9.632	10.828	870	insertion	0.51	9.702	10.881	887	> 0.51	1.13
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	9.48	11.03	859	-340	9.720	10.724	878	insertion	0.74	9.752	10.914	899	> 0.74	1.44
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$	9.527	11.106	873	-350	9.761	10.758	888	insertion	—	9.766	10.802	892	insertion	1.12
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$	9.54	11.21	884	-400	9.7967	10.834	900	< 1 [84]	0.67	10.258	10.946	998	~ 2 [82]	1.93

**Tableau III.2.3** : Paramètres de maille des phases  $\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues d'échantillons de type  $\alpha$  et synthétisées électrochimiquement.

## II - INSERTION ELECTROCHIMIQUE DE Cd DANS LES PHASES $\beta$

### II.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES

De manière globale, il apparaît que les signaux électrochimiques d'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans les phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (cf. Figure III.2.5), sont mal définis et d'intensité négligeable impliquant vraisemblablement des taux de cations insérés dans ces phases plus faibles que ceux introduits dans les phases  $\alpha$ .

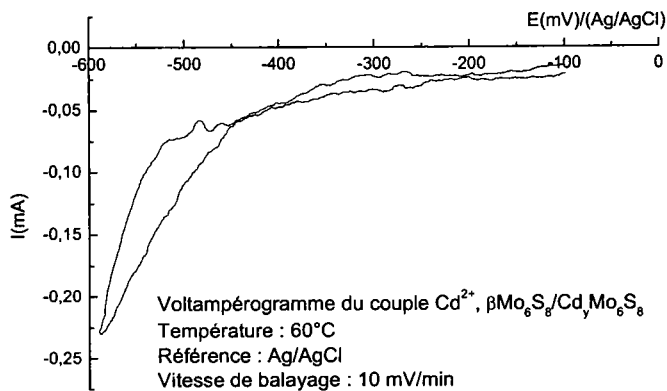
Le voltampérogramme de la phase  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  (cf. Figure III.2.6a) ne présente aucun signal électrochimique ce qui témoigne de son inaptitude à l'intercalation.

De plus, nous constatons le développement d'un seul signal électrochimique quel que soit le taux de Soufre dans la phase : il se situe dans la gamme de potentiel s'étendant de -450 à -520 mV/(Ag/AgCl), identique à celle de l'intercalation dans les phases  $\alpha$ . Le comportement des phases  $\beta$  n'est pas du tout similaire aux phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ , pour  $x$  fixé.

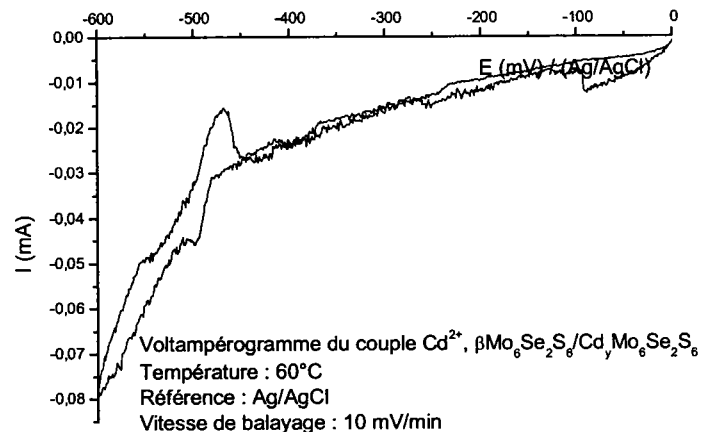
Les signaux de très faible intensité témoignent de la difficulté des cations  $\text{Cd}^{2+}$  à diffuser dans les phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ . La présence de Molybdène dans la cavité 2 limite l'intercalation alors que le Molybdène situé dans la cavité 1 (cas de  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$ ) empêche l'intercalation de Cadmium.

### II.2 - LES TAUX DE CADMIUM INSERES

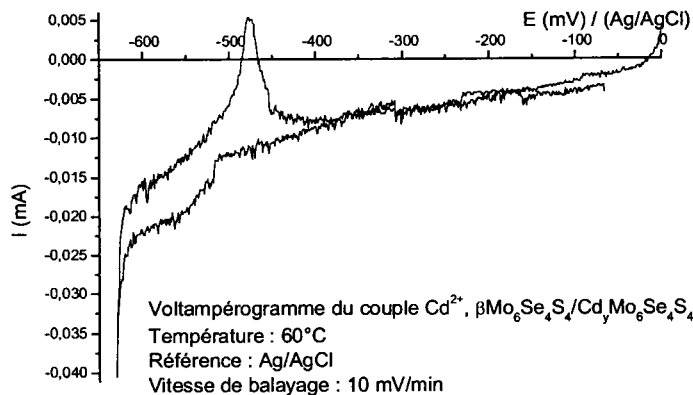
Les rapports ( $Q_c/Q_a$ ) des nombres de Coulombs engagés lors de l'intercalation et de la désintercalation en fonction du taux de Soufre (cf. Figure III.2.6) ont été calculés pour le seul signal électrochimique observé.



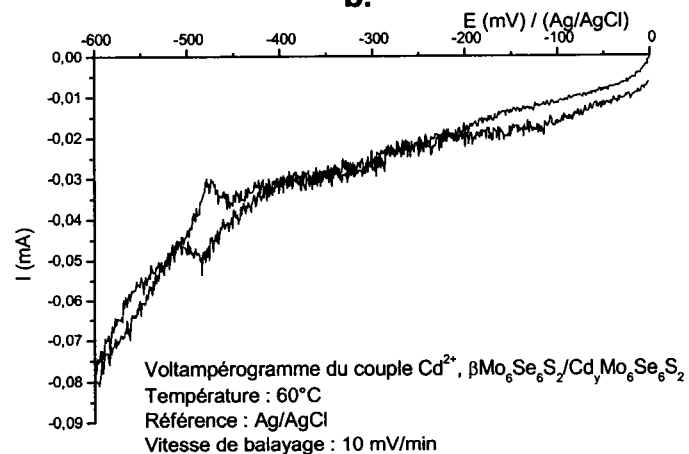
a.



b.



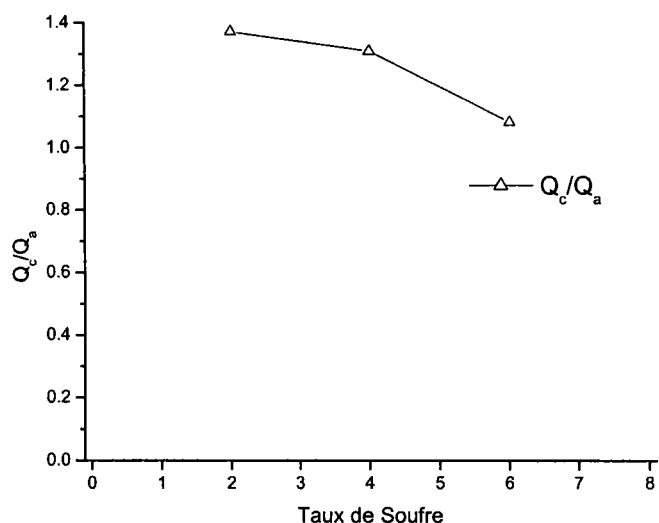
c.



d.

**Figure III.2.5 :** Voltampérogrammes des systèmes  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

- a.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$
- b.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$
- c.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$
- d.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$



**Figure III.2.6 :** Représentation graphique des rapports des nombres de Coulombs  $Q_c/Q_a$  engagés lors de l'intercalation de  $Cd^{2+}$  dans les phases  $\beta Mo_6Se_{8-x}S_x$ .

Pour les phases  $\beta Mo_6Se_{8-x}S_x$ , il apparaît que les nombres de Coulombs engagés lors de l'intercalation sont supérieurs à ceux mis en jeu lors de la désintercalation. En effet, la très faible intensité des signaux électrochimiques accroît les erreurs dans la détermination des nombres de Coulombs ce qui semblerait à l'origine de l'irréversibilité des signaux électrochimiques. Seule l'intercalation dans la phase  $\beta Mo_6Se_2S_6$  met en jeu les mêmes nombres de Coulombs.

Les taux de Cadmium déterminés à la microsonde électronique sont présentés dans le Tableau III.2.4.

Echantillon mis en électrode	$\beta Mo_6S_8$	$\beta Mo_6Se_2S_6$	$\beta Mo_6Se_4S_4$	$\beta Mo_6Se_6S_2$
Taux de $Cd^{2+}$ intercalé	0.00	0.81	0.86	1.10

**Tableau III.2.4 :** Taux de Cadmium mesurés à la microsonde électronique dans les phases  $\beta Mo_6Se_{8-x}S_x$ .

– Les mesures de stœchiométrie ont mis en évidence l'absence de Cadmium dans la

phase  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  ce qui confirme l'absence de signaux électrochimiques. La phase  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  n'est pas apte à insérer le Cadmium. La présence du Molybdène dans la cavité 1 empêche ce gros cation de diffuser dans la matrice.

- Les taux maxima de cations insérés sont plus faibles que ceux mesurés dans les phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  conformément aux déductions faites des allures des voltampérogrammes. Si la présence de Molybdène dans les canaux en site 2 n'empêche pas l'intercalation, elle la limite fortement. Les cations introduits dans les phases  $\beta$  riches en Sélénium sont, néanmoins, plus élevés que ceux insérés au premier stade d'intercalation dans les phases  $\alpha$ .
- La taille des cations divalents influe sur leur taux d'intercalation dans les phases  $\beta$ . En effet, la stoechiométrie en Cadmium insérés est plus faible que celle en Zinc ce qui traduit une diffusion plus difficile du Cadmium en liaison avec son rayon ionique plus grand que celui du Zinc.

### II.3 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION

Les potentiels  $E^0$  ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ ) et les enthalpies libres des réactions ont été déterminés (cf. Tableau III.2.5).

Echantillon placé en électrode	Potentiel en mV/ (Ag/AgCl)	Taux $y$ de $\text{Cd}^{2+}$ mesuré	$\Delta G$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Réaction d'insertion
$\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$	—	0.00	—	—
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$	-484	0.81	-19.7	$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6 + 0.81\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}_{0.81}\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	-514	0.86	-15.9	$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4 + 0.86\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}_{0.86}\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	-483	1.10	-27.0	$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2 + 1.10\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}_{1.10}\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$

**Tableau III.2.5 :** Potentiels et enthalpies libres des réactions des systèmes  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

- Les potentiels d'intercalation sont situés plus bas dans l'échelle que ceux du second stade d'intercalation du Cadmium dans les phases  $\alpha$ . De plus, ils ne semblent pas varier en fonction du taux de Soufre dans la phase.
- Les enthalpies libres des réactions d'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans les phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  sont plus faibles que celles des phases  $\alpha$  lors de l'intercalation. Elles témoignent de la difficulté du Cadmium à insérer les matrices.

#### II.4 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE CADMIUM INSÉRÉ

Les paramètres de maille des phases  $\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues de composés de type  $\beta$ , le taux  $y$  de Cadmium étant mesuré à la microsonde électronique, figurent dans le Tableau III.2.6. Les indexations des clichés obtenus lors des intercalations partielles et totales figurent respectivement en Annexe 3 et 4.

R.H.	Paramètres avant insertion			Paramètres après intercalation électrochimique. Potentiel appliqué -600 mV / (Ag/AgCl)			Obs. issues des RX	Taux moyen de Cd mesuré
	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )		
$\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$	9.086	11.32	809	9.095	11.312	810	0	0.00
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$	9.395	10.685	816	9.625	10.373	832	< 1.54	0.81
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	9.47	10.772	836	9.724	10.494	859	< 0.51	0.86
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	9.561	10.881	861	9.889	10.893	922	> 1.44	1.10

**Tableau III.2.6** : Paramètres de maille des phases  $\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues d'échantillons de type  $\beta$  et synthétisées électrochimiquement.

Nous constatons une bonne corrélation entre les taux mesurés de Cadmium à la microsonde et ceux déduits des clichés de diffraction. Il reste tout de même deux cas litigieux qui sont ceux des phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  et  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$  dont les stœchiométries en

Cadmium sont différentes à celles estimées par l'analyse de leur cliché de diffraction.

### III - INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Cd DANS LES PHASES HT

#### III.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES

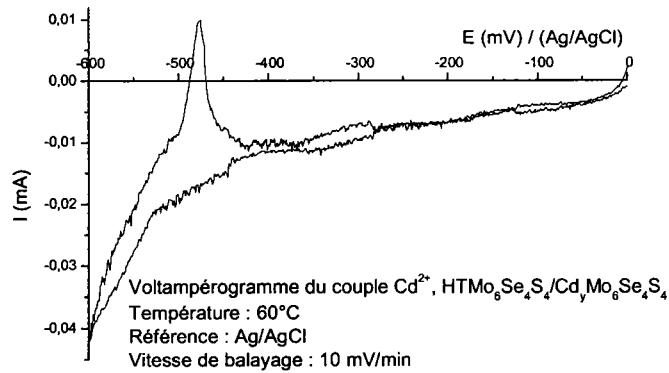
Les courbes  $E = f(I)$  caractérisant le comportement électrochimique des phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (cf. Figure III.2.7) présentent deux signaux électrochimiques en intercalation et en désintercalation (gammes de potentiel : de -200 mV à -350 mV et de -400 à -520 mV). Les signaux sont situés à des potentiels légèrement supérieurs à ceux rencontrés dans les phases  $\alpha$ , ceci n'étant pas valable pour la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ; le second stade présente un potentiel semblable à celui des phases  $\beta$ .

Pour les phases HT, les signaux sont similaires à ceux des phases  $\beta$ , c'est-à-dire mal définis. Pourtant, leur définition paraît s'améliorer lorsque la phase s'enrichit en Sélénium. De plus, pour des taux de Sélénium inférieurs à six, ils sont de faible intensité et ce en particulier pour le premier signal.

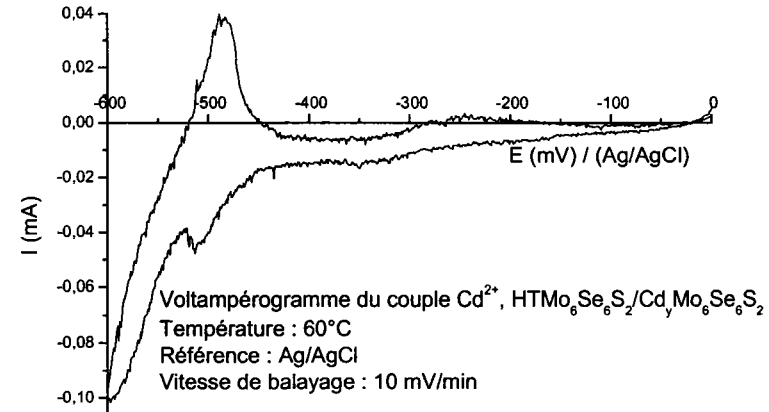
Le voltammogramme de la phase  $\text{HTMo}_6\text{Se}_8$  (cf. Figure III.2.7d) présente la même allure que celui de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$  (cf. Figure III.2.1g) avec une bonne définition des signaux d'intercalation et de désintercalation. Les mêmes constats avaient été établis lors de l'intercalation de Zinc dans ces phases et confortent l'absence de Molybdène dans ses canaux.

Comme pour les phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ , les voltampérogrammes montrent que le cation  $\text{Cd}^{2+}$  de taille conséquente diffuse modérément dans les phases HT. Par conséquent, les taux de cations insérés dans les phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  devraient être identiques à ceux introduits dans les phases  $\beta$  et donc plus faibles que ceux intercalés dans les phases  $\alpha$ . La stœchiométrie en Cadmium insérée dans la phase  $\text{HTMo}_6\text{Se}_8$  devrait être comparable à celle obtenue dans la phase  $\alpha$  puisque les signaux électrochimiques sont analogues.

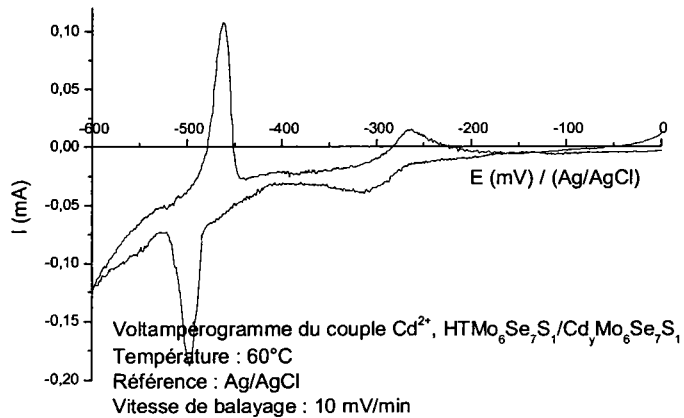




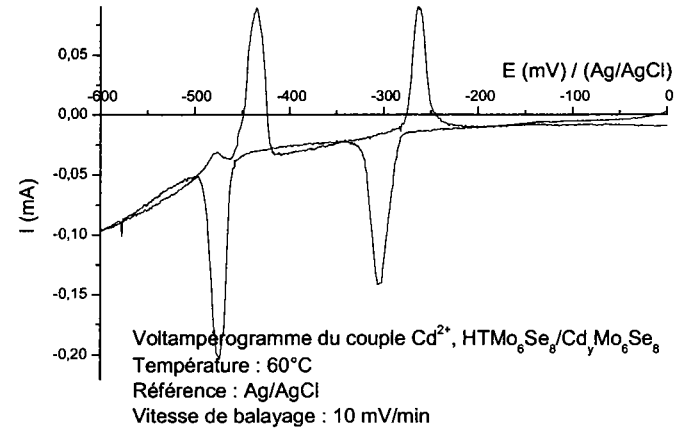
a.



b.



c.



d.

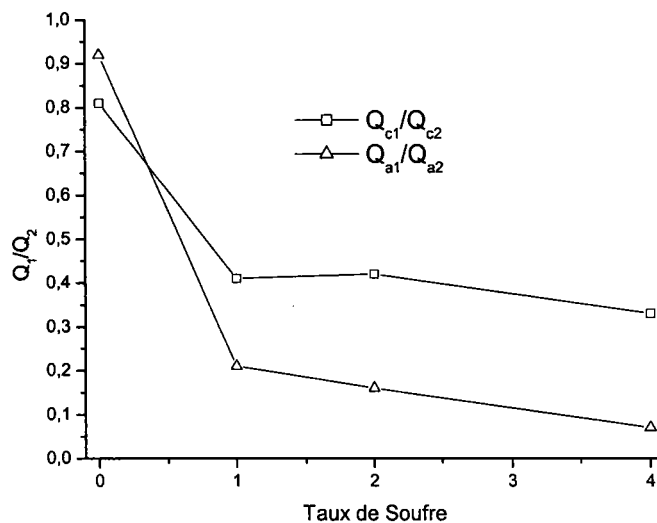
**Figure III.2.7 :** Voltampérogrammes des systèmes  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

- a.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{HTMo}_6\text{Se}_4\text{S}_4/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$
- b.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{HTMo}_6\text{Se}_6\text{S}_2/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$
- c.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{HTMo}_6\text{Se}_7\text{S}_1/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$
- d.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{HTMo}_6\text{Se}_8/\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_8$

### III.2 - LES TAUX DE CADMIUM INSÉRÉS

Pour les phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  comme pour les phases  $\beta$ , la mauvaise définition des signaux électrochimiques conduit à des erreurs dans la détermination des nombres de Coulombs engagés dans chacune des réactions.

Les rapports  $Q_1/Q_2$  en fonction du taux de Soufre dans les phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  ont été toutefois calculés (cf. Figure III.2.8).



**Figure III.2.8 :** Représentation graphique des rapports des nombres de Coulombs  $Q_1/Q_2$  engagés lors de l'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans les phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

Le premier stade d'intercalation de Cadmium dans la phase  $\text{HTMo}_6\text{Se}_8$  présente un nombre de Coulombs légèrement plus faible que celui du second ce qui signifie que les taux de cations insérés lors de chaque stade sont inférieurs.

Pour les autres phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ , les nombres de Coulombs engagés lors du premier stade d'intercalation sont plus faibles que ceux mis en jeu lors du second stade. Quel que soit le taux de Soufre, les rapports  $Q_1/Q_2$  sont de l'ordre de 0.3. Le premier stade électrochimique permet l'intercalation d'environ trois fois moins de cations que le second stade.

Les taux de cations  $\text{Cd}^{2+}$  insérés pour chaque stade électrochimique (cf. Tableau



III.2.7) montrent que :

- Nous constatons que, excepté pour la phase  $\text{HTMo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$ , il existe un bon accord entre les rapports des taux de cations insérés et ceux des quantités de Coulombs engagés lors de chaque stade d'intercalation.
- Les taux maxima de cations insérés sont semblables à ceux des phases  $\alpha$ .

Remarque :

La stœchiométrie en Cadmium après le premier stade d'intercalation dans la phase  $\text{HTMo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  n'a pas été analysée.

Echantillon mis en électrode	Taux de $\text{Cd}^{2+}$ mesuré au 1 <sup>er</sup> stade d'intercalation ( $y_1$ )	Taux de $\text{Cd}^{2+}$ mesuré au 2 <sup>nd</sup> stade d'intercalation ( $y_2$ )	$\frac{y_1}{y_2 - y_1}$
$\text{HTMo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	—	1.16	—
$\text{HTMo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	0.77	1.10	2.3
$\text{HTMo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$	0.31	1.55	0.25
$\text{HTMo}_6\text{Se}_8$	0.89	1.91	0.88

**Tableau III.2.7** : Taux de Cadmium mesurés à la microsonde électronique dans les phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  après chaque stade d'intercalation électrochimique.

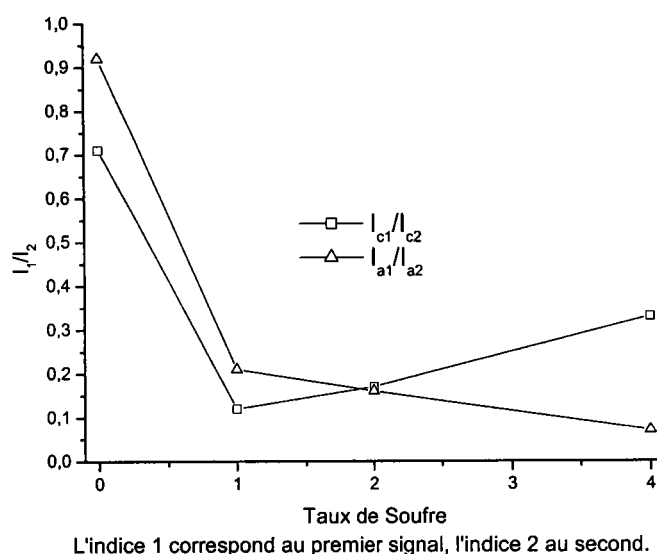
### III.3 - LES INTENSITES DES PICS D'INTERCALATION

L'évolution des intensités des signaux d'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans les phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  en fonction du taux de Soufre est représentée par la Figure III.2.9.

L'évolution des rapports des intensités présente la même allure de courbe que celle des rapports des quantités de Coulombs :

- Pour un taux de Sélénium maximal, l'intensité du premier signal est légèrement plus faible que le second.
- Pour les autres phases, l'intensité du premier signal est nettement plus faible que

celle du second. Le rapport ne varie pas avec le taux de Soufre dans la phase.



**Figure III.2.9 :** Représentation graphique des rapports des intensités  $I_1/I_2$  des signaux électrochimiques obtenus lors de l'intercalation de  $Cd^{2+}$  dans les phases  $HTMo_6Se_{8-x}S_x$ .

### III.4 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION

Les potentiels  $E^0$  ( $Cd^{2+}$ ,  $HTMo_6Se_{8-x}S_x/Cd_yMo_6Se_{8-x}S_x$ ) ainsi que les enthalpies libres des réactions figurent dans le Tableau III.2.8.

Nous pouvons remarquer que les potentiels des signaux d'intercalation sont plus faibles que ceux déterminés dans les phases  $\alpha$  (cf. Figure III.2.10). Le potentiel du second signal est comparable à celui des phases  $\beta$ . Les évolutions des potentiels sont différentes de celles rencontrées précédemment.

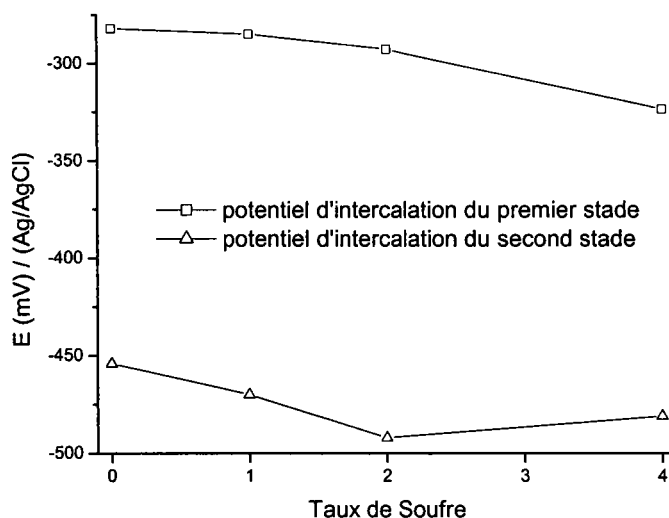
- Les potentiels d'intercalation du premier stade électrochimique diminuent avec le taux de Sélénium. Les potentiels des seconds signaux d'intercalation montrent la même tendance que celle observée dans les phases  $\alpha$ .
- Les potentiels des deux signaux sont légèrement plus bas sur l'échelle des potentiels que ceux des phases  $\alpha$ . Le deuxième stade d'intercalation est situé au même potentiel que celui

Echantillon placé en électrode	Potentiel 1 <sup>er</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)	Taux de Cd <sup>2+</sup> mesuré	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Réaction d'insertion	Potentiel 2 <sup>nd</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)	Taux de Cd <sup>2+</sup> mesuré	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Réaction d'insertion
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	-324	—	—	—	-481	1,16	-28.9	Réaction totale : HTMo <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> S <sub>4</sub> + 1.16Cd <sup>0</sup> → Cd <sub>1.16</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	-293	0.77	-47.1	HTMo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub> + 0.77Cd <sup>0</sup> → Cd <sub>0.77</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub>	-492	0,33	-7.5	Cd <sub>0.77</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>6</sub> S <sub>2</sub> + 0.33Cd <sup>0</sup> → Cd <sub>1.10</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub>	-285	0.31	-19.4	HTMo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub> + 0.31Cd <sup>0</sup> → Cd <sub>0.31</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub>	-470	1,24	-33.5	Cd <sub>0.31</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub> + 1.24Cd <sup>0</sup> → Cd <sub>1.55</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub>
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	-282	0.89	-56.3	HTMo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> + 0.89Cd <sup>0</sup> → Cd <sub>0.89</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	-454	1,02	-30.7	Cd <sub>0.89</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> + 1.02Cd <sup>0</sup> → Cd <sub>1.91</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>

**Tableau III.2.8** : Potentiels et enthalpies libres des réactions des systèmes Cd<sup>2+</sup>, HTMo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> / Cd<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub>.

observé dans les phases  $\beta$ . La présence du Molybdène dans la cavité 2 des phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  entraîne une difficulté des cations  $\text{Cd}^{2+}$  à s'insérer dans les réseaux hôtes.

- Comme aucune différence n'est constatée entre les potentiels des signaux d'intercalation du Cadmium dans les phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_8$ , nous confirmons l'absence de Molybdène dans cette structure.



**Figure III.2.10 :** Evolution des potentiels des signaux d'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans les phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

### III.5 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE CADMIUM INSÉRÉ

Les paramètres de maille des phases  $\text{Cd}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues de composés de type HT et intercalées au premier et second stade électrochimique sont regroupés dans le Tableau III.2.9. Les indexations des clichés obtenus lors des intercalations partielles et totales figurent respectivement en Annexe 3 et 4.

- L'intercalation dans les réseaux hôtes se traduit effectivement par l'augmentation des volumes de maille.
- Nous pouvons remarquer une bonne corrélation entre les taux de Cadmium estimés à partir du cliché de diffraction et ceux mesurés à la microsonde électronique.
- Les phases  $\text{Cd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$  et  $\text{Cd}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  issues ont déjà été synthétisées par voie

R.H.	Paramètres avant insertion			Potentiel appliqué en mV/ (Ag/AgCl)	Paramètres après 1 <sup>er</sup> stade d'intercalation électrochimique			Obs. issues des RX	Taux moyen de Cd mesuré	Paramètres après 2 <sup>nd</sup> stade d'intercalation électrochimique Potentiel appliqué : -610 mV/(Ag/AgCl)			Obs. issues des RX	Taux moyen de Cd mesuré
	a <sub>H</sub> (Å)	c <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )		a <sub>H</sub> (Å)	c <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )			a <sub>H</sub> (Å)	c <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )		
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	9.526	10.668	838	-350	9.600	10.538	841	≅ 0	—	9.771	10.777	891	≅ 1.13	1.16
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	9.57	10.869	862	-350	9.752	10.705	882	≥ 0.74	0.77	9.813	10.915	910	≤ 1.12	1.10
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub>	9.582	10.993	874	-350	9.728	10.884	892	< 1.44	0.31	10.072	10.977	964	≥ 1.12	1.55
HTMo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	9.57	11.15	884	-400	9.745	11.069	910	< 1 [82][84]	0.89	10.237	10.979	996	≅ 2 [82]	1.91

**Tableau III.2.9** : Paramètres de maille des phases Cd<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> issues d'échantillons de type HT et synthétisées électrochimiquement.

électrochimique à partir du binaire  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$  : ainsi, nous avons été en mesure de comparer leurs paramètres cristallins avec ceux issus de nos synthèses et nous en avons déduit leur conformité.

## IV - COMPARAISON DES DIFFERENTES PHASES EN FONCTION DU TAUX DE SOUFRE

### IV.1 - COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

Nous pouvons constater que les phases  $\alpha$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  présentent un comportement électrochimique similaire : deux signaux pour les phases dont le taux de Soufre est inférieur à quatre et un seul signal pour les autres phases. Toutefois, les signaux électrochimiques obtenus lors de l'intercalation de Cadmium dans les phases HT ont une mauvaise définition, tout comme ceux rencontrés dans les phases  $\beta$  qui ne manifestent qu'un seul signal d'intercalation quel que soit le taux de Soufre contenu dans la phase. Pour un taux de Soufre donné, nous observons que les potentiels de premier et second signaux des phases  $\alpha$  sont plus faibles que ceux des phases  $\beta$  et HT qui sont semblables. Les intensités des signaux électrochimiques des phases  $\beta$  et HT sont plus faibles que celles des phases  $\alpha$ . Dans les phases HT, nous observons une amélioration de la définition des signaux accompagnée par une augmentation de leur intensité lorsque le taux de Sélénium augmente.

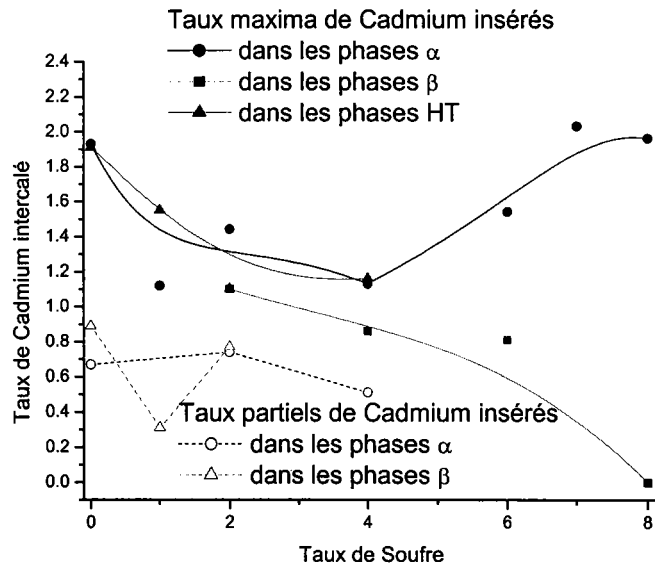
Nous pouvons relier l'allure des signaux électrochimiques obtenus lors de l'intercalation de Cadmium dans les phases  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  à la présence de Molybdène dans les canaux.

Cela entraîne une mobilité réduite des cations insérés ainsi qu'une diminution du nombre de sites d'accueil conduisant à des taux d'intercalation de Cadmium plus faibles que ceux obtenus dans les phases  $\alpha$ .



## IV.2 - STÉCHIOMETRIE

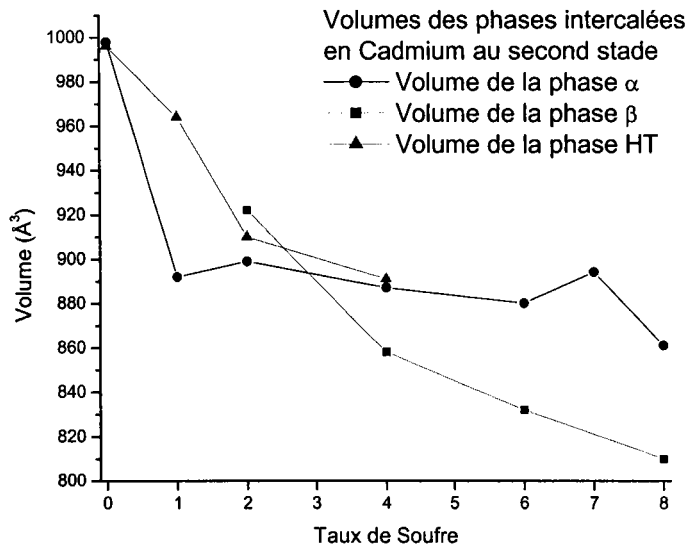
Nous avons représenté les évolutions des taux de Cadmium insérés lors du premier stade d'intercalation ainsi que ceux insérés lors du second stade d'intercalation en fonction du taux de Soufre dans chaque phase (cf. Figure III.2.11).



**Figure III.2.11 :** Taux de Cadmium inséré lors des deux stades électrochimiques dans les structures  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  en fonction du taux de Soufre.

- Le taux partiel de Cadmium inséré dans les phases  $\alpha$  et HT pour un taux de Soufre fixé est quasiment identique. Le premier signal électrochimique montre que les deux phases présentent les mêmes capacités d'accueil dans la cavité 1.
- Pour de faibles taux en Soufre, le taux de Cadmium maximum intercalé dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  sont comparable.
  - Pour les phases riches en Soufre, les phases  $\beta$  présentent des stœchiométries plus faibles (voire nulles dans le cas de la phase  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$ ) que celles mesurées dans les phases  $\alpha$ .
  - Pour les phases riches en Sélénium, toutes les structures présentent les mêmes taux d'intercalation : nous avons représenté l'évolution des volumes des différentes phases en fonction du taux de Soufre (cf. Figure III.2.12).

Nous confirmons que les volumes des mailles des différentes phases sont comparables pour des taux de Sélénium élevés. Ceci signifie que les capacités d'accueil de ces phases sont équivalentes malgré la présence de Molybdène dans les canaux des structures  $\beta$  et HT. Toutefois, il est à noter que les capacités d'accueil des phases  $\beta$  présentant un taux de Soufre inférieur à 4 sont plus faibles que celles des phases  $\alpha$  et HT.



**Figure III.2.12** : Volume des structures  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  intercalées en Cadmium au second stade électrochimique en fonction du taux de Soufre.

### IV.3 - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Pour un taux de Soufre fixé, nous avons constaté une bonne concordance entre les volumes de maille de chaque phase et les taux de cations intercalés. Les seuls cas litigieux sont ceux des phases  $\beta$  riches en Sélénium.

#### IV.3.1 - Intercalation partielle

Lors de l'intercalation partielle, les paramètres  $a_H$  et  $c_H$  (cf. Figure III.2.13) des phases  $\alpha$  subissent une plus grande variation que ceux des phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  : pour

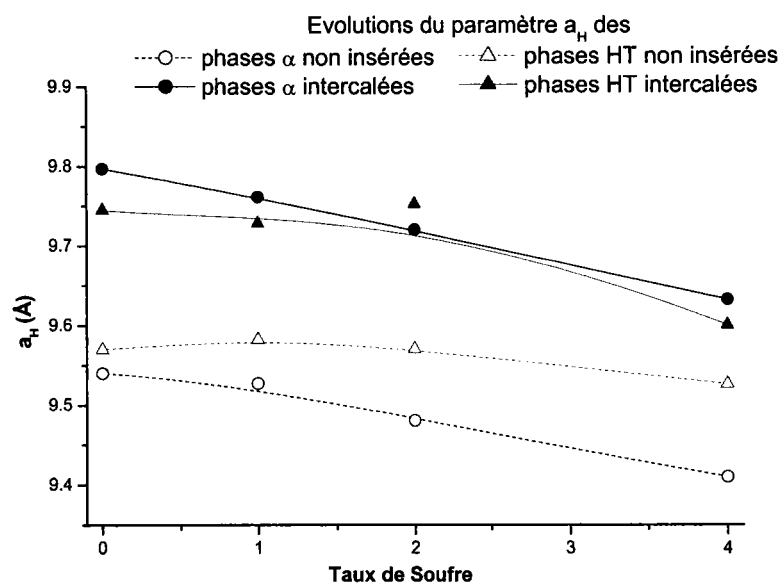
un taux de Soufre fixé, l'intercalation de  $\text{Cd}^{2+}$  dans la phase  $\alpha$  est plus conséquente que dans la phase HT. Le premier signal électrochimique conduit donc à une occupation de la cavité 1 plus importante pour les phases  $\alpha$  que pour les phases HT en contradiction, toutefois, avec les analyses à la microsonde électronique des différentes phases insérées en Cadmium.

#### IV.3.2 - Intercalation totale

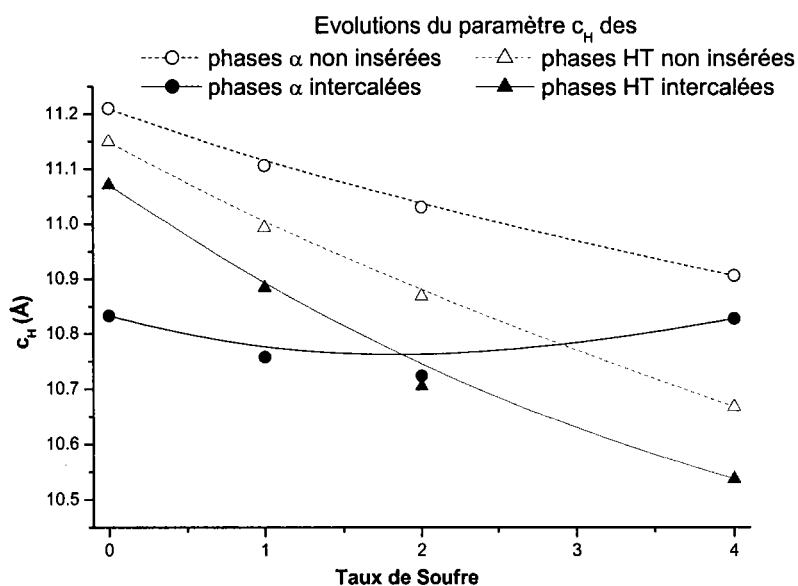
Les évolutions des paramètres  $c_H$  lors de l'intercalation maximale (cf. Figure III.2.14b) sont disparates et n'autorisent aucune conclusion.

Les paramètres  $a_H$  (cf. Figure III.2.14a) des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  suivent les mêmes variations lors de l'intercalation maximale de Cadmium. En se basant uniquement sur leur augmentation, les taux de cations intercalés dans les différentes phases sont identiques. D'après les stœchiométries en Cadmium mesurées, les quantités de cations introduites dans les différentes phases sont effectivement du même ordre de grandeur (à taux de Soufre fixé).

Ces évolutions de paramètre de maille montrent que, pour les phases riches en Sélénium, les capacités d'accueil du Cadmium dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  sont identiques ce qui ne paraissait pas le cas en consultant le comportement électrochimique. Pour les phases riches en Soufre, nous confirmons que les phases  $\beta$  sont moins réactives que les phases  $\alpha$ .



**a.**



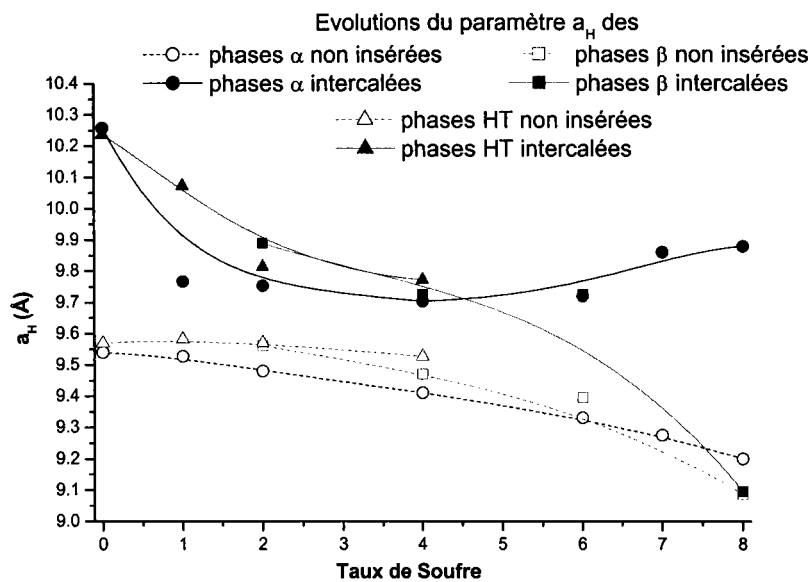
**b.**

**Figure III.2.13** : Evolution des paramètres de maille

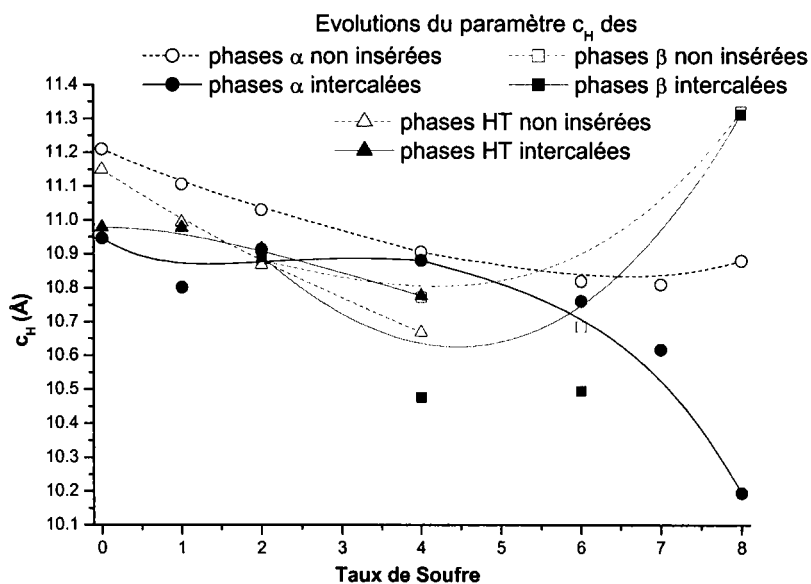
**a.** les paramètres  $a_H$

**b.** les paramètres  $c_H$

des phases  $\alpha$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  lors de l'intercalation partielle de  $\text{Cd}^{2+}$  en fonction du taux de Soufre dans le réseau hôte.



a.



b.

**Figure III.2.14** : Evolution des paramètres de maille

a. les paramètres  $a_H$

b. les paramètres  $c_H$

des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  lors de l'intercalation maximale de  $\text{Cd}^{2+}$  en fonction du taux de Soufre dans le réseau hôte.

# **III<sup>EME</sup> PARTIE**

## **SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE**

### **DE $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$**

Comme dans le cas des intercalations de Zinc et de Cadmium, les différentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  ont été traitées électrochimiquement sur une gamme de potentiel s'étendant de 100 à 475 mV/(Ag/AgCl). Les voltampérogrammes présentés ici ont été tracés lors du troisième cycle. Le potentiel limite de réduction a été choisi après avoir balayé la gamme de potentiel jusqu'à la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^0$  (116 mV/(Ag/AgCl), potentiel libre mesuré pour une électrode de  $\text{Cu}^0$  dans une solution molaire de sulfate de Cuivre à 60°C). Quant au potentiel limite d'oxydation, il est limité par l'oxydation du réseau hôte.

## **I - LA PHASE $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$**

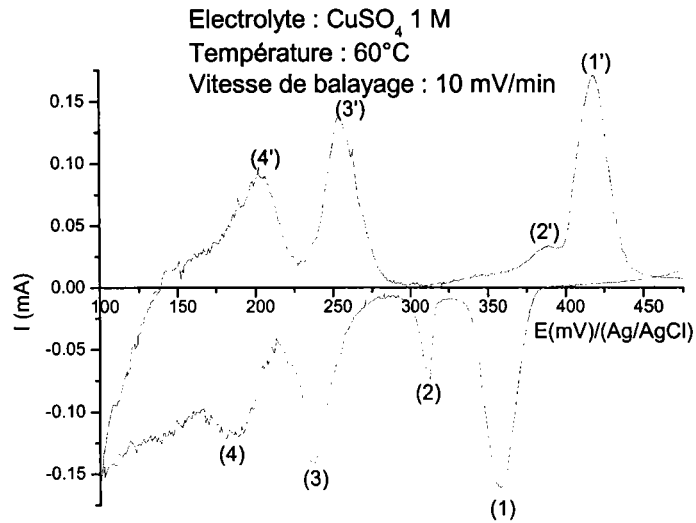
L'intercalation de Cuivre dans la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  par voie thermique ou électrochimique a suscité un grand nombre de travaux [11, 66].

Comme les films minces étudiés dans le Chapitre IV de ce mémoire proviennent de cibles de type  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ , nous avons étudié plus en détail les différents stades d'intercalation du Cuivre dans  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

### **I.1 - DESCRIPTION DU VOLTAMPEROGRAMME**

Le comportement électrochimique de la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  est représenté par la Figure III.3.1. Nous pouvons constater que l'intercalation électrochimique se passe en quatre étapes : le premier signal de réduction s'étend de 400 à 340 mV, le second de 340 à 280 mV, le troisième de 280 à 210 mV et le quatrième de 210 à 150 mV.

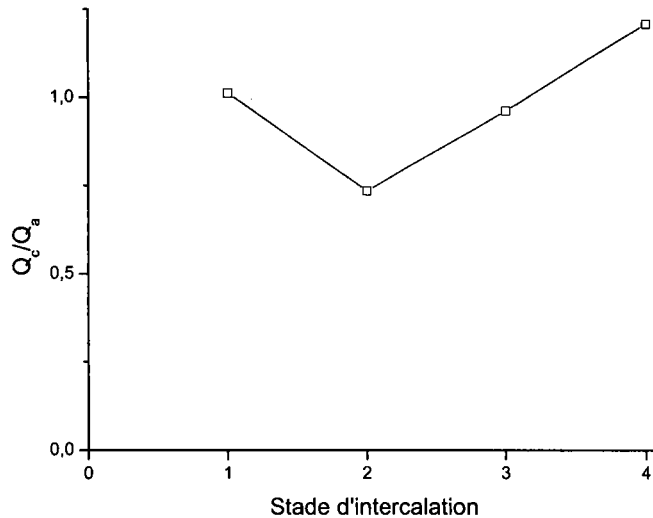
Les quatre stades d'intercalation ont été étudiés en effectuant des analyses des différents composés synthétisés après chaque stade d'intercalation.



**Figure III.3.1** : Voltampérogramme du couple  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Cu}_7\text{Mo}_6\text{S}_8$

## I.2 - LES TAUX DE CUIVRE INSERES

Nous avons évalué les rapports  $Q_c/Q_a$  afin de vérifier la réversibilité de chacune des réactions (cf. Figure III.3.2).



**Figure III.3.2** : Représentation graphique des rapports des nombres de Coulombs  $Q_c/Q_a$  engagés lors de l'intercalation de  $\text{Cu}^{2+}$  dans  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

Nous avons déterminé les nombres de Coulombs engagés pour chaque stade



d'intercalation afin de comparer les taux de cations pouvant être insérés par chacun d'entre eux (cf. Tableau III.3.1).

$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	$Q_4$
24.6	5.13	22.8	27.8

**Tableau III.3.1** : Nombres de Coulombs (en mC) engagés lors des réactions d'intercalation du Cuivre dans  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

Le second stade d'intercalation conduit au plus faible taux de cations insérés dans la matrice. Les autres stades mettent en jeu des nombres de Coulombs semblables ce qui signifie que les taux de cations insérés lors des premier, troisième et quatrième stades d'intercalation sont du même ordre de grandeur.

Les taux de cations déterminés à la microsonde électronique à l'issue de chaque stade d'intercalation (cf. Tableau III.3.2) sont conformes aux nombres de Coulombs engagés. En effet, ils sont comparables pour les premier, troisième et quatrième stades et inférieurs d'un facteur 5 pour le second stade.

Stade	1 <sup>er</sup> stade	2 <sup>ème</sup> stade	3 <sup>ème</sup> stade	4 <sup>ème</sup> stade
Potentiel imposé en mV/(Ag/AgCl)	325	285	215	165
Taux de cations insérés	1.27	0.21	1.10	0.90
Taux total de cations insérés	1.27	1.48	2.58	3.48

**Tableau III.3.2** : Taux de Cuivre insérés dans  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  lors de chaque stade d'intercalation.

Comme le Cuivre occupe la cavité 1 pour des taux inférieurs à 1.8 et au-delà, les deux cavités [11], les deux premiers stades d'intercalation correspondent à l'occupation de la cavité 1 [65].

### I.3 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION

Les potentiels  $E^0(\text{Cu}^{2+}, \alpha\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8)$  ainsi que les enthalpies des réactions accompagnées des équations des réactions figurent dans le Tableau III.3.3.

Echantillon placé en électrode	Potentiel en mV/(Ag/AgCl)	Taux y de $\text{Cu}^{2+}$	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Réaction d'insertion
1 <sup>er</sup> stade	388	1.27	-66.7	$\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8 + 1.27\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}_{1.27}\text{Mo}_6\text{S}_8$
2 <sup>ème</sup> stade	350	0.21	-11.0	$\text{Cu}_{1.27}\text{Mo}_6\text{S}_8 + 0.21\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}_{1.48}\text{Mo}_6\text{S}_8$
3 <sup>ème</sup> stade	248	1.1	-57.7	$\text{Cu}_{1.48}\text{Mo}_6\text{S}_8 + 1.1\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}_{2.58}\text{Mo}_6\text{S}_8$
4 <sup>ème</sup> stade	214	0.9	-47.2	$\text{Cu}_{2.58}\text{Mo}_6\text{S}_8 + 0.9\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}_{3.48}\text{Mo}_6\text{S}_8$

**Tableau III.3.3 :** Potentiels et enthalpies libres des réactions des systèmes  $\text{Cu}^{2+}, \alpha\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

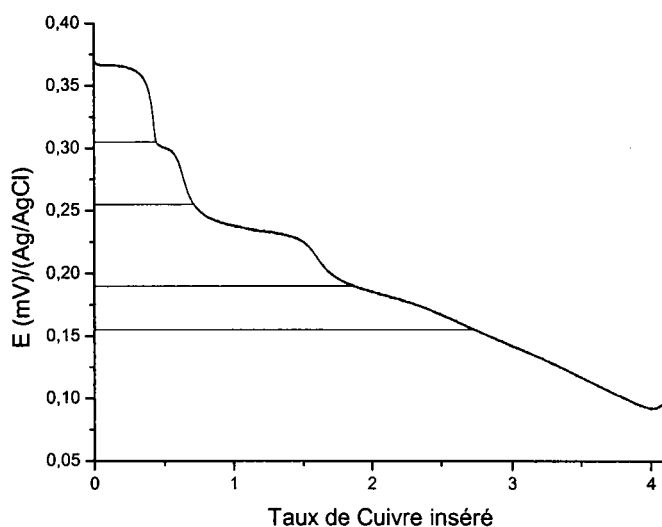
Comme Dudley et al. [65], nous constatons que la phase la plus stable est obtenue lors du premier stade d'intercalation possédant une enthalpie libre de réaction la plus importante. Si, lors des différents stade d'intercalation, les taux de Cuivre introduits dans la matrice étaient identiques, les enthalpies libres des réactions diminueraient avec le potentiel d'intercalation. Or, le second stade ne permettant l'intercalation que d'un faible taux de Cuivre, l'enthalpie libre de la réaction est alors très faible en valeur absolue, ce qui signifie que la réaction est plus difficile que les autres.

### I.4 - INSERTION GALVANOSTATIQUE

Etant donné la complexité du voltampérogramme de  $\text{Cu}^{2+}, \alpha\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ , nous avons effectué une insertion galvanostatique sur un échantillon pulvérulent à température ambiante et en avons déduit la courbe  $E = f(\text{temps})$ . Cette courbe apporte des renseignements complémentaires sur les domaines d'existence des phases et peut être obtenue dans les différents cas d'intercalation. Ce type d'exploration a été limité au cas de

l'insertion du cation  $\text{Cu}^{2+}$  dans  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

Le principe a consisté à imposer un courant de  $-100 \mu\text{A}$  jusqu'à l'intercalation totale du réseau hôte. Comme le taux maximum de cations pouvant être inséré dans la matrice est de 4, nous avons quantifié le nombre de Coulombs nécessaires à l'intercalation maximale. Nous en avons déduit une relation entre le temps et le taux de cations insérés dans la structure hôte. Ainsi, nous avons représenté la courbe de titration  $E = f(y)$  (cf. Figure III.3.3). Nous y avons reporté les potentiels à chaque stade d'intercalation à température ambiante.



**Figure III.3.3 :** Courbe de titration  $E = f(y)$  de  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

*Remarque :*

Sur une courbe de titration  $E = f(y)$ , les régions de potentiel constant correspondent à un domaine biphasique alors que les régions de potentiel variant continûment représentent le domaine d'existence d'une phase non stœchiométrique.

Nous avons indexé les clichés de diffraction de chaque composé  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  obtenu après chaque stade d'intercalation (cf. Annexe 5). Les paramètres de maille ont été comparés à ceux de la littérature (cf. Tableau III.3.4) ce qui nous a permis d'estimer le taux de Cuivre inséré dans la matrice.

R.H.	Potentiel appliqué en mV/ (Ag/AgCl)	Paramètres			Observations issues Des RX
		a <sub>H</sub> (Å)	C <sub>H</sub> (Å)	V <sub>H</sub> (Å <sup>3</sup> )	
αMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	—	9.20	10.88	797	réseau hôte vide
αMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	305	9.409	10.418	799	< 1 [11]
αMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	255	9.411	10.416	799	< 1 [11]
αMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	190	9.620	10.222	819	≅ 1.8 [11]
αMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	155	9.721	10.221	836	≤ 2.94 [11]

**Tableau III.3.4** : Paramètres de maille des phases Cu<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> issues de αMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et synthétisées électrochimiquement à température ambiante.

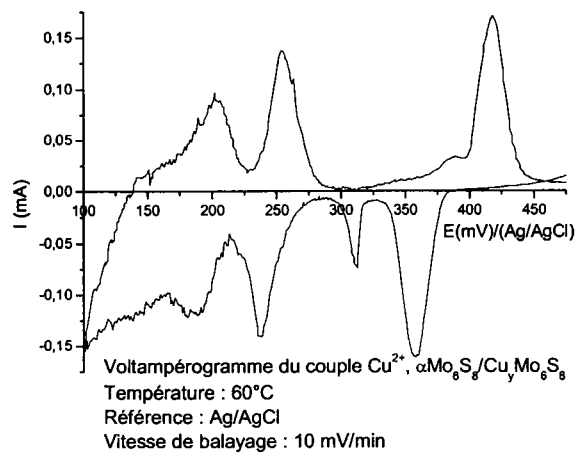
A partir de la courbe de titration, nous avons déterminé les taux de Cuivre insérés dans la matrice et nous avons comparé ces taux avec ceux estimés à partir des clichés de diffraction. Nous constatons une bonne corrélation entre ces deux valeurs.

## II - INSERTION ELECTROCHIMIQUE DE Cu DANS LES PHASES α

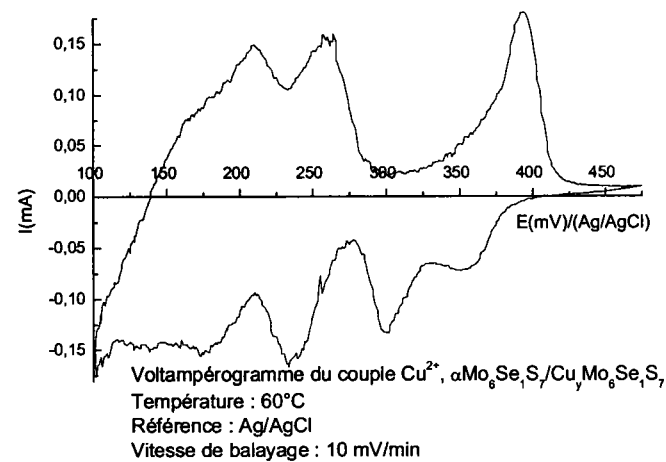
### II.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES

Les courbes  $E = f(I)$  caractérisant le comportement électrochimique des phases αMo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> sont regroupées dans la Figure III.3.4.

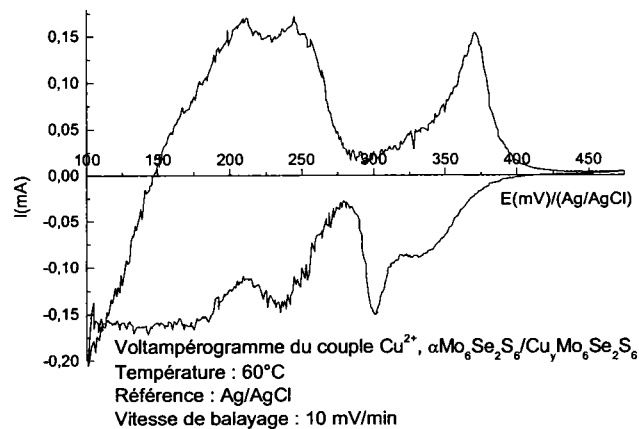
Nous distinguons le passage progressif de quatre signaux électrochimiques dans αMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (cf. Figure III.3.4a) à deux signaux dans αMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (cf. Figure III.3.4g). En effet, nous distinguons, dans la phase αMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, deux groupes de deux signaux qui tendent, lors de la substitution des atomes de Soufre par des atomes de Sélénium, à devenir deux signaux. Dans la phase αMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, les deux premiers signaux en réduction s'étendent de 400 à 275 mV et les deux derniers sur la gamme de potentiel allant de 250 à 125 mV. Quant à la phase αMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>, le premier signal de réduction se situe entre 275 et 190 mV et le second,



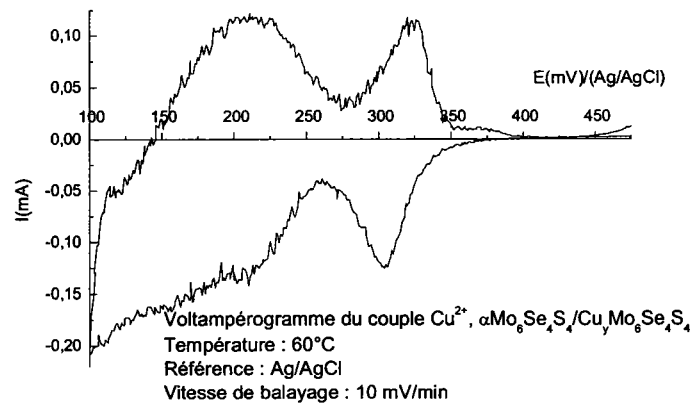
a.



b.



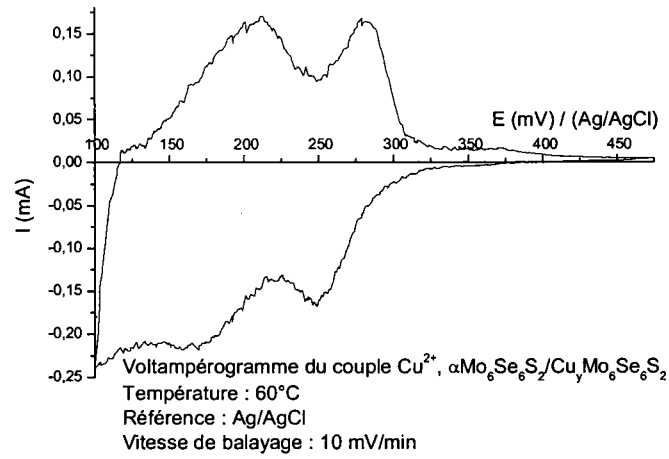
c.



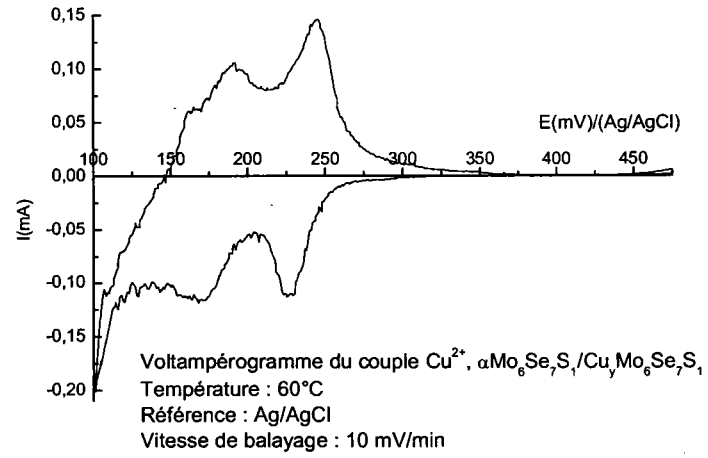
d.

**Figure III.3.4 :** Voltampérogrammes des systèmes  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

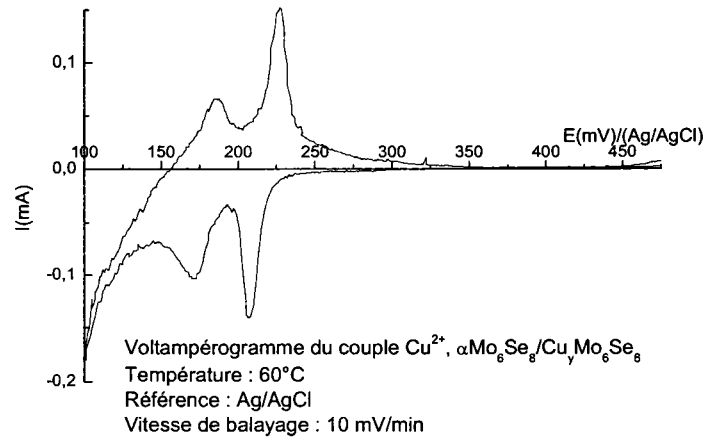
- a.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$
- b.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$
- c.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$
- d.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$



e.



f.



g.

**Figure III.3.4 :** Voltampérogrammes des systèmes  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

e.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$

f.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$

g.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_8$

entre 190 et 250 mV.

Les signaux présentent une bonne définition : la faible différence de potentiel entre les pics anodiques et cathodiques témoignent d'une grande réversibilité des signaux.

## II.2 - LES TAUX DE CUIVRE INSERES

Etant donné le nombre de signaux électrochimiques obtenus dans les différentes phases, nous n'avons pas déterminé des rapports de quantité d'électricité contrairement aux autres cations  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , mais nous avons plutôt reporté, à titre indicatif, les nombres de Coulombs engagés lors des différents stades d'intercalation dans les phases  $\alpha Mo_6 Se_{8-x} S_x$  (cf. Tableau III.3.5). Pour chaque composé, nous avons vérifié la réversibilité de chaque stade d'intercalation.

Echantillon initial	1 <sup>er</sup> stade	2 <sup>ème</sup> stade	3 <sup>ème</sup> stade	4 <sup>ème</sup> stade
$\alpha Mo_6 S_8$	24.6	5.13	22.8	27.8
$\alpha Mo_6 Se_1 S_7$	18.8	28.4	40.2	43.8
$\alpha Mo_6 Se_2 S_6$	22.8	22.1	39.6	49.2
$\alpha Mo_6 Se_4 S_4$	32.6		73.3	
$\alpha Mo_6 Se_6 S_2$	47.7		78.3	
$\alpha Mo_6 Se_7 S_1$	24.9		31.0	
$\alpha Mo_6 Se_8$	13.1		15.9	

**Tableau III.3.5** : Nombres de Coulombs (en mC) engagés lors de chaque stade d'intercalation de  $Cu^{2+}$  dans les phases  $\alpha Mo_6 Se_{8-x} S_x$ .

En analysant le Tableau III.3.5, nous pouvons remarquer :

– Pour x = 8

La phase  $\alpha Mo_6 S_8$  a été étudiée plus en détails dans le paragraphe précédent. Au stade maximum, nous avons pu doser, en moyenne, jusqu'à 3.62 Cu/motif et au maximum, 3.99 Cu/motif.

– Pour x = 7

Le premier stade ayant un nombre de Coulomb engagés la plus faible, conduit à l'intercalation plus petit taux de Cuivre dans la matrice. Les troisième et quatrième systèmes électrochimiques engagent des nombres de Coulombs analogues, c'est-à-dire des taux d'insertion semblables. Le second stade d'intercalation est intermédiaire. La stœchiométrie finale mesurée à la microsonde électronique équivaut à un taux de 2.65 Cu/motif.

– Pour  $x = 6$

Les deux premières réactions électrochimiques engagent les mêmes nombres de Coulombs, c'est-à-dire, les mêmes quantités de cations. Le quatrième stade permet l'insertion du plus grand taux de Cuivre dans le réseau hôte ; le troisième étant intermédiaire. Nous avons dosé 2.52 Cu/motif au stade maximum d'intercalation.

– Pour  $x = 4$

Le premier système électrochimique met en jeu environ la moitié du nombre de Coulombs du second système. Ceci signifie que le second stade d'intercalation permet d'insérer une quantité double de Cuivre par rapport au premier. L'analyse de stœchiométrie a conduit au stade maximum d'intercalation à 1.29 Cu/motif.

– Pour  $x = 2$

Le comportement électrochimique est analogue à la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  : le premier stade électrochimique ne permet l'intercalation que d'un tiers de la totalité des cations insérés dans le réseau hôte. La composition en Cuivre mesurée à la microsonde électronique conduit à 2.55 Cu/motif.

– Pour  $x = 1$

Globalement, le taux de Cuivre insérés lors du premier stade d'intercalation est légèrement plus faible que celui du second. Les mesures de stœchiométrie ont mis en évidence 2.12 Cu/motif.

– Pour  $x = 0$

Les nombres de Coulombs engagés lors de chaque stade sont semblables. Pour chaque système électrochimique, le taux de Cuivre inséré est identique. Le stade maximum mesuré est de 2.68 Cu/motif.

De manière globale, pour les composés présentant quatre signaux d'intercalation, les deux premiers systèmes électrochimiques permettent l'insertion d'environ un tiers du taux maximum de cations insérés dans la matrice.

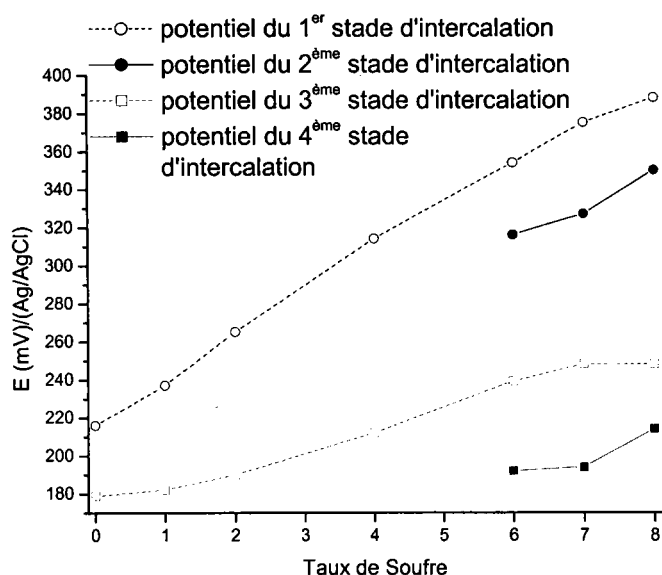


## II.3 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION

L'évolution des potentiels  $E^0$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ ) mesurés par rapport à l'électrode de référence (Ag/AgCl) à la température de 60°C (cf. Tableau III.3.6), représentée par la Figure III.3.5, montre clairement le déplacement des différents signaux vers les potentiels les plus bas. Nous confirmons que les deux groupes de deux signaux dans les phases riches en Soufre deviennent deux signaux dont les potentiels sont semblables à ceux des premier et troisième signaux des phases riches en Soufre. Comme les taux de Cuivre insérés dans chaque phase sont semblables (hormis les phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$ ), les enthalpies libres de réaction diminuent avec le taux de Soufre dans la phase ce qui signifie que les phases riches en Soufre sont plus stables thermodynamiquement que les phases riches en Sélénium.

Echantillon placé en électrode	Potentiel en mV/(Ag/AgCl) du				Taux y de $\text{Cu}^{2+}$ maximum	$\Delta G$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
	1 <sup>er</sup> signal	2 <sup>ème</sup> signal	3 <sup>ème</sup> signal	4 <sup>ème</sup> signal		
$\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$	388	350	248	214	3.62	-68.5
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$	375	327	248	194	2.65	-39.9
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$	354	316	239	192	2.52	-37.4
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	314		212		1.29	-23.9
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	265		190		2.55	-36.4
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$	237		182		2.12	-27.0
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$	216		179		2.68	-32.6

**Tableau III.3.6 :** Potentiels des réactions des systèmes  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  ainsi que les enthalpies libres des réactions d'intercalation maximale.



**Figure III.3.5 :** Evolution des potentiels des signaux d'intercalation de  $\text{Cu}^{2+}$  dans les phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

*Remarque :* Les enthalpies libres des réactions d'insertion du Cuivre métal dans les structures hôtes n'ont pas été calculées car les taux d'intercalation pour les stades intermédiaires n'ont pas été mesurés.

#### II.4 - CONTROLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE CUIVRE INSERE

Le Tableau III.3.7 regroupe les paramètres de maille des différentes phases  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues de composés de type  $\alpha$ . Les indexations des clichés obtenus lors des intercalations totales figurent en Annexe 6. D'un point de vue cristallographique, l'intercalation se manifeste par une augmentation du volume de la maille du composé ( $V_H$ ).

R.H.	Paramètres avant insertion			Paramètres après intercalation électrochimique à 100 mV/(Ag/AgCl)			Observations issues des RX	Taux moyen de Cu mesuré
	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )		
$\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$	9.20	10.88	797	9.737	10.222	839	2.94 [11]	3.62
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$	9.275	10.81	805	9.725	10.291	843	Insertion	2.65
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$	9.33	10.82	816	9.793	10.355	860	Insertion	2.52
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	9.41	10.906	836	9.717	10.467	856	< 2 [85]	1.29
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	9.48	11.03	859	9.941	10.598	907	2.6 [86]	2.55
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$	9.527	11.106	873	9.802	10.355	862	0	2.12
$\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$	9.54	11.21	884	10.020	10.734	933	> 2 [11]	2.68

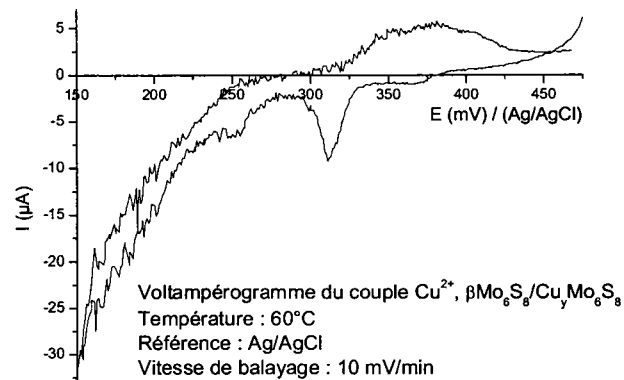
**Tableau III.3.7** : Paramètres de maille des phases  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues d'échantillons de type  $\alpha$  et synthétisées électrochimiquement.

Nous pouvons observer une bonne corrélation entre le taux de Cuivre mesuré à la microsonde électronique et celui estimé à partir du cliché de diffraction. Il apparaît une erreur lors de la détermination des paramètres de maille de la phase  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$  dont le volume est inférieur à celui du composé  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$  ce qui est en désaccord avec une éventuelle intercalation.

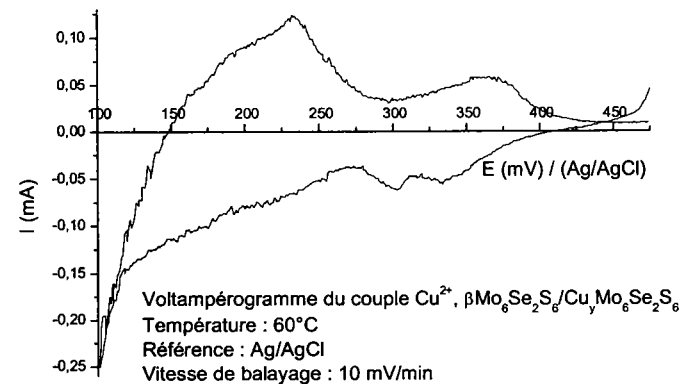
### III - INSERTION ELECTROCHIMIQUE DE Cu DANS LES PHASES $\beta$

#### III.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES

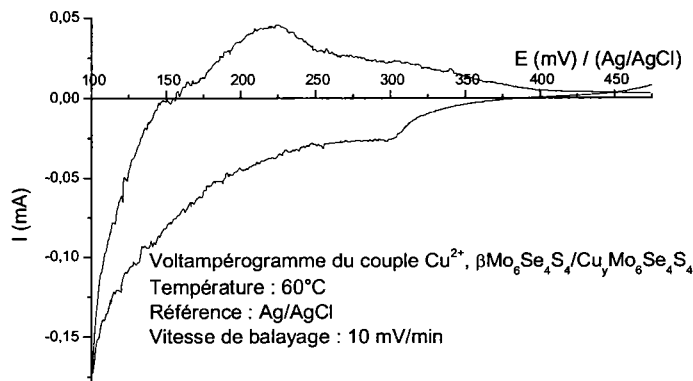
De manière globale, il apparaît que les signaux électrochimiques d'intercalation de  $\text{Cu}^{2+}$  dans les phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (cf. Figure III.3.6) sont de faible intensité voire négligeable pour la phase  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  (cf. Figure III.3.6a). En effet, le balayage en réduction a été limité à 150 mV/(Ag/AgCl) pour éviter le signal de réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^0$ . Il



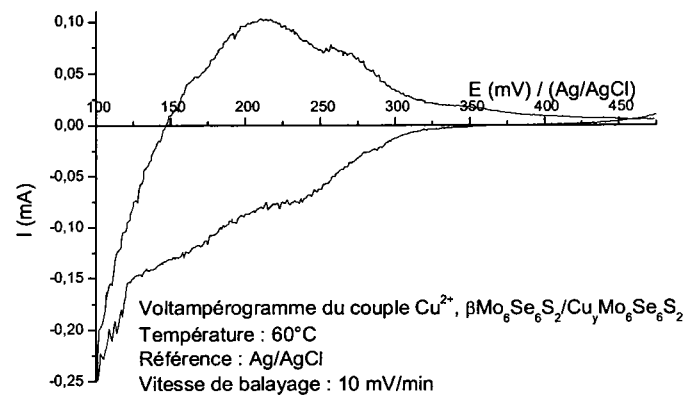
a.



b.



c.



d.

**Figure III.3.6 :** Voltampérogrammes des systèmes  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

a.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$

b.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$

c.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$

d.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$

semble donc que les taux de cations insérés dans ces phases sont plus faibles que ceux introduits dans les phases  $\alpha$ . De plus, les signaux sont mal définis et s'étalent sur l'échelle des potentiels ce qui témoigne d'une mobilité réduite des cations  $\text{Cu}^{2+}$  dans les phases  $\beta$ .

Le voltampérogramme de la phase  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  (cf. Figure III.3.6a) semble présenter trois signaux électrochimiques situés à des potentiels voisins de ceux déterminés dans la phase  $\alpha$  excepté pour le premier signal qui se déplace vers les potentiels inférieurs témoignant de la difficulté des cations  $\text{Cu}^{2+}$  à s'insérer dans la matrice. Globalement, les signaux de réduction s'étendent de 380 à 230 mV/(Ag/AgCl).

Les autres phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  présentent le même comportement électrochimique que les phases  $\alpha$  correspondantes, à savoir, quatre signaux pour les phases riches en Soufre (cas de  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$ ) et deux signaux pour des taux de Sélénium supérieurs à quatre. A taux de Soufre fixé, les signaux d'intercalation se situent à des potentiels voisins de ceux rencontrés dans les phases  $\alpha$ .

Comme lors de l'intercalation de Zinc et de Cadmium, nous constatons que la présence de Molybdène dans la cavité 2 limite l'intercalation alors que le Molybdène situé dans la cavité 1 (cas de  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$ ) empêche l'insertion de Cuivre, les signaux observés devant se limiter aux réactions de surface.

### III.2 - LES TAUX DE CUIVRE INSERES

Etant donné que l'intercalation électrochimique dans les phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  se manifeste par plusieurs signaux électrochimiques, nous présenterons, comme dans le cas des phases  $\alpha$ , les nombres de Coulombs engagés lors de chaque stade d'intercalation du Cuivre (cf. Tableau III.3.8). La comparaison directe de ces valeurs n'est pas possible vu le mode de confection des électrodes de travail.

#### Remarque :

Pour chaque stade d'intercalation et pour chaque composé, nous avons constaté la réversibilité des signaux ( $Q_c \cong Q_a$ ).

Echantillon initial	1 <sup>er</sup> stade	2 <sup>ème</sup> stade	3 <sup>ème</sup> stade	4 <sup>ème</sup> stade
$\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$	0.566	1.07	0.524	
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$	20.8	14.6	28.5	29.1
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	13.7		22.4	
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	26.2		43.5	

**Tableau III.3.8** : Nombres de Coulombs  $Q_c$  (en mC) engagés lors de l'intercalation de  $\text{Cu}^{2+}$  dans les phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

En analysant le Tableau III.3.8, nous pouvons remarquer :

– Pour  $x = 8$

Les nombres de Coulombs engagés sont extrêmement faibles. Les premier et troisième stades paraissent engager des nombres de Coulombs similaires ce qui signifie que les taux de Cuivre inséré sont semblables. Le second stade d'intercalation met en jeu un nombre de Coulombs identique à la somme des deux autres. Les analyses à la microsonde ont montré la présence de 0.28 Cu/motif, ce qui confirme la modeste aptitude de la phase  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  à l'intercalation.

– Pour  $x = 6$

Les « troisième et quatrième » systèmes électrochimiques engagent des nombres de Coulombs du même ordre de grandeur c'est-à-dire des quantités de Cuivre voisines. Le second stade est celui qui met en jeu le plus faible nombre de Coulombs correspondant environ à la moitié de celle du troisième stade. Le premier stade est un intermédiaire. Le taux total de Cuivre mesuré à la microsonde est de 1.68 Cu/motif.

– Pour  $x = 4$

Le premier signal conduit à l'intercalation d'un peu plus du tiers de cations pouvant être introduits dans la structure. Les mesures à la microsonde ont montré au final la présence de 1.66 Cu/motif.

– Pour  $x = 2$

L'intercalation maximale conduit à 1.52 Cu/motif dont un peu plus du tiers a été introduit lors du premier signal électrochimique.

Les taux maxima de cations insérés dans les phases  $\beta$  sont effectivement plus faibles que ceux introduits dans les phases  $\alpha$ , exception faite de la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$ . En fait, la

présence de Molybdène dans la cavité 2 ne perturbe pas l'occupation de la cavité 1 mais limite celle de la cavité 2. Pour  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$ , le déplacement du premier signal d'intercalation reflète la difficulté à insérer électrochimiquement des cations dans la cavité 1 dans laquelle se trouve un atome de Molybdène. Le faible taux de Cuivre inséré confirme bien cela.

### III.3 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION

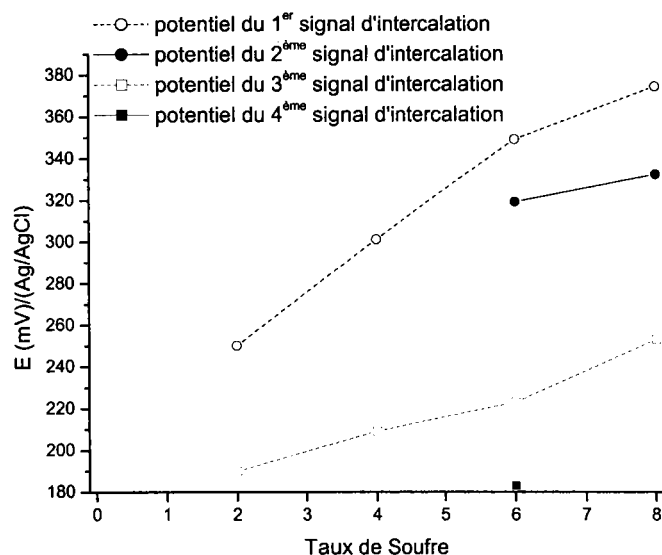
Les potentiels  $E^0$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ ) sont légèrement plus faibles que ceux mesurés dans les phases  $\alpha$  (cf. Tableau III.3.9).

Echantillon placé en électrode	Potentiel 1 <sup>er</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)	Potentiel 2 <sup>ème</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)	Potentiel 3 <sup>ème</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)	Potentiel 4 <sup>ème</sup> signal en mV/(Ag/AgCl)
$\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$	374	332	253	
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$	349	319	223	183
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	301		209	
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	250		190	

**Tableau III.3.9** : Potentiels des réactions des systèmes  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

Les évolutions des potentiels en fonction du taux de Soufre dans la phase et pour chaque stade sont représentées par la Figure III.3.7. Le déplacement des différents signaux vers les potentiels les plus hauts est nettement marqué quand le taux de Soufre augmente, tout comme dans le cas des phases  $\alpha$ .

Comme les taux de Cuivre insérés dans chaque phase sont semblables (hormis pour  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$ ), les enthalpies libres de réaction diminuent là aussi avec le taux de Soufre dans la phase ce qui signifie que les phases riches en Soufre sont plus stables thermodynamiquement que les phases riches en Sélénium.



**Figure III.3.7** : Evolution des potentiels des signaux d'intercalation de  $\text{Cu}^{2+}$  dans les phases  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

*Remarque* : Suite à l'absence des taux d'intercalation mesurés après chaque stade, les enthalpies libres des réactions n'ont pas pu être calculées.

### III.4 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE CUIVRE INSÉRÉ

Les paramètres de maille des phases  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues de composés de type  $\beta$ , le taux  $y$  de Cuivre étant mesuré à la microsonde électronique, figurent dans le Tableau III.3.10. Les indexations des clichés obtenus lors des intercalations totales figurent en Annexe 6.



R.H.	Paramètres avant insertion			Paramètres après intercalation électrochimique à 100 mV / (Ag/AgCl)			Obs. issues des RX	Taux moyen de Cu mesuré
	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )	$A_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )		
$\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$	9.086	11.32	809	9.085	11.293	807	$\cong 0$	0.28
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$	9.395	10.685	816	9.557	10.392	822	< 2.52	1.68
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	9.47	10.772	836	9.768	10.482	866	< 2 [85]	1.66
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	9.561	10.881	861	9.836	10.619	890	< 2.6 [14]	1.52

**Tableau III.3.10** : Paramètres de maille des phases  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues d'échantillons de type  $\beta$  et synthétisées électrochimiquement.

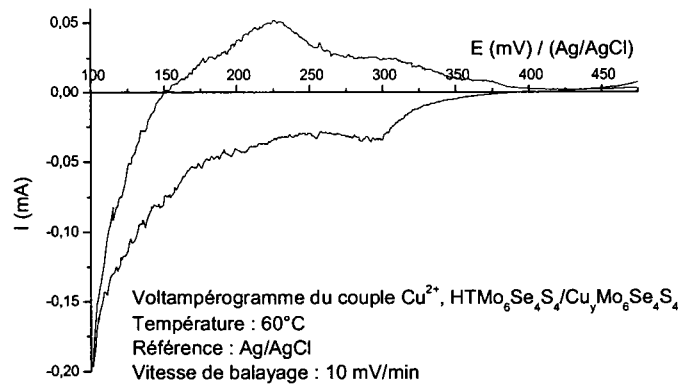
Nous remarquons une bonne corrélation entre les taux de cations mesurés à la microsonde et ceux estimés à partir des clichés de diffraction. La comparaison entre les paramètres de maille de la phase  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$  et ceux de la phase  $\alpha$  correspondante sont tout aussi concluants.

## IV - INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Cu DANS LES PHASES HT

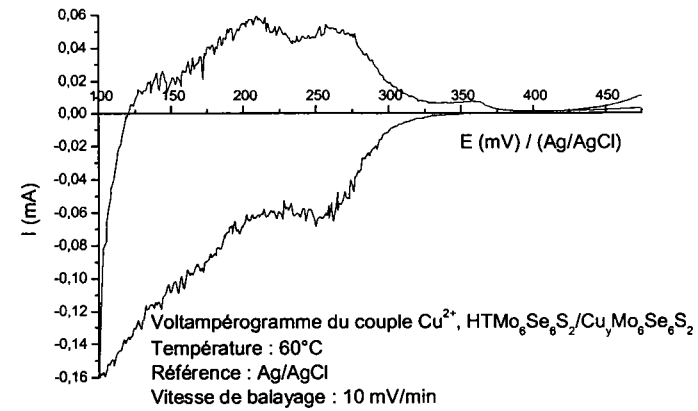
### IV.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES

Les courbes  $E = f(I)$  caractérisant le comportement électrochimique des phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  sont regroupées dans la Figure III.3.8. Elles présentent deux signaux électrochimiques en intercalation et deux en désintercalation.

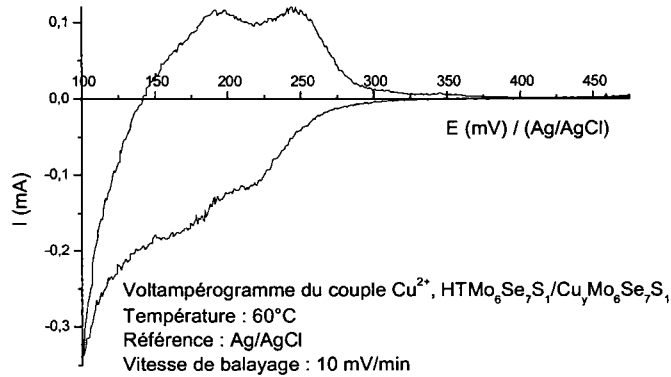
Les signaux électrochimiques d'intercalation de  $\text{Cu}^{2+}$  dans les phases HT sont de faible intensité sauf pour  $\text{HTMo}_6\text{Se}_8$ . Il semble donc que les taux de cations insérés dans ces phases sont plus faibles que ceux introduits dans les phases  $\alpha$ . De plus, les signaux mal définis s'étalent sur l'échelle des potentiels reflétant vraisemblablement une diminution du coefficient de diffusion des cations  $\text{Cu}^{2+}$  dans les réseaux HT, tout comme nous l'avions pu



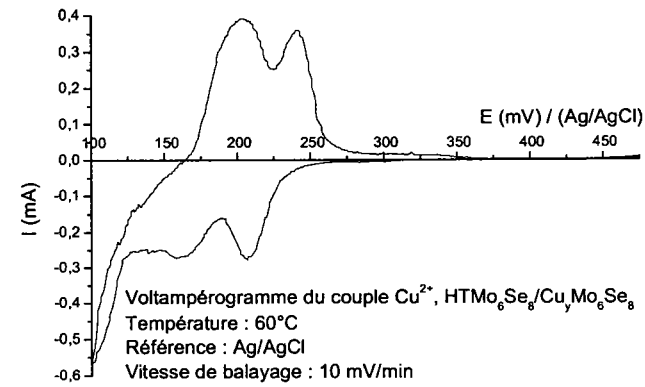
**a.**



**b.**



**c.**



**d.**

**Figure III.3.8 :** Voltampérogrammes des systèmes  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

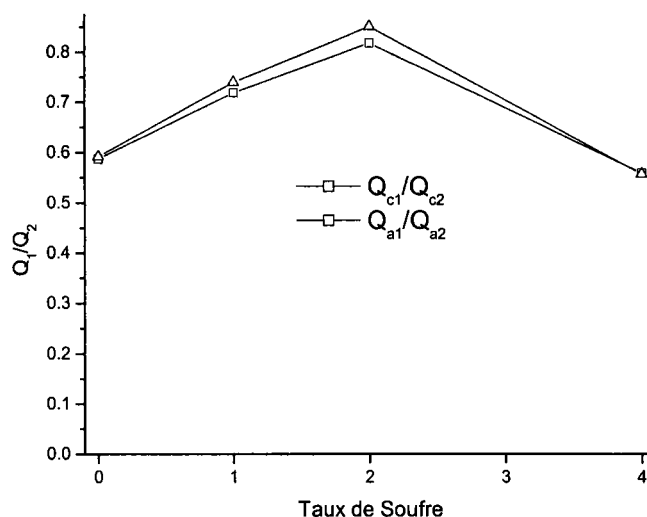
- a.**  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{HTMo}_6\text{Se}_4\text{S}_4/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$
- b.**  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{HTMo}_6\text{Se}_6\text{S}_2/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$
- c.**  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{HTMo}_6\text{Se}_7\text{S}_1/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$
- d.**  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{HTMo}_6\text{Se}_8/\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_8$

constater dans les phases  $\beta$ . Leur définition paraît pourtant s'améliorer lorsque la phase ne contient que du Sélénium. Ceci s'expliquerait par la présence de Molybdène dans les cavités 2 qui limite l'intercalation des cations dans les réseaux hôtes et par l'absence de Molybdène dans la phase  $\text{HTMo}_6\text{Se}_8$ .

A taux de Soufre fixé, les signaux d'intercalation des phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  se situent à des potentiels voisins de ceux rencontrés pour les phases  $\alpha$ .

## IV.2 - LES TAUX DE CUIVRE INSERES

Etant donné que l'intercalation électrochimique dans les phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  se manifeste par deux signaux électrochimiques, nous présenterons les rapports des nombres de Coulombs  $Q_1/Q_2$  engagés lors de chaque stade d'intercalation du Cuivre (cf. Figure III.3.9). Les différents signaux électrochimiques sont réversibles car les nombres de Coulombs cathodiques et anodiques sont comparables.



**Figure III.3.9 :** Représentation graphique des rapports des nombres de Coulombs  $Q_1/Q_2$  engagés lors de l'intercalation de  $\text{Cu}^{2+}$  dans les phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

Les stœchiométries en Cuivre dans les phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  au stade maximum (cf. Tableau III.3.11) sont plus faibles que celles mesurées dans les phases  $\alpha$  et sont comparables à celles analysées dans les phases  $\beta$ . Ceci confirme le fait que le Molybdène

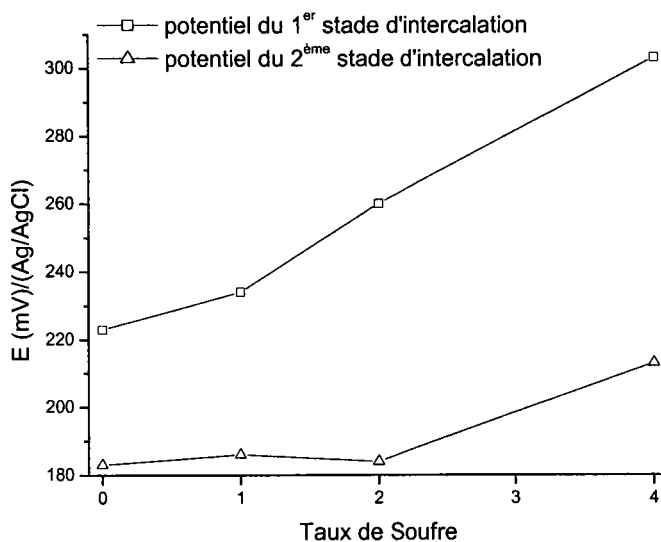
dans la cavité 2 limite l'intercalation du Cuivre dans les phases HT.

Echantillon étudié	HTMo <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	HTMo <sub>6</sub> Se <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	HTMo <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> S <sub>1</sub>	HTMo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>
Taux moyen de Cuivre mesuré	1.47	1.58	1.42	2.32

**Tableau III.3.11** : Taux de Cuivre mesurés à la microsonde électronique dans les phases HTMo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> lors de l'intercalation maximale.

### IV.3 - LES POTENTIELS D'INTERCALATION

Les potentiels  $E^0$  ( $\text{Cu}^{2+}$ , HTMo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub>/Cu<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub>) des réactions d'intercalation représentés Figure III.3.10 sont identiques à ceux déterminés dans les phases  $\alpha$ . La substitution des atomes de Soufre par les atomes de Sélénium provoque également une diminution des potentiels des signaux d'intercalation ce qui signifie que les réactions d'intercalation auront des enthalpies libres de réaction moins élevées dans les phases riches en Sélénium (les taux de Cuivre insérés étant équivalentes).



**Figure III.3.10** : Evolution des potentiels d'intercalation des signaux d'intercalation de  $\text{Cu}^{2+}$  dans les phases HTMo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub>.

*Remarque* : Suite à l'absence des taux d'intercalation mesurés après chaque stade, les enthalpies libres des réactions n'ont pas pu être calculées.

#### IV.4 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE CUIVRE INSÉRÉ

Les paramètres de maille des phases  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues de composés de type HT et intercalées au stade maximum sont regroupés dans le Tableau III.3.12. Les indexations des clichés obtenus figurent en Annexe 6.

R.H.	Paramètres avant insertion			Paramètres après intercalation électrochimique à 100 mV/(Ag/AgCl)			Obs. issues des RX	Taux moyen de Cu mesuré
	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )		
$\text{HTMo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	9.526	10.668	838	9.752	10.452	861	< 2 [85]	1.47
$\text{HTMo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	9.57	10.869	862	9.834	10.613	889	< 2.6 [23]	1.58
$\text{HTMo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$	9.582	10.993	874	9.885	10.702	906	Insertion	1.42
$\text{HTMo}_6\text{Se}_8$	9.57	11.15	884	10.026	10.733	934	> 2 [11]	2.32

**Tableau III.3.12** : Paramètres de maille des phases  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues d'échantillons de type HT et synthétisées électrochimiquement.

L'intercalation dans les réseaux hôtes se traduit par l'augmentation des volumes de maille. Ceci est dû à la hausse du paramètre  $a_H$  et la baisse du paramètre  $c_H$ .

Nous pouvons remarquer une bonne corrélation entre les taux de Cuivre mesurés à la microsonde électronique et ceux estimés à partir des clichés de diffraction issus de la littérature.

## V - COMPARAISON DES DIFFERENTES PHASES EN FONCTION DU TAUX DE SOUFRE

### V.1 - COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

Nous pouvons constater que les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  présentent un comportement électrochimique similaire : deux signaux pour les phases dont le taux de Soufre est inférieur à quatre et quatre signaux pour les autres phases. Toutefois, les signaux voltampérométriques obtenus lors de l'intercalation de Cuivre dans les phases  $\beta$  et HT ont une mauvaise définition traduisant la difficulté du Cuivre à s'insérer dans les matrices dans lesquelles se trouve 0.30 atome de Molybdène (c'est-à-dire pour  $x$  différent de 8). Il en ressort que les taux de Cuivre insérés dans les phases  $\beta$  et HT sont plus faibles que ceux introduits dans les structures de type  $\alpha$ . La phase  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  ne présente qu'une très faible aptitude à l'intercalation.

Les intensités des signaux électrochimiques des phases  $\beta$  et HT sont plus faibles que celles des phases  $\alpha$ . Dans les phases HT, nous observons une amélioration de la définition des signaux accompagnée par une augmentation de leur intensité lorsque le taux de Sélénium augmente.

L'étude électrochimique a montré qu'à taux de Soufre donné, les potentiels des différents signaux sont identiques indépendamment du type de synthèse.

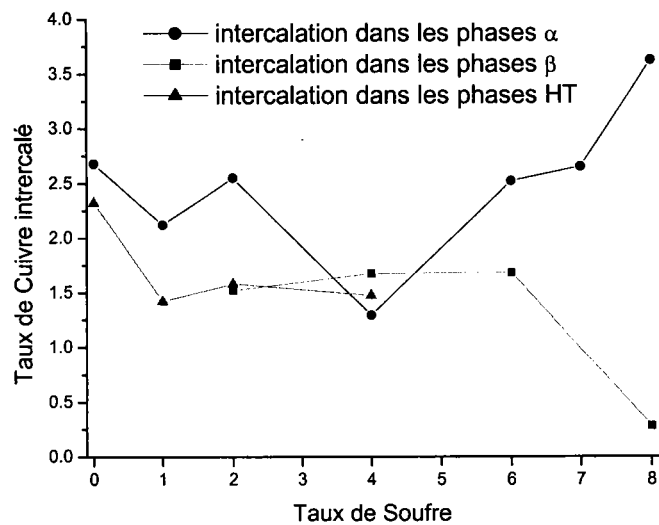
### V.2 - STØECHIOMETRIE

Nous avons représenté les évolutions des taux maxima de Cuivre insérés dans chaque phase en fonction du taux de Soufre (cf. Figure III.3.11).

Si nous excluons le cas de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  qui présente le même taux d'intercalation que les phases  $\beta$  et HT correspondantes, les analyses de stœchiométrie confirment que les phases  $\alpha$  ont les capacités d'accueil les plus élevées ; les phases  $\beta$  et HT sont aptes à accueillir les taux similaires de Cuivre dans leurs canaux.

Toutefois, la phase  $\text{HTMo}_6\text{Se}_8$  présente un taux d'intercalation plus élevé que la moyenne de ces congénères et avoisine celui de la phase  $\alpha$  correspondante. Ceci montrerait

une fois de plus l'absence de Molybdène dans ses canaux.



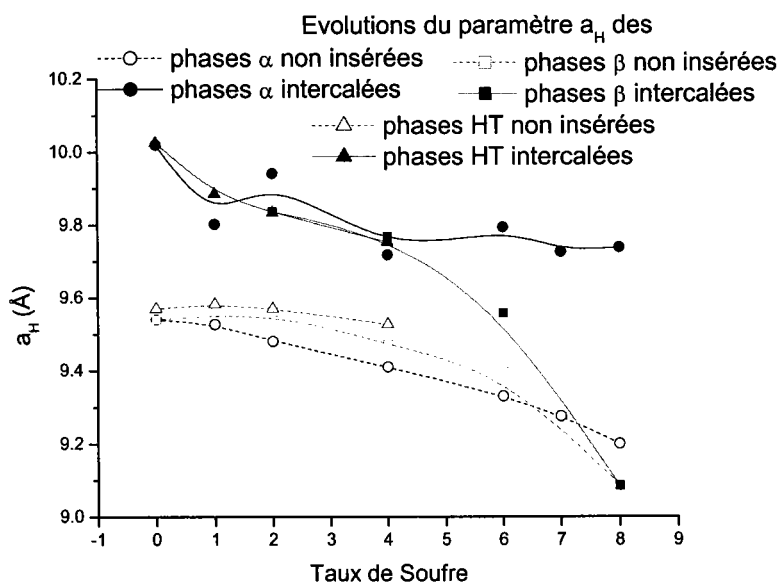
**Figure III.3.11** : Taux de Cuivre inséré dans les structures  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  en fonction du taux de Soufre

### V.3 - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

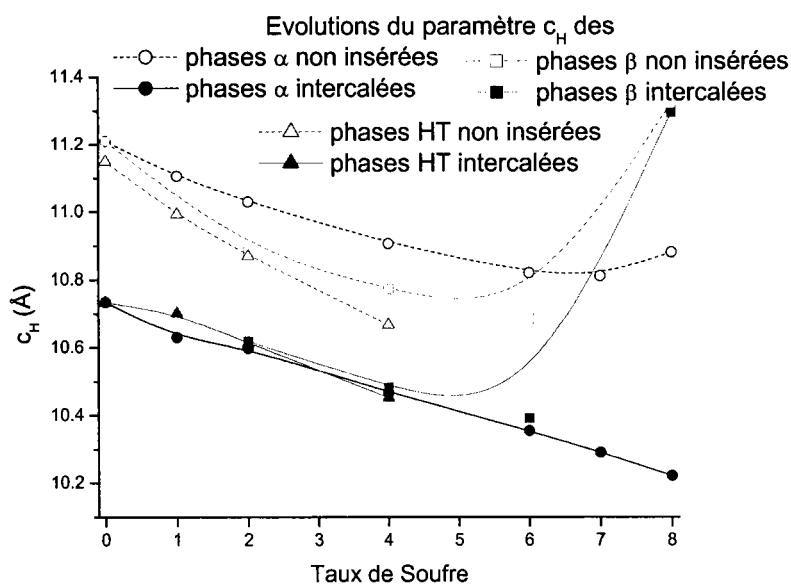
Afin de mieux visualiser les évolutions des paramètres de maille en fonction du taux de Soufre dans la phase, nous les avons représentés par la Figure III.3.12 lors de l'intercalation maximale.

Les plus grandes variations des paramètres  $a_H$  et  $c_H$  sont visualisées pour les phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ . Les phases  $\beta$  et HT suivent les mêmes variations de paramètres lors de l'intercalation maximale de Cuivre. En se basant sur les amplitudes des variations des paramètres, nous pouvons en déduire que les taux de cations insérés dans les phases  $\alpha$  sont supérieurs à ceux des phases  $\beta$  et HT, ce que nous avons pu confirmer par les analyses de stœchiométrie.

Ces évolutions de paramètre de maille confirment que les capacités d'accueil du Cuivre dans les phases  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  sont identiques, celles des phases  $\alpha$  étant manifestement supérieures.



a.



b.

**Figure III.3.12** : Evolution des paramètres de maille

a. les paramètres  $a_H$

b. les paramètres  $c_H$

des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  lors de l'intercalation maximale de  $\text{Cu}^{2+}$  en fonction du taux de Soufre dans le réseau hôte.



# **IV<sup>EME</sup> PARTIE**

## **SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE**

### **DE $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$**

Lors de l'intercalation électrochimique du Nickel dans les différentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ , l'électrode de référence utilisée était une électrode de Calomel saturé. Les études ont été réalisées sur une gamme de potentiel s'étendant de -150 à -550 mV/ECS. Les voltampérogrammes présentés ici ont été tracés lors du troisième cycle. Le potentiel limite de réduction a été choisi arbitrairement car le système électrochimique  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$  est lent : le potentiel libre mesuré pour une électrode de  $\text{Ni}^0$  dans une solution molaire de sulfate de Nickel à 60°C est de 35 mV/ECS.

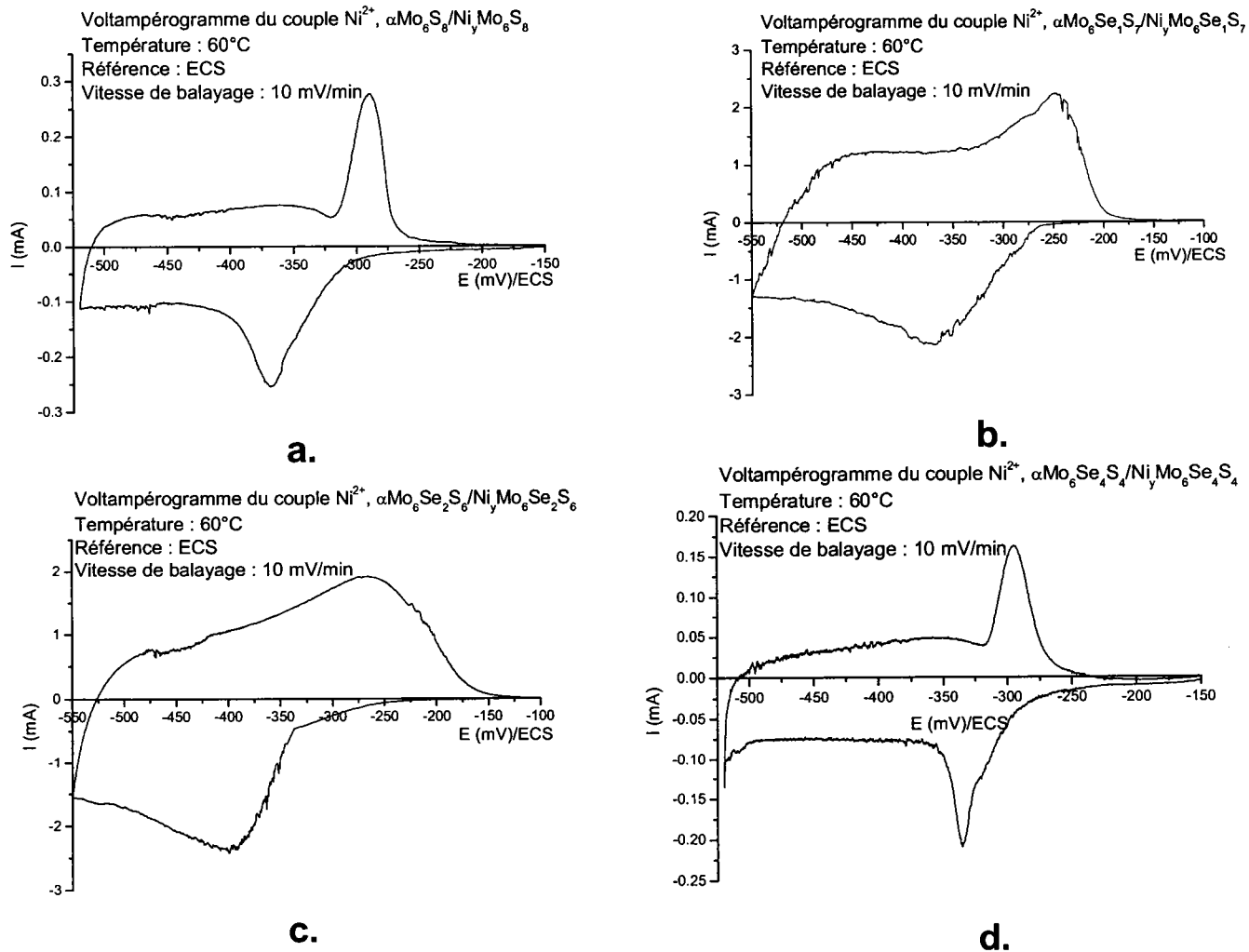
## I - INSERTION ELECTROCHIMIQUE DE Ni DANS LES PHASES $\alpha$

### I.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES

Les différents voltampérogrammes caractérisant le comportement électrochimique des phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (cf. Figure III.4.1) présentent un signal électrochimique plus ou moins bien défini suivi d'un palier. En effet, la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  (cf. Figure III.4.1a) présente un signal électrochimique en réduction vers -360 mV/ECS qui possède une bonne définition suivi d'un plateau ; de même, en oxydation, nous pouvons remarquer la présence d'un palier suivi d'un signal. La définition de ce signal se dégrade lors de la substitution des atomes de Soufre par le Sélénium dans le binaire jusqu'à, pour la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$  (cf. Figure III.4.1g), ne plus présenter de signal. En fait, le signal électrochimique d'intercalation rencontré dans la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  se déplace vers des potentiels plus bas pour se confondre avec le palier.

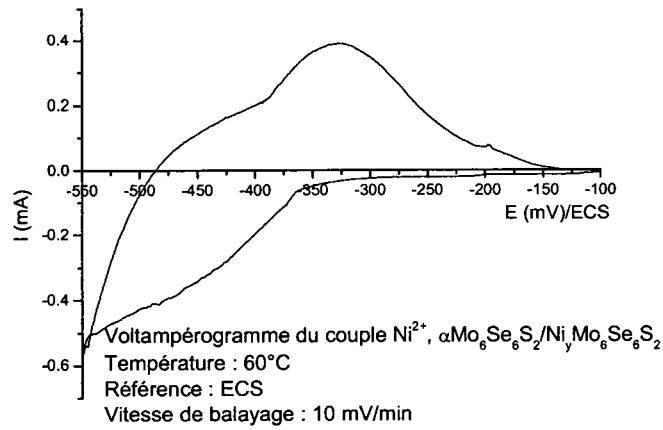
Seuls les voltammogrammes des phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  sont semblables.

Il semble que la mobilité des cations  $\text{Ni}^{2+}$  diminue avec un taux de Soufre décroissant dans les composés  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

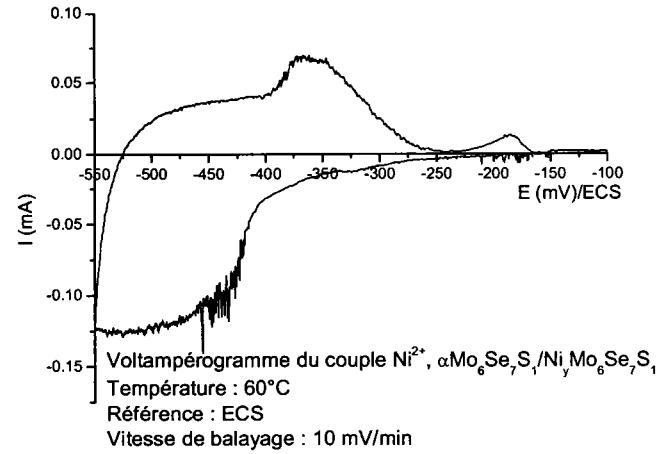


**Figure III.4.4 :** Voltampérogrammes des systèmes  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

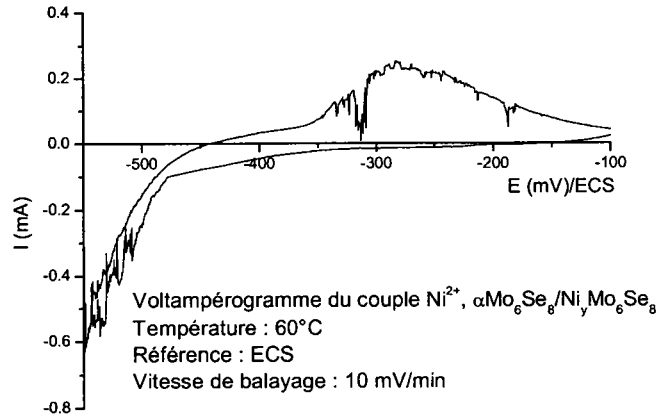
- a.**  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$
- b.**  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$
- c.**  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$
- d.**  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$



**e.**



**f.**



**g.**

**Figure III.4.4 :** Voltampérogrammes des systèmes  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

**e.**  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$

**f.**  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$

**g.**  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_8$

## I.2 - INTERPRETATION DES VOLTAMPEROGRAMMES

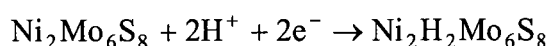
### I.2.1 - Cas de la phase $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$

L'intercalation de Nickel dans  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  par voie électrochimique a fait l'objet d'une étude de Schramm [62] qui a révélé la complexité du système électrochimique  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Ainsi, il a montré qu'en milieu protique ou aprotique, la phase  $\text{Ni}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  est initialement obtenue. La poursuite de l'insertion électrochimique en milieu aqueux conduit à un composé  $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  selon la réaction :



La formation de ce bronze hydrogéné a été confirmée par RMN et spectrométrie de masse et n'est pas observée en milieu aprotique.

D'après la courbe expérimentale (cf. Figure III.4.1a), le signal apparaissant vers -360 mV/ECS correspond à l'intercalation du Nickel alors que le plateau représente la formation d'un bronze selon la réaction décrite par Schramm :



Lors de l'intercalation maximale, nos mesures de stœchiométrie en Nickel s'élèvent à 2.07 Ni/motif.

### I.2.2 - Etude comparative des phases $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$

– Pour  $x = 6$  et  $x = 7$

Les voltampérogrammes (cf. Figures III.4.1b et c) montrent que les signaux sont étalés sur l'échelle des potentiels mais laissent tout de même apparaître des paliers aux potentiels les plus bas. La formation de bronze hydrogéné n'est pas à exclure. La position du signal d'intercalation se déplace vers les potentiels les plus bas (-370 mV/ECS pour  $x = 1$  et -395 mV/ECS pour  $x = 2$ ) ce qui témoigne d'une difficulté croissante des cations  $\text{Ni}^{2+}$  à s'insérer dans ces structures.

Les analyses des taux de cations insérés ont conduit aux valeurs suivantes : pour  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$ , 2.16 Ni/motif et pour  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$ , 1.10 Ni/motif.

– Pour  $x = 4$

Le voltampérogramme (cf. Figure III.4.1d) est semblable à celui de la phase  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  (cf. Figure III.4.1a). Là aussi, le palier situé après le signal d'intercalation du Nickel centré vers  $-335$  mV/ECS témoigne de l'intercalation d'hydrogène dans la structure. Le taux moyen de Nickel inséré mesuré à la microsonde électronique est de  $0.65$  Ni/motif.

– Pour  $x = 6$  et  $x = 7$

En réduction, aucune différence n'est constatée entre le signal d'intercalation de Nickel et le palier représentant l'intercalation de l'hydrogène alors que ce n'est pas le cas en oxydation (cf. Figures III.4.e et III.4.f). Les mesures de stoechiométrie ont montré la présence de  $0.48$  Ni/motif dans  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$  et  $0.66$  Ni/motif dans  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$ .

– Pour  $x = 0$

Le voltampérogramme (cf. Figure III.4.1g) est dissymétrique ce qui suppose que les réactions ne sont pas réversibles. Le taux de Nickel mesuré à la microsonde électronique est en moyenne de  $0.75$  Ni/motif.

### **I.3 - CONTROLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE NICKEL INSERE**

Le Tableau III.4.1 regroupe les paramètres de maille des différentes phases  $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues de composés de type  $\alpha$ . Les indexations des clichés obtenus lors des intercalations totales figurent en Annexe 7.

Nous constatons que les taux de Nickel mesurés à la microsonde électronique sont inférieurs à ceux estimés d'après les clichés de diffraction. Cette divergence peut trouver son explication dans la présence sur les différents voltampérogrammes du plateau manifestant l'intercalation d'Hydrogène dans les réseaux hôtes. En effet, les variations des paramètres de maille correspondent à la co-insertion de Nickel et d'Hydrogène.

De plus, nous constatons que le taux de Nickel inséré diminue avec le taux de Sélénium dans les réseaux hôtes. Ceci est certainement lié aux capacités d'accueil de ces structures dans lesquelles les cations  $\text{Ni}^{2+}$  n'occupent que la cavité 2 et expliquerait la mauvaise définition des signaux due à la difficulté des ions  $\text{Ni}^{2+}$  à insérer ces structures.

En fait, les paramètres de maille figurant dans le Tableau III.4.1 ne sont pas ceux des phases  $Ni_yMo_6Se_{8-x}S_x$  mais celles des phases  $Ni_yH_zMo_6Se_{8-x}S_x$ .

R.H.	Paramètres avant insertion			Paramètres après intercalation électrochimique à -550 mV/ECS			Observations issues des RX	Taux moyen de Ni mesuré
	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )		
$\alpha Mo_6S_8$	9.20	10.88	797	9.49	10.27	801	2 [11] $Ni_{2.07}H_{0.86}$ [81]	2.07
$\alpha Mo_6Se_1S_7$	9.275	10.81	805	9.53	10.3	811	> 1.2 [31]	2.16
$\alpha Mo_6Se_2S_6$	9.33	10.82	816	9.54	10.375	818	1.99 [31]	1.1
$\alpha Mo_6Se_4S_4$	9.41	10.906	836	9.58	10.531	838	1.85 [31]	0.65
$\alpha Mo_6Se_6S_2$	9.48	11.03	859	9.62	10.805	867	1.28 [31]	0.48
$\alpha Mo_6Se_7S_1$	9.527	11.106	873	9.629	11.160	896	1.2 [31]	0.66
$\alpha Mo_6Se_8$	9.54	11.21	884	9.57	11.171	886	0	0.75

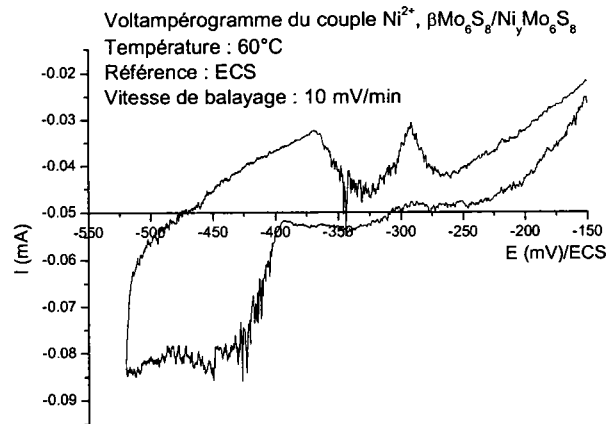
**Tableau III.4.1** : Paramètres de maille des phases  $Ni_yMo_6Se_{8-x}S_x$  issues d'échantillons de type  $\alpha$  et synthétisées électrochimiquement.

## II - INSERTION ELECTROCHIMIQUE DE Ni DANS LES PHASES $\beta$

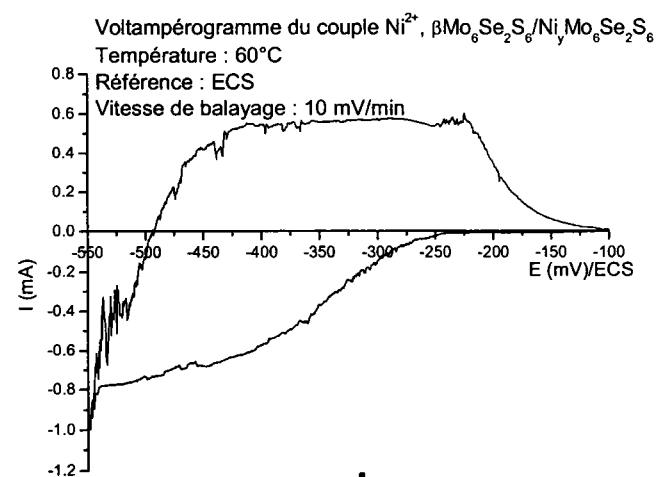
### II.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPEROGRAMMES

Le comportement électrochimique des phases  $\beta Mo_6Se_{8-x}S_x$  lors de l'intercalation de  $Ni^{2+}$  (cf. Figure III.4.2) est comparable à celui des phases  $\alpha$ . En effet, nous notons la présence de paliers se déplaçant vers les potentiels plus bas lors de la substitution des atomes de Soufre dans les structures. Toutefois, aucun pic d'intercalation n'est discernable ce qui signifie que la mobilité des cations  $Ni^{2+}$  est réduite dans ce type de phase.

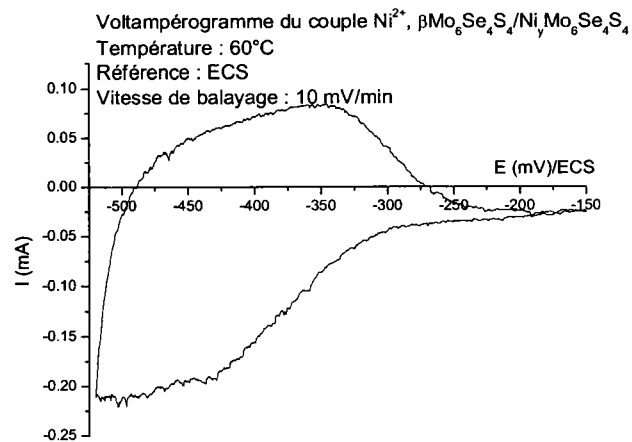
Les signaux électrochimiques rencontrés dans la phase  $\beta Mo_6S_8$  sont de très faible intensité témoignant l'absence de réactivité.



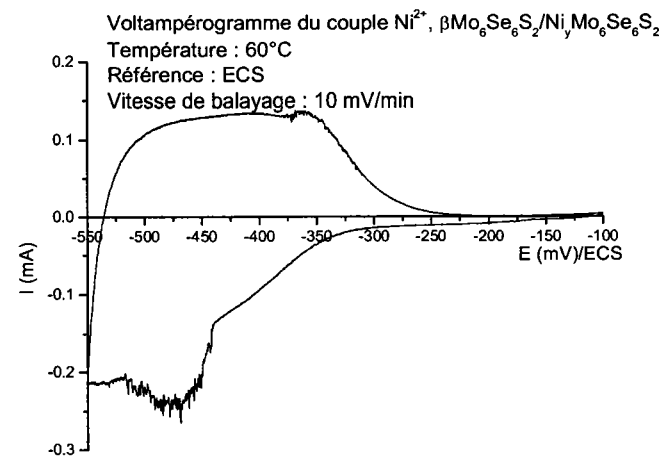
a.



b.



c.



d.

**Figure III.4.2 :** Voltampérogrammes des systèmes  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

- a.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$
- b.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$
- c.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$
- d.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$



## II.2 - ETUDE COMPARATIVE DES PHASES $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$

Le plateau présent sur les voltampérogrammes peut être attribué à la formation de bronze hydrogéné comme nous avons pu le constater dans les phases  $\alpha$ .

– Pour  $x = 8$

Le voltampérogramme (cf. Figure III.4.2a) présente des signaux de très faible intensité accompagné d'un bruit de fond important. L'intercalation électrochimique est mineure : les analyses à la microsonde ont montré la présence de 0.10 Ni/motif.

– Pour  $x = 6$

L'intercalation électrochimique (cf. Figure III.4.2b) se manifeste par un signal très étalé sur l'échelle des potentiels (plateau situé en réduction de -350 à -540 mV/ECS). Le taux de Nickel mesuré à la microsonde est de 1.54 Ni/motif.

– Pour  $x = 4$

Le signal électrochimique en intercalation (cf. Figure III.4.2c) est moins large que celui rencontré pour  $x = 6$  (de -417 à -520 mV/ECS). Les mesures à la microsonde ont montré la présence de 1.12 Ni/motif.

– Pour  $x = 2$

Le signal électrochimique en intercalation représenté par un plateau (cf. Figure III.4.2d) est déplacé vers les potentiels les plus bas (de -440 à -550 mV/ECS) comparé aux phases plus riches en Soufre. L'intercalation maximale conduit à 0.48 Ni/motif.

La présence de Molybdène dans la cavité 1 de la phase  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  empêche la co-insertion de Nickel et d'Hydrogène dans ce réseau hôte.

Le déplacement du signal d'intercalation vers les potentiels les plus bas lors de la substitution des atomes de Soufre manifeste la difficulté à insérer les cations dans les structures de type  $\beta$ . En effet, les atomes de Nickel ne s'insèrent que dans la cavité 2 pour les phases riches en Sélénium ( $x < 4$ ). Etant donné que cette cavité est partiellement occupée par du Molybdène, la co-insertion de Nickel et d'Hydrogène est d'autant plus difficile.

## II.3 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE NICKEL INSÉRÉ

Les paramètres de maille des phases intercalées en Nickel et issues de composés de type  $\beta$  figurent dans le Tableau III.4.2. Les indexations des clichés obtenus lors des intercalations totales figurent en Annexe 7.

Nous pouvons constater l'intercalation de cations dans les composés par les augmentations du volume de maille ( $V_H$ ) et des paramètres  $a_H$  accompagnées de la diminution du paramètre  $c_H$ .

R.H.	Paramètres avant insertion			Paramètres après intercalation électrochimique à -550 mV/ECS			Observations issues des RX	Taux moyen de Ni mesuré
	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )		
$\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$	9.086	11.32	809	9.08	11.31	808	0	0.1
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$	9.395	10.685	816	9.66	10.374	838	> 2.16	1.54
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	9.47	10.772	836	9.59	10.533	839	1.85 [31]	1.12
$\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	9.561	10.881	861	9.635	10.787	867	1.28 [31]	0.48

**Tableau III.4.2** : Paramètres de maille des phases  $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues d'échantillons de type  $\beta$  et synthétisées électrochimiquement.

Comme pour les phases  $\alpha$ , nous constatons une discordance entre les taux de cations mesurés à la microsonde et ceux estimés à partir des clichés de diffraction. La formation de bronze hydrogéné peut, là encore, interpréter cette surestimation des paramètres de maille ce qui signifierait que le Tableau III.4.2 correspond aux paramètres des mailles des phases  $\text{Ni}_y\text{H}_z\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

Les taux de Nickel insérés dans les phases sont plus élevés que ceux introduits dans les binaires de type  $\alpha$ . De plus, comme pour les phases  $\alpha$ , ils augmentent en même temps que le taux de Soufre dans les structures.

### III - INSERTION ÉLECTROCHIMIQUE DE Ni DANS LES PHASES HT

#### III.1 - DESCRIPTION DES VOLTAMPÉROGRAMMES

Les signaux électrochimiques d'intercalation de  $\text{Ni}^{2+}$  dans les phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (cf. Figure III.4.3) sont semblables à ceux des phases  $\beta$  et correspondent à des plateaux qui se déplacent vers les potentiels les plus bas lors de la substitution des atomes de Soufre. L'étalement de ces signaux témoigne de la difficulté qu'ont les cations  $\text{Ni}^{2+}$  à s'insérer dans les réseaux hôtes.

#### III.2 - ETUDE COMPARATIVE DES PHASES $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$

Comme dans le cas des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , le plateau en réduction peut être attribué à l'intercalation d'Hydrogène dans les matrices.

– Pour  $x = 4$

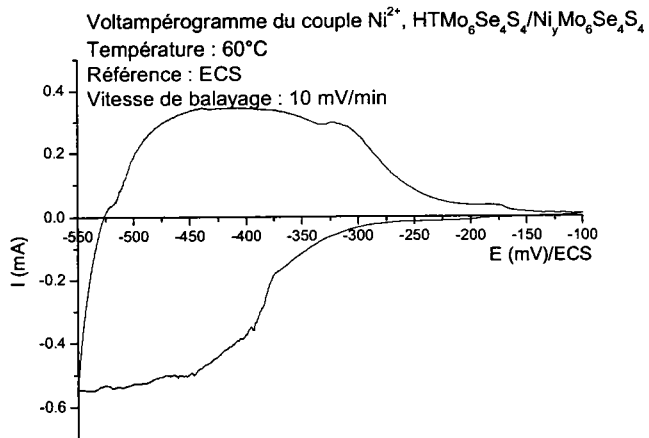
Le plateau correspondant vraisemblablement à la co-insertion de Nickel et d'Hydrogène est très étalé sur l'échelle des potentiels puisqu'il se situe dans la gamme -390 / -550 mV/ECS (cf. Figure III.4.3a). Le taux moyen de Nickel mesuré à la microsonde électronique s'élève à 0.53 Ni/motif.

– Pour  $x = 2$

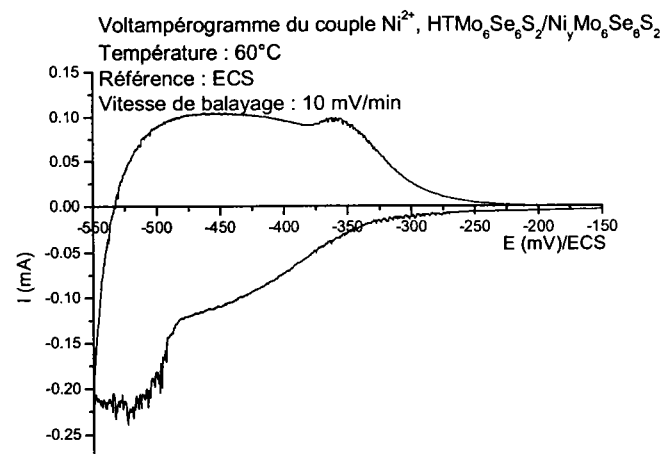
La gamme de potentiel du palier (cf. Figure III.4.3b) est similaire à celle de la phase  $\text{HTMo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  (de -400 à -550 mV/ECS). La stœchiométrie en Nickel déterminée par analyse à la microsonde électronique est de 0.46 Ni/motif.

– Pour  $x = 1$

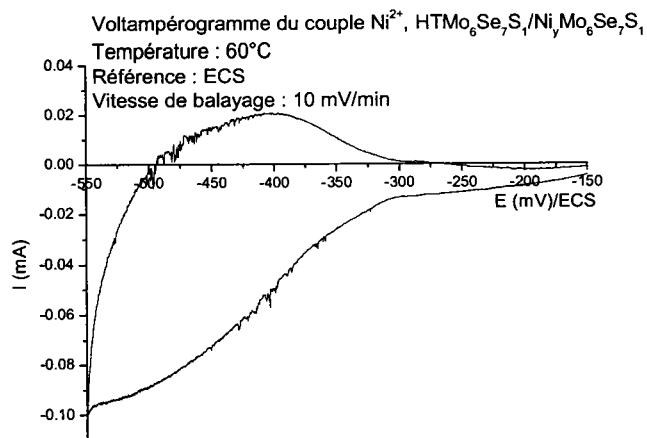
Le voltampérogramme (cf. Figure III.4.3c) présente un signal en intercalation très étalé sur l'échelle des potentiels (de -300 à -350 mV/ECS) et assimilable à un plateau. La structure montre une aptitude à insérer 0.56 Ni/motif.



**a.**



**b.**



**c.**

**Figure III.4.3 :** Voltampérogrammes des systèmes  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (vitesse de balayage : 10mV/min)

**a.**  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{HTMo}_6\text{Se}_4\text{S}_4/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$

**b.**  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{HTMo}_6\text{Se}_6\text{S}_2/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$

**c.**  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{HTMo}_6\text{Se}_7\text{S}_1/\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$

Aucune intercalation de Nickel n'a été tentée dans la phase  $\text{HTMo}_6\text{Se}_8$ .

Les signaux électrochimiques manifestent une fois de plus la difficulté à insérer les cations  $\text{Ni}^{2+}$  dans les structures dont les sites d'accueil sont déjà occupés par des atomes de Molybdène.

### III.3 - CONTRÔLE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TAUX DE NICKEL INSÉRÉ

Les paramètres de maille des phases  $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues de composés de type HT et intercalées au stade maximum sont regroupés dans le Tableau III.4.3. Les indexations des clichés obtenus figurent en Annexe 7.

R.H.	Paramètres avant insertion			Paramètres après intercalation électrochimique à -550 mV/ECS			Obs. issues des RX	Taux moyen de Ni mesuré
	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )		
$\text{HTMo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$	9.526	10.668	838	9.59	10.532	840	1.85 [31]	0.53
$\text{HTMo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$	9.57	10.869	862	9.679	10.79	875	> 1.2 [31]	0.46
$\text{HTMo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$	9.582	10.993	874	9.64	11.023	887	< 1.2 [31]	0.56

**Tableau III.4.3** : Paramètres de maille des phases  $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  issues d'échantillons de type HT et synthétisées électrochimiquement.

Nous pouvons vérifier l'intercalation dans les réseaux hôtes par l'augmentation des volumes de maille.

Les taux de Nickel mesurés à la microsonde électronique sont inférieurs à ceux estimés à partir des clichés de diffraction issus de la littérature. Cette remarque avait déjà été formulée lors des intercalations dans les phases  $\alpha$  et  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ . L'interprétation qui en résultait était la formation d'un bronze hydrogéné qui expliquerait les variations des paramètres de maille par la co-insertion de Nickel et d'Hydrogène. Le Tableau III.4.3 représente donc les paramètres de maille des composés  $\text{Ni}_y\text{H}_z\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ .

## IV - COMPARAISON DES DIFFERENTES PHASES EN FONCTION DU TAUX DE SOUFRE

### IV.1 - COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

L'intercalation électrochimique de Nickel dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  se présente sous la forme d'un palier dont l'étendue varie avec le taux de Soufre dans la phase. En effet, lors de l'augmentation du taux de Sélénium dans la structure, les signaux électrochimiques se déplacent vers les potentiels les plus bas ce qui témoigne de la difficulté des cations  $\text{Ni}^{2+}$  à s'insérer dans les réseaux hôtes.

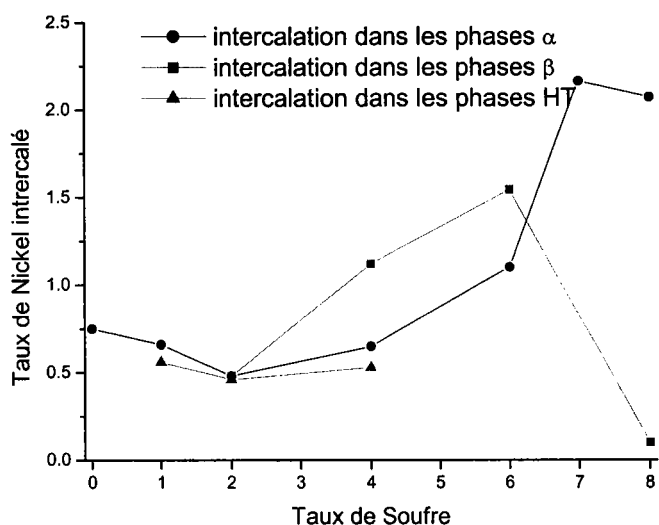
Pour les composés  $\alpha$  riches en Soufre, le plateau est précédé, en réduction, d'un signal qui traduit une certaine facilité des cations à diffuser dans les réseaux hôtes. Les signaux d'intercalation dans les phases  $\beta$  et HT sont de mauvaise définition. La phase  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  ne présente aucune réactivité électrochimique.

En fait, ce comportement électrochimique peut être relié aux structures des phases  $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  : pour les phases riches en Sélénium ( $x < 4$ ), seule la cavité 2 est occupée alors que pour les autres structures, le Nickel occupe les cavités 1 et 2 ce qui rend les possibilités d'accueil plus importantes.

### IV.2 - STœCHIOMETRIE

Les évolutions des taux maxima de Nickel insérés dans chaque phase en fonction du taux de Soufre (cf. Figure III.4.4) montrent que les phases  $\beta$ , à l'exception de  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$ , conduisent aux taux d'intercalation en  $\text{Ni}^{2+}$  les plus élevés, les phases  $\alpha$  et HT permettant l'intercalation de taux similaires.

Pour les phases  $\beta$  et HT, la présence de Molybdène dans la cavité 2 n'empêche pas l'intercalation des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et ce en particulier pour les phases présentant des taux de Soufre supérieurs à quatre. En effet, ces structures sont aptes à accueillir les cations  $\text{Ni}^{2+}$  dans leurs cavités dont l'une est vide. Ceci n'est pas valable pour  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  qui présente un atome de Molybdène dans la cavité 1 et qui, par conséquent, gêne les cations  $\text{Ni}^{2+}$  dans leur diffusion dans les canaux.



**Figure III.4.4 :** Taux de Nickel inséré dans les structures  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  en fonction du taux de Soufre

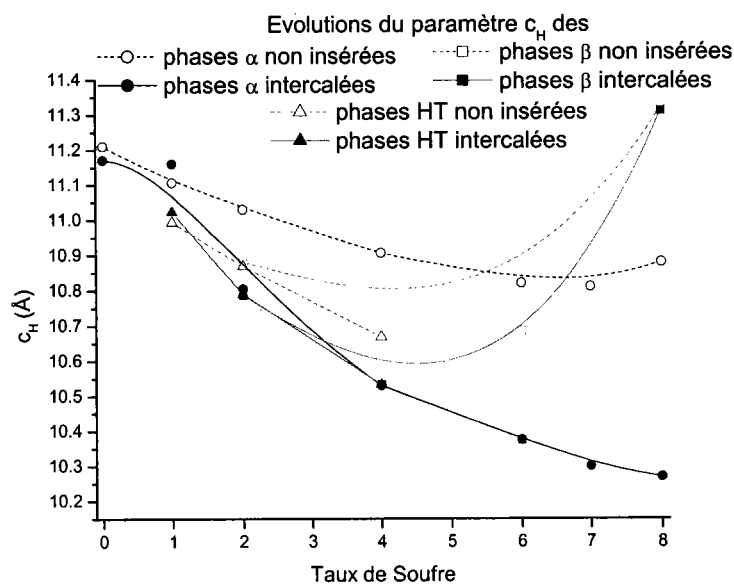
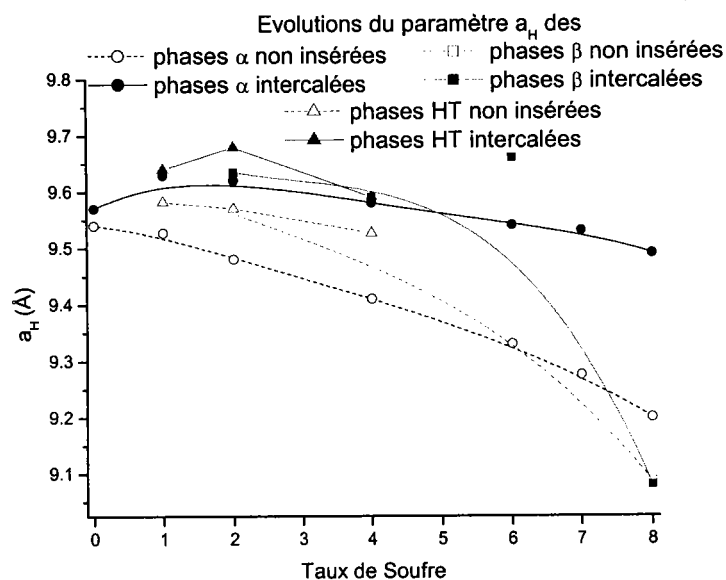
### IV.3 - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Etant donné que l'intercalation de Nickel en milieu aqueux conduit simultanément à l'insertion d'Hydrogène, nous avons représenté les paramètres de maille des phases  $\text{Ni}_y\text{H}_z\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  (cf. Figure III.4.5).

Paradoxalement à ce qui a pu être constaté précédemment, l'amplitude des variations des paramètres  $a_H$  et  $c_H$  augmente de la phase HT à la phase  $\alpha$  en passant par la phase  $\beta$ . Pour les phases riches en Sélénium ( $x < 4$ ), nous confirmons que la faible évolution des paramètres liée à de faibles taux d'insertion.

Bien que les phases  $\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  aient les mêmes paramètres de maille, quel que soit le type de synthèse, elles ne présentent pas les mêmes taux de Nickel, les phases  $\beta$  étant celles capables d'insérer la plus grande quantité, les phases HT, la plus faible.

En revanche, les phases  $\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$  présentaient les mêmes taux d'intercalation de Nickel alors que le volume de maille de la phase HT est le plus élevé.



**Figure III.4.5 :** Evolution des paramètres de maille

a. les paramètres  $a_H$

b. les paramètres  $c_H$

des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  lors de la formation de bronze hydrogéné de Nickel en fonction du taux de Soufre.



# **BILAN**

L'étude électrochimique a été conduite sur les différents réseaux hôtes sulfoséléniés. L'exploitation des tracés des courbes  $i = f(E)$  tant sur le plan de la définition des signaux que sur leur nombre ainsi que sur leur position dans l'échelle des potentiels a permis de mettre en évidence les points suivants :

- Les trois séries  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\text{HTMo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  se prêtent à des réactions topotactiques d'intercalation.
- Les phases  $\alpha$  se révèlent être les plus aptes à accueillir des cations. En effet, les voltampérogrammes obtenus pour les phases  $\alpha$  présentent, quel que soit le cation inséré, une meilleure définition des signaux d'intercalation et de désintercalation que ceux relatifs à leurs homologues  $\beta$  et HT. Dans les phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ , aucun atome de Molybdène n'obstrue les cavités. L'introduction de cations se produit sans aucune entrave à leur diffusion dans le solide.
- L'amplitude plus faible des signaux électrochimiques observée pour les phases  $\beta$  et HT est le reflet d'une mobilité réduite des différents cations étudiés dans les canaux de ces réseaux hôtes. La propagation des cations dans leurs sites vacants est affectée par la présence d'atome de Molybdène dans les canaux. A l'exception de la phase soufrée ( $x = 8$ ), les binaires  $\beta$  et HT contiennent 0.30 atome de Molybdène placé dans la cavité 2. Par conséquent, les cavités 2 vides permettant non seulement la diffusion des cations vers les cavités 1 mais aussi leur remplissage sont en quantité moins importante que dans le cas des phases de type  $\alpha$ . Ainsi, si la présence de ce Molybdène supplémentaire réduit fortement la progression de nouveaux cations dans les canaux, elle n'empêche pas la diffusion.
- Le cas de la phase  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  est différent. Les études électrochimiques témoignent d'une intercalation très faible voire nulle quel que soit le cation. Un tel comportement trouve son explication dans l'occupation des sites par le Molybdène initialement présent. Dans ce binaire, le Molybdène issu de la dégradation thermique du réseau hôte  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$ , se situe, contrairement aux binaires précédents, dans la cavité de type 1. D'autre part, le taux de Molybdène par motif est plus élevé (1.18 atomes). Cela signifie, d'une part, que des cations supplémentaires ne peuvent se placer dans les cavités 1 déjà fortement occupées

et, d'autre part, qu'ils ne peuvent atteindre les cavités 2 pourtant vacantes car la progression vers ce second type de site se produit obligatoirement par le site 1.

- Les courbes  $i = f(E)$  des phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$  lors de l'intercalation de Zinc, Cadmium ou Cuivre sont semblables à celles de la phase HT. Cela induit une similitude entre ces deux phases qui implique l'absence de Molybdène dans le site 2 dans la phases  $\text{HTMo}_6\text{Se}_8$ , contrairement aux phases sulfosélénées. L'étude d'une phase  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_8$  aurait appuyer ce constat.
- En général, les changements structuraux et les analyses de stœchiométrie corroborent parfaitement les observations issues des voltampérogrammes : en particulier, les taux de cations introduits dans les phases  $\beta$  et HT sont du même ordre de grandeur mais sont inférieurs à ceux des phases  $\alpha$ , tandis qu'ils sont voisins de zéro pour la phase  $\beta$  totalement soufrée  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ .
- L'enrichissement en Sélénium dans les binaires a pour conséquence un déplacement graduel avec le taux de Sélénium des signaux électrochimiques vers des potentiels plus bas. Ce constat est valable pour trois types de binaires  $\alpha$ ,  $\beta$  et HT et pour les différents cations. Ce fait traduit des enthalpies libres de réaction d'intercalation moins importantes pour les ternaires sélénés par rapport aux phases soufrées.
- L'effet de la taille du cation intercalé ne peut être invoqué comme critère principal pour expliquer les différences observées au niveau des voltampérogrammes lors de la comparaison du Nickel, du Cuivre et du Zinc. Ceux relatifs au Nickel se définissent comme un signal électrochimique unique suivi d'un plateau aboutissant en final à la formation de bronze hydrogéné. Les propriétés spécifiques du Nickel (catalyse) pourraient justifier ce fait. Pour le Cuivre, le passage progressif de quatre signaux pour  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  à deux signaux pour  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$  est observé tandis que, pour le Zinc, une augmentation d'un signal pour la phase soufrée à deux pour le binaire séléné est constatée. Aucune explication rationnelle ne semble pouvoir être invoquée. Toutefois, la possible existence d'un transfert électronique supplémentaire au sein du réseau hôte peut être avancée pour justifier le nombre plus important de signaux dans les tracés  $i = f(E)$  relatifs au Cuivre. En effet, cet élément est au degré d'oxydation +1 lorsqu'il est dans le réseau hôte.

- L'effet de taille est par contre plus manifeste quand une comparaison est effectuée entre les tracés obtenus lors de l'insertion de Zinc et de Cadmium. De manière globale, dans les deux cas, l'évolution est identique : un signal principal pour les phases riches en Soufre se décompose en deux signaux pour les phases riches en Sélénium. Ce constat est valable pour les séries  $\alpha$  et  $\beta$ , aucune phase HT riche en Soufre n'étant étudiée. Par contre, pour le Zinc, des signaux de très faibles intensités pour les binaires les plus soufrés sont mis en évidence avant le signal principal. Ainsi, la taille plus réduite du Zinc conduit à différencier plus facilement plusieurs stades d'intercalation.
- Enfin, la forte taille du Cadmium n'a pas permis le déplacement électrochimique du Molybdène présent dans les canaux pour les phases  $\beta$  et HT. Il est constaté soit une surintercalation de Cadmium pour les phases où le Molybdène est en site 2, soit une non intercalation pour  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  avec le Molybdène en site 1.

En conclusion de cette partie, les voltampérogrammes se confirment être de véritables photographies des réactions de chimie douce potentielles. Les courbes électrochimiques mettent en évidence la réactivité des réseaux hôtes et reflètent facilement leur état structural.

## **CHAPITRE IV**

### **LES COUCHES MINCES**

Etant donné que l'électrochimie apporte par la réactivité des phases une contribution à leur connaissance, nous avons engagé une étude spécifique de couches minces de type  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Ces dépôts sont réalisés par l'équipe de A. Perrin du Laboratoire du Solide Inorganique et Moléculaire de RENNES I [41] avec pour objectif de former des matériaux supraconducteurs ou thermoélectriques de basse dimensionnalité.

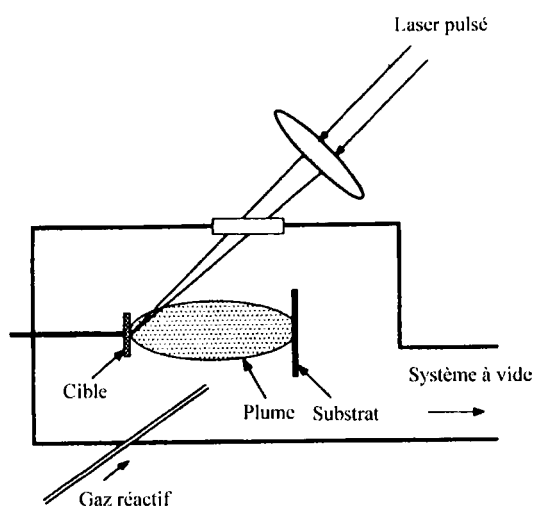
Dans un premier temps, nous avons comparé le comportement des films minces à celui des phases polycristallines issues de synthèses thermiques lors de la désintercalation et de la réintercalation de différents cations. Comme nos études précédentes reposaient sur l'intercalation de Zinc et de Cadmium en vue de former des matériaux à propriétés thermoélectriques, nous avons entrepris de saturer les films minces avec ces mêmes cations pour obtenir des stœchiométries relatives à un état de semi-conducteur. En effet, de nouveaux matériaux thermoélectriques sont recherchés dans le but d'augmenter le facteur de mérite  $Z = \alpha^2/\rho\lambda$  (avec  $\alpha$  le pouvoir thermoélectrique,  $\rho$  la résistivité électrique et  $\lambda$  la conductivité thermique). Ces matériaux peuvent être notamment des composés semi-conducteurs avec une faible différence d'électronégativité entre les atomes constitutifs pour avoir une largeur de bande interdite de 10 kT (pouvoir thermoélectrique acceptable). L'idée est de diminuer  $\lambda$  en accentuant la diffusion des phonons. Les composés à clusters  $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ), type phase de Chevrel, s'y prêtent particulièrement, grâce à leur réseau hôte dans lequel des cations insérés constituent des bons centres de diffusion pour les phonons. La plupart des phases de Chevrel sont métalliques, mais des calculs de structure de bande montrent que  $\text{Zn}_2\text{Mo}_6\text{X}_8$  est semi-conducteur [9]. De plus, outre le choix du matériau, un abaissement de la dimensionnalité grâce à la réalisation de nanostructures anisotropes par mise en forme à l'état de films minces et ultraminces peut renforcer le facteur de mérite par abaissement de  $\lambda$  (augmentation de la diffusion des phonons aux interfaces) et le pouvoir thermoélectrique par augmentation des mobilités et des masses effectives en raison de la modification de la structure de bandes. Une optimisation de la composition indispensable au contrôle des propriétés nous est en outre accessible dans ces composés d'intercalation par voie électrochimique, grâce à la mobilité d'un grand nombre de cations dans la structure hôte à cluster  $\text{Mo}_6\text{X}_8$ . De plus, la voie électrochimique permet en outre d'atteindre des teneurs en cation supérieures à celles obtenues par réaction solide directe, ceci dans le but d'optimiser les performances thermoélectriques. Toutefois, dans ce travail de thèse, les propriétés thermoélectriques n'ont pas été mesurées.

Dans un second temps, nous avons étudié, par spectrométrie d'impédance électrochimique, l'interface électrochimique film mince – électrolyte pour aboutir à différentes caractéristiques des films dont le coefficient de diffusion du Cuivre dans le réseau hôte.

# I - DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

## I.1 - PREPARATION DES COUCHES MINCES

Les couches minces ont été réalisées par ablation laser. Les photons issus du faisceau laser d'incidence  $45^\circ$  sur la cible sont absorbés. Cette énergie emmagasinée par le matériau entraîne une fusion à la surface de la cible et une vaporisation brutale de la couche superficielle. Il se produit un plasma (appelé plume) provenant de l'excitation et de l'ionisation des espèces éjectées de la cible se déposant sur le substrat placé face à la cible (cf. Figure IV.1).



**Figure IV.1** : Schéma de principe de l'ablation laser [87].

### I.1.1 - Le dispositif expérimental

Les dépôts sont effectués grâce à un laser excimère pulsé utilisé avec un gaz Xénon – Chlore qui conduit à une longueur d'onde de 308 nm (UV). Le temps de pulsation est de 40 ns et la fréquence est inférieure à 2 Hz.

Les dépôts ont été menés dans deux types d'enceinte :

- Une enceinte de volume 23 litres a conduit à des dépôts notés L. Les dimensions du substrat étaient inférieures à  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ .
- Les couches minces de type N issues de l'enceinte de volume six fois plus petit que le



précédent. Les dépôts ont été réalisés sur des substrats de dimension  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ .

En fait, cette enceinte est utilisée exclusivement pour les dépôts de type  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  et, au cours des différentes synthèses, les parois internes se sont recouvertes de Soufre. Quand le support du substrat est chauffé, les parois libèrent le Soufre ce qui crée une pression de vapeur en Soufre suffisante pour compenser la perte de cet élément due à son caractère volatil [88].

Les indices N et L sont complétés par un numéro de référence des opérations de synthèse effectuées à Rennes.

L'épaisseur des films est indépendante de l'enceinte ; selon le temps de dépôt, elle varie entre 200 et 1000 Å.

Pour des températures de dépôt comprises entre 530 et 770°C, les films sont polycristallins alors que pour des températures comprises entre 770 et 890°C (limite du système), une orientation préférentielle selon  $(101)_h$  est observée [88].

### **I.1.2 - La cible**

Elle joue un rôle primordial dans le processus de dépôt par ablation laser. Il faut qu'elle soit compacte (supérieure à 90 % de la valeur théorique), monophasée (afin d'obtenir un dépôt stœchiométrique et minimiser la densité de gouttelettes dans le film). Par conséquent, elle est polie entre chaque utilisation afin d'avoir une surface la plus lisse possible pour éviter les problèmes de stœchiométrie et les gouttelettes au cours du dépôt.

Il existe deux moyens d'obtenir les cibles :

- Par la voie des précurseurs : mélange des produits de départ en quantité stœchiométrique ( $\text{Mo}^0$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Cu}^0$ ), en boîte à gants de manière à limiter la diffusion de l'oxygène dans la poudre ;
- Par la voie « pré-réagie » : préparation de  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  par synthèse directe en tube scellé. Dans les deux cas, on procède à un pressage uniaxial à chaud dans une cellule en graphite (pressage sous vide à 1000°C pendant 2 heures).

### **I.1.3 - Le substrat**

Le substrat doit présenter, d'une part, une bonne inertie chimique vis à vis du film à déposer et d'autre part, des caractéristiques structurales proches du matériau à déposer. De plus, les coefficients de dilatation thermique des deux matériaux doivent être proches afin de limiter les contraintes thermiques au moment du refroidissement.

Pour une croissance épitaxiée, le substrat est monocristallin et poli. Son plan terminal présente une structure proche du plan de croissance recherché. Dans ce cas, le choix s'est porté sur un substrat de saphir orienté R dont le plan terminal est rhombique et le coefficient de dilatation thermique est voisin de celui des phases de Chevrel.

## **I.2 - REACTIVITE CHIMIQUE**

Les films minces de type  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  obtenus par ablation laser peuvent subir des traitements chimiques : les réactions de désintercalation menées en solution d'acide chlorhydrique ( $\sim 1\text{N}$ ) ont conduit à la phase  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  métastable [89]. Inversement, des réactions d'intercalation peuvent être menées sur des films minces préalablement désintercalés dans un tube de quartz scellé sous vide en présence d'une pièce métallique de l'élément à insérer et placé à  $450^\circ\text{C}$  pendant 5 heures. Lors de l'intercalation de Cuivre, le taux intercalé est apparu semblable à la stœchiométrie initiale. De plus gros cations tels que le Plomb et l'Étain ont ainsi pu être insérés alors que la synthèse directe du film mince ne peut être réalisée pour des raisons thermodynamiques [89].

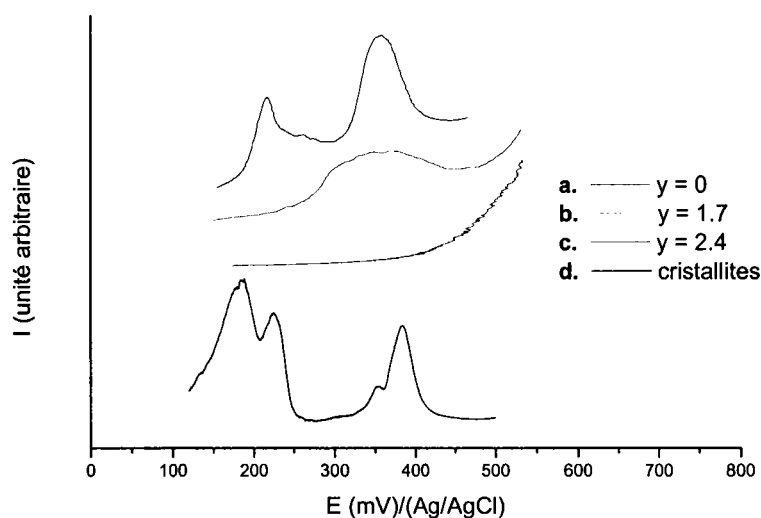
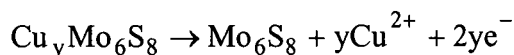
## **II - REACTIVITE ELECTROCHIMIQUE**

### **II.1 - DESINTERCALATION**

Le principe consiste à oxyder électrochimiquement les échantillons en milieu sulfate de sodium molaire. La mise en électrode des films minces ainsi que le montage électrochimique ont été présentés dans le Chapitre II « Techniques expérimentales ».

## II.1.1 - Les couches minces de type N

Elles ne présentent aucun excès de Molybdène métallique. Les balayages en oxydation ont été tracés à partir du potentiel d'abandon. Ils nous ont permis de mettre en évidence des signaux de désinsertion (cf. Figure IV.2) correspondant à la réaction suivante :



**Figure IV.2 :** Voltampérogrammes obtenus lors de la désintercalation de

- La couche mince N18 désinsérée chimiquement
- La couche mince N24 ( $\text{Cu}_{1.7}\text{Mo}_{6.6}\text{S}_8$ , 790 Å)
- La couche mince N36 ( $\text{Cu}_{2.4}\text{Mo}_{5.8}\text{S}_8$ , 786 Å)
- Cristallites de type  $\text{Cu}_{3.6}\text{Mo}_6\text{S}_8$

à une vitesse de balayage de  $60 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ , à température ambiante et en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Leur nombre varie selon la stœchiométrie en Cuivre dans le film :

- Le voltampérogramme du film mince désinséré chimiquement (cf. Figure IV.1a) ne présente aucun signal d'oxydation avant 475 mV (potentiel auquel la dégradation du réseau hôte est amorcée) ce qui confirme l'absence de cation à l'intérieur du film.
- L'oxydation du film contenant 1.7 Cu/motif présente un large signal centré sur 350 mV (cf. Figure IV.1b).
- Pour des taux de Cuivre plus élevés, le nombre de signaux électrochimiques croît (cf.

Figure IV.1c).

Globalement, les signaux obtenus lors de la désintercalation des films minces sont similaires à ceux observés dans les cristallites de type  $\text{Cu}_{3,6}\text{Mo}_6\text{S}_8$  (cf. Figure IV.1d). Par conséquent, nous pouvons relier les signaux à l'occupation des différents sites : les deux premières étapes, entre 100 et 250 mV, représentent le départ des ions localisés principalement dans la cavité 2 alors que la libération des sites 1 correspond aux signaux situés entre 300 et 425 mV.

### II.1.2 - Les couches minces de type L

Les contrôles physico-chimiques des films de type L témoignent de la présence de du Molybdène métal en excès. Les voltammogrammes représentant leur désintercalation sont plus complexes (cf. Figure IV.3).

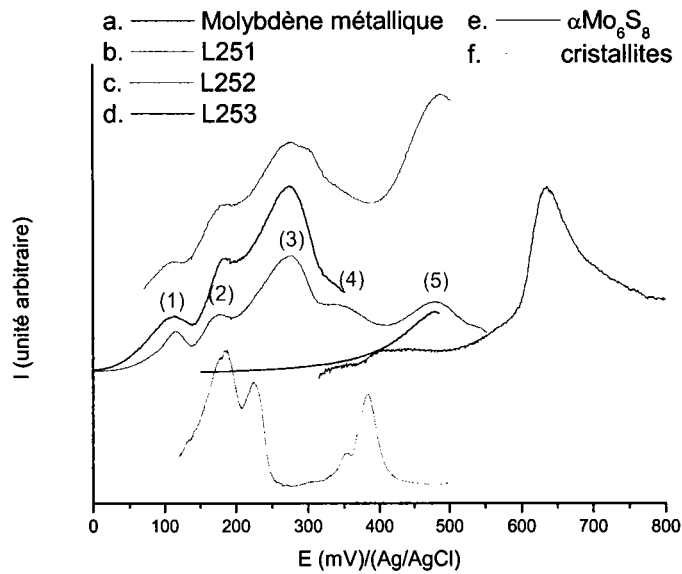
Pour les quatre films présentant des taux de Cuivre supérieurs à 1.8, nous distinguons quatre voire cinq signaux électrochimiques dont l'allure diffère de celle des cristallites.

- Les deux premiers signaux de désintercalation se trouvent entre 100 et 250 mV comme dans le cas des cristallites (cf. Figure IV.3f).
- Les troisième et quatrième signaux représentant la désintercalation totale des films minces issues de l'enceinte de plus grand volume s'étendent de 200 à 400 mV alors que, pour les cristallites, ils se situent entre 300 et 425 mV. L'oxydation du film L253 a été stoppée à 350 mV ce qui explique l'absence du quatrième signal : la désinsertion n'est manifestement pas totale dans cet échantillon.
- Le signal supplémentaire centré sur 475 mV obtenu pour les films L251 et L252 peut être attribué à l'oxydation du Molybdène en excès dans les films. En effet, l'oxydation d'un film de Molybdène métallique se situe dans la même gamme de potentiel. Ceci reste à vérifier par les analyses de stœchiométrie.

*Remarque* : L'intensité de ce signal est, d'une part, trop faible pour considérer qu'il s'agisse de l'oxydation du réseau hôte et d'autre part situé à un potentiel inférieur à celui de la dégradation de la structure (cf. Figure IV.3e) compris entre 600 et 700 mV.

A la différence des cristallites, les couches minces de type L présentent 5 signaux d'oxydation : les quatre premiers représentant la désintercalation du réseau hôte ne sont pas dans les mêmes gammes de potentiel que ceux obtenus dans le cas des cristallites ; le cinquième signal manifeste l'oxydation du Molybdène présent en excès dans le film mince.

Compte tenu du fait que les voltampérogrammes des couches minces L251 épitaxiée (cf. Figure IV.3b) et L252 non épitaxiée (cf. Figure IV.3c) sont similaires, l'orientation du film semble n'avoir aucune influence sur la réactivité électrochimique.



**Figure IV.3 :** Voltampérogrammes obtenus lors de l'oxydation de

- a. Un film de Molybdène métallique
- b. La couche mince L251 ( $\text{Cu}_{2,9}\text{Mo}_{8,9}\text{S}_8$ , 828 Å)
- c. La couche mince L252 ( $\text{Cu}_{3,2}\text{Mo}_{8,9}\text{S}_8$ , 949 Å)
- d. La couche mince L253 ( $\text{Cu}_{3,0}\text{Mo}_{8,6}\text{S}_8$ , 1074 Å)
- e. Le réseau hôte  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$
- f. Cristallites de type  $\text{Cu}_{3,6}\text{Mo}_6\text{S}_8$

à une vitesse de balayage de  $60 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ , à température ambiante et en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### II.1.3 - Analyses de stœchiométries et épaisseurs

Chaque film a été analysé à la microsonde électronique avant et après la désintercalation électrochimique. De manière générale, la surface du film ayant subi un traitement électrochimique présente des irrégularités et les analyses à la microsonde qui en découlent témoignent d'inhomogénéités en stœchiométrie et en épaisseur.

Les nombres de Coulombs engagés lors des réactions ont été comparés à ceux nécessaires théoriquement pour désinsérer les films (cf. Tableau IV.1).

L'oxydation des films de type L a conduit à une visible dégradation de la surface du film ce qui n'était pas le cas des couches minces de type N. Les analyses confirment la désintercalation des films par la baisse du taux de Cuivre dans le réseau hôte. Celle-ci s'accompagne des diminutions de l'épaisseur du film et de la stœchiométrie en Molybdène. Ceci est en particulier valable pour les couches minces présentant du Molybdène libre : les analyses montrent l'élimination de cet excès.

Pour le film L253, les analyses de stœchiométrie montrent la présence de Cuivre et de Molybdène en excès après la désinsertion électrochimique (passage de la composition  $\text{Cu}_{3,0}\text{Mo}_{8,6}\text{S}_8$  à  $\text{Cu}_{0,8}\text{Mo}_{7,2}\text{S}_8$ ). La désintercalation n'étant que partielle (oxydation jusqu'à 350 mV), elle permet de confirmer que le signal électrochimique situé vers 475 mV représente l'oxydation du Molybdène métallique. De plus, le taux de Cuivre présent dans le film après l'oxydation électrochimique est analogue à celui inséré dans des cristallites de type  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  après le premier stade d'intercalation.

En l'absence de Molybdène métallique (films de type N), nous remarquons une bonne cohérence entre les nombres de Coulombs issus de l'expérience et ceux calculés à partir des variations de stœchiométries en Cuivre dans les films. Par contre, les films de type L présentent une grande différence entre ces deux nombres de Coulombs : cet écart traduisant l'oxydation du Molybdène métallique nous a permis de considérer que l'espèce formée était  $\text{Mo}^{\text{V}}$ .

#### Exemple de calculs : La couche mince L252

Le film de stœchiométrie  $\text{Cu}_{3,2}\text{Mo}_{8,9}\text{S}_8$ , d'épaisseur  $e = 949 \text{ \AA}$  et de densité volumique  $d = 7.91 \text{ g/cm}^3$  (présence de Molybdène libre prise en compte) déposé sur un substrat de saphir de dimension  $0.75 \times 0.75 \text{ cm}^2$  a subi un traitement anodique à l'issue duquel ses

Référence de l'échantillon	Etat initial		Potentiel final appliqué (mV)	Après désintercalation		Q <sub>exp</sub> (mC)	Q <sub>th</sub> (mC)
	Composition	Epaisseur (Å)		Composition	Epaisseur (Å)		
N24	Cu <sub>1,7</sub> Mo <sub>6,6</sub> S <sub>8</sub>	790	530	Cu <sub>0,0</sub> Mo <sub>5,4</sub> S <sub>8</sub>	721	3.6	4
N25	Cu <sub>1,4</sub> Mo <sub>6,5</sub> S <sub>8</sub>	701	480	Cu <sub>0,0</sub> Mo <sub>5,4</sub> S <sub>8</sub>	628	2.3	2.9
N36	Cu <sub>2,4</sub> Mo <sub>5,8</sub> S <sub>8</sub>	786	470	Cu <sub>0,1</sub> Mo <sub>5,6</sub> S <sub>8</sub>	672	4.8	5.4
L164	Cu <sub>2,9</sub> Mo <sub>9,7</sub> S <sub>8</sub>	866	480	Cu <sub>0,1</sub> Mo <sub>5,6</sub> S <sub>8</sub>	717	70	13
L250	Cu <sub>2,3</sub> Mo <sub>9,7</sub> S <sub>8</sub>	512	550	Cu <sub>0,3</sub> Mo <sub>5,8</sub> S <sub>8</sub>	447	42	7
L251	Cu <sub>2,9</sub> Mo <sub>8,9</sub> S <sub>8</sub>	828	550	Cu <sub>0,0</sub> Mo <sub>5,8</sub> S <sub>8</sub>	621	61	11.3
L252	Cu <sub>3,2</sub> Mo <sub>8,9</sub> S <sub>8</sub>	949	500	Cu <sub>0,2</sub> Mo <sub>5,5</sub> S <sub>8</sub>	692	71	18.6
L253	Cu <sub>3,0</sub> Mo <sub>8,6</sub> S <sub>8</sub>	1074	350	Cu <sub>0,8</sub> Mo <sub>7,2</sub> S <sub>8</sub>	831	64	27.8

**Tableau IV.1 :** Compositions et épaisseurs des films avant et après désintercalation électrochimique au potentiel mesuré par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl. Nombres de Coulombs engagés lors des réactions (Q<sub>exp</sub>) et ceux déterminés à partir des variations de stœchiométrie en Cuivre (Q<sub>th</sub>).

caractéristiques sont  $\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{5.5}\text{S}_8$  pour 692 Å.

Pour déterminer la quantité de matière, nous avons calculé les volume, masse et masse molaire du film.

$$V = 0.75^2 \times 949 \times 10^{-8} = 5.34 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 ;$$

$$m = 7.91 \times 5.34 \times 10^{-6} = 4.22 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$M = 1313.69 \text{ g/mol d'où } n = 3.21 \times 10^{-8} \text{ mole.}$$

Comme le balayage en oxydation conduit à la perte de 3 Cu/motif (cf. taux de Cuivre après traitement électrochimique)

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 3 \times 3.21 \times 10^{-8} = 9.63 \times 10^{-8} \text{ mole}$$

Le nombre de Coulombs engagés lors de la désintercalation s'élève à :

$$Q(\text{Cu}^{2+}) = 2 \times n(\text{Cu}^{2+}) \times \mathcal{F} = 18.6 \text{ mC}$$

Or d'après le voltampérogramme, le nombre de Coulombs engagés lors de cette réaction a été estimé à 71 mC. Après désintercalation, nous constatons l'évolution de la teneur en Molybdène déterminée par microsonde ce qui implique l'oxydation de 3.4 Mo/motif que nous pouvons exprimer :  $Q(\text{Cu}^{2+}) + Q(\text{Mo}) = 71 \text{ mC}$

$Q(\text{Mo}) = y \times n(\text{Mo}) \times \mathcal{F} = 71 - 19 = 52 \text{ mC}$  avec  $n(\text{Mo}) = 3.4 \times n = 1.09 \times 10^{-7} \text{ mole}$  avec  $y$  le degré d'oxydation du Molybdène, soit  $y \sim 5$ .

L'espèce résultante de l'oxydation du Molybdène libre est  $\text{Mo}^V$ .

Ces résultats sont tout à fait cohérents avec les précédentes études menées sur l'oxydation des réseaux hôtes  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  [59].

#### II.1.4 - Analyse structurale

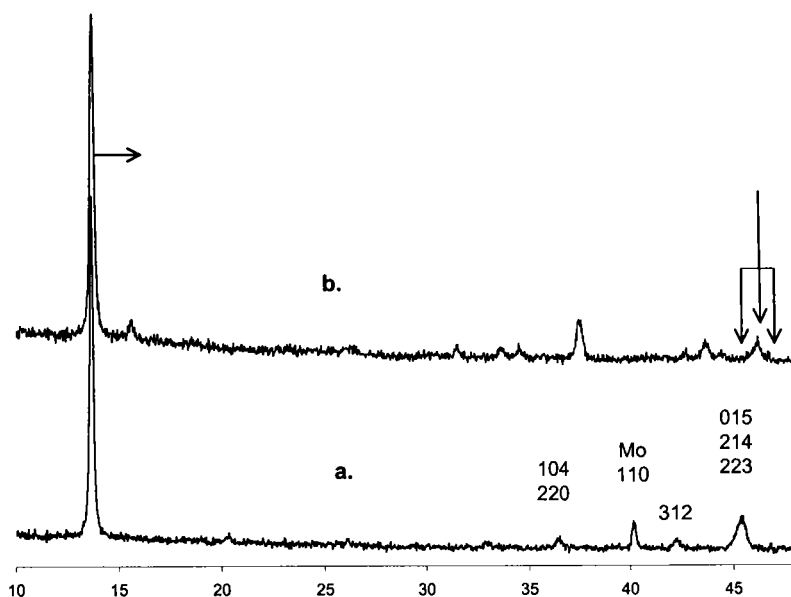
Ne disposant pas de porte-échantillon adapté pour les couches minces, nous avons confié nos échantillons à l'équipe de A. Perrin pour les analyses de diffraction X.

Pour les films minces épitaxiés, le cliché de diffraction ne présente qu'une seule raie  $(101)_h$  ce qui est difficile d'en déduire la désintercalation du réseau hôte.

Pour les films minces non épitaxiés, l'importance du bruit de fond ne permet pas la détermination des paramètres de maille avec précision. Toutefois, le cliché de diffraction du film L252 désintercalé (cf. Figure IV.4) montre un déplacement du pic  $(101)_h$  vers des angles plus élevés ainsi qu'une séparation des pics représentant les plans  $(104)_h$ ,



(214)<sub>h</sub> et (205)<sub>h</sub> conformément aux précédentes études menées par chimie douce [89].



**Figure IV.4 :** Cliché de diffraction de l'échantillon L252

a. état initial

b. après oxydation électrochimique

## II.2 - INTERCALATION DE CATIONS

### II.2.1 - Le Cuivre

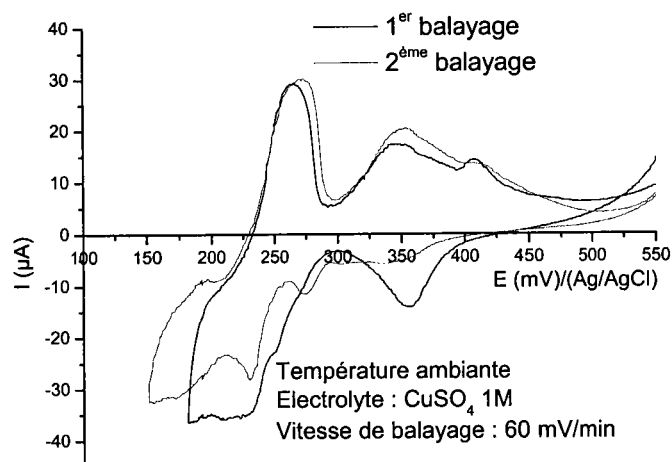
Nous avons étudié les capacités de réinsertion de ce cation dans les films minces.

#### II.2.1.1 - Dans un film désinséré

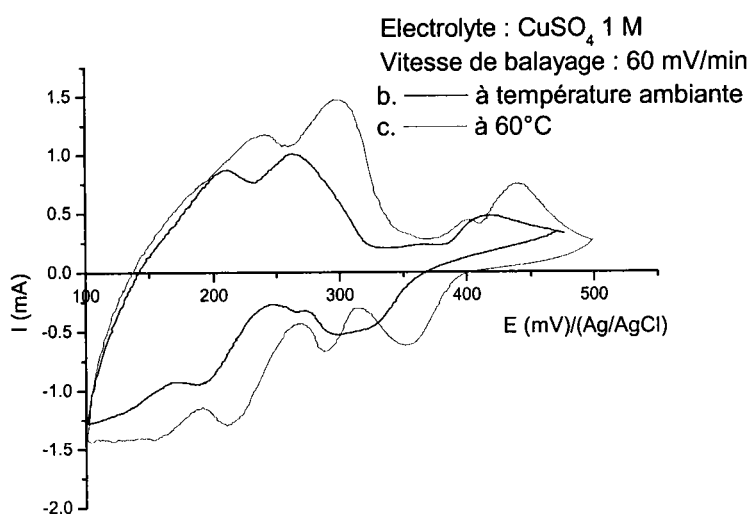
Le voltampérogramme (cf. Figure IV.5a) obtenu lors de l'intercalation de Cuivre dans le film mince L250 ayant préalablement subi une désintercalation électrochimique (stœchiométries et épaisseur ayant évolué de  $\text{Cu}_{2.3}\text{Mo}_{9.7}\text{S}_8$ , 512 Å à  $\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{5.8}\text{S}_8$ , 447 Å) présente des signaux bien définis. En comparant avec ceux obtenus dans les cristallites  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  à température ambiante (cf. Figure IV.5b), nous remarquons que leur définition est meilleure ce qui témoigne d'une plus grande mobilité des cations dans le film mince. Etant donné son épaisseur, la distance à parcourir par les cations pour atteindre le fond du réseau hôte est plus courte ce qui implique une constante de temps plus petite. Le

voltampérogramme obtenu lors de l'intercalation dans le film mince se rapproche de l'allure de celui des cristallites réalisé à 60°C (cf. Figure IV.5c).

Les faibles intensités des courants sont à relier à la quantité de matière engagée.



a.



b. et c.

**Figure IV.5 :** Voltampérogramme obtenu lors de l'intercalation de Cuivre avec une vitesse de balayage de 60 mV.min<sup>-1</sup>

- a. à température ambiante dans le film mince L250 de composition Cu<sub>0,3</sub>Mo<sub>5,8</sub>S<sub>8</sub> et d'épaisseur 447 Å
- b. à température ambiante dans les cristallites αMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>
- c. à 60°C dans les cristallites αMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

Les deux voltampérogrammes obtenus lors de l'intercalation de Cuivre dans le film mince L250 ne sont pas identiques. Le premier balayage est celui présentant la plus grande ressemblance avec le voltampérogramme des cristallites puisqu'il présente quatre signaux en réduction et quatre en oxydation. En effet, les deux premiers signaux d'intercalation s'étendent de 325 à 250 mV pour le film mince, de 375 à 250 mV pour les cristallites à température ambiante et de 400 à 260 mV à 60°C. Les deux derniers signaux se situent dans la gamme de potentiel s'étalant de 250 à 150 mV pour le film mince, de 250 à 100 mV pour les poudres à 25°C et de 260 à 100 mV à 60°C. Par conséquent, les signaux d'intercalation de Cuivre obtenus dans un film mince sont voisins de ceux des cristallites à 25°C mais sont d'allure similaire à ceux des cristallites à 60°C. Ceci signifie que la réactivité électrochimique des couches minces est différente de celle des cristallites : la faible dimensionnalité la rend plus accrue.

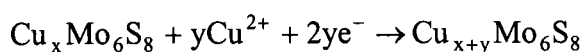
Les intercalations de Cuivre dans des films préalablement désinsérés ont été réalisées à 150 mV/(Ag/AgCl) et ont montré que les taux de Cuivre incorporés par électrochimie étaient semblables à ceux présents avant la désintercalation (cf. Tableau IV.2) en accord avec les résultats obtenus par voie thermique.

Référence de l'échantillon	Initial		Désinséré		Réintercalé	
	Stœchiométrie	e (Å)	Stœchiométrie	e (Å)	Stœchiométrie	e (Å)
N36	Cu <sub>2,4</sub> Mo <sub>5,8</sub> S <sub>8</sub>	786	Cu <sub>0,1</sub> Mo <sub>5,4</sub> S <sub>8</sub>	672	Cu <sub>2,3</sub> Mo <sub>5,5</sub> S <sub>8</sub>	708
L250	Cu <sub>2,3</sub> Mo <sub>9,7</sub> S <sub>8</sub>	512	Cu <sub>0,3</sub> Mo <sub>5,8</sub> S <sub>8</sub>	447	Cu <sub>2,8</sub> Mo <sub>5,5</sub> S <sub>8</sub>	487

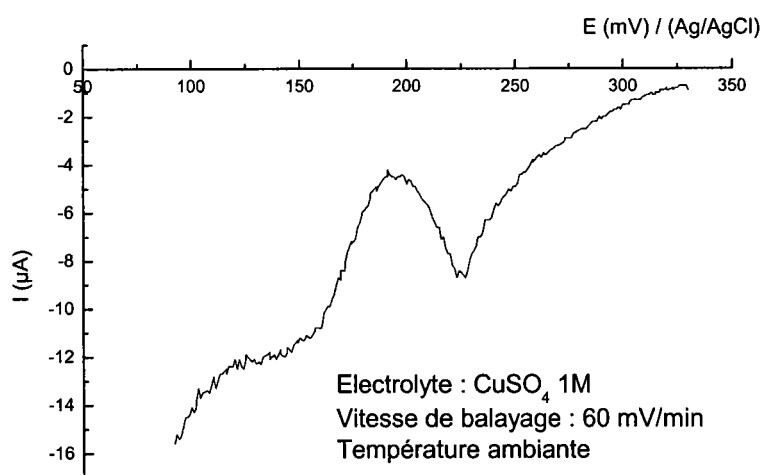
**Tableau IV.2 :** Stœchiométries et épaisseurs des échantillons désinsérés puis réinsérés en Cuivre à 150 mV/(Ag/AgCl)

### II.2.1.2 - Surintercalation

Après avoir constaté que nous n'avions pas modifié le taux de Cuivre inséré dans un film, nous avons tenté d'insérer du Cuivre dans un film Cu<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> directement après sa synthèse par ablation laser. Pour cela, nous nous sommes placés dans une solution molaire de sulfate de Cuivre et avons effectué un balayage en réduction à partir du potentiel d'abandon. Les signaux électrochimiques (cf. Figure IV.6) témoignent de l'aptitude du film à insérer du Cuivre en supplément selon la réaction :



De plus, ils sont situés aux mêmes potentiels que les deux derniers signaux obtenus lors de la première intercalation de Cuivre dans le film L250 (cf. Figure IV.5a) ce qui tend à indiquer la présence de Cuivre dans le film.



**Figure IV.6 :** Insertion de Cuivre dans le film mince N108 de composition  $\text{Cu}_{3,3}\text{Mo}_{6,4}\text{S}_8$  et d'épaisseur 265 Å.

Les analyses à la microsonde effectuées avant et après le traitement électrochimique révèlent toutefois l'absence d'une intercalation supplémentaire (cf. Tableau IV.3), contredisant par la même les observations électrochimiques. Aucune explication ne peut être avancée pour justifier ce fait.

En effet, les stœchiométries avant et après intercalation du Cuivre sont voisines. Dans le cas du film mince N108 de composition initiale  $\text{Cu}_{3,3}\text{Mo}_{6,4}\text{S}_8$  et d'épaisseur 265 Å, l'évolution de l'épaisseur lors de l'intercalation est à la baisse ce qui est contradictoire avec le fait que l'intercalation entraînant des volumes de maille plus élevés devrait conduire à des épaisseurs plus grandes.

Référence de l'échantillon	Initial		Surinséré	
	Stœchiométrie	e (Å)	Stœchiométrie	e (Å)
N108	$\text{Cu}_{3,3}\text{Mo}_{6,4}\text{S}_8$	265	$\text{Cu}_{3,4}\text{Mo}_{6,7}\text{S}_8$	233
L125	$\text{Cu}_{3,1}\text{Mo}_{6,1}\text{S}_8$	702	$\text{Cu}_{2,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$	745

**Tableau IV.3 :** Stœchiométries et épaisseurs des échantillons lors de l'insertion de Cuivre à 120 mV/(Ag/AgCl)

## II.2.2 - Le Zinc

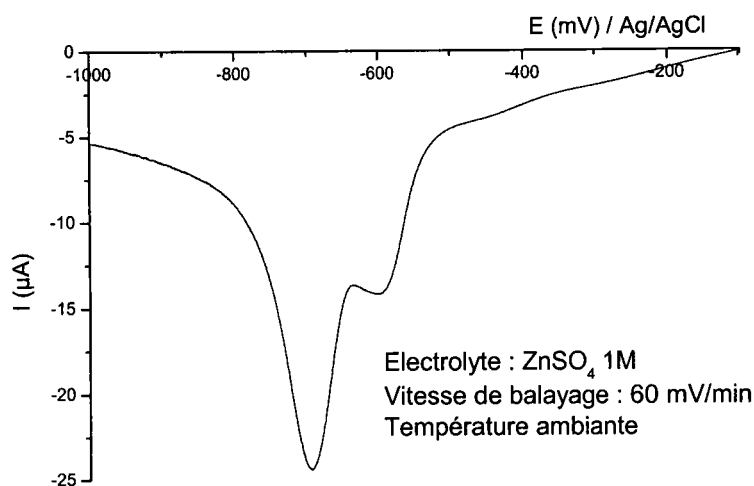
Comme les phases insérées au stade maximum en Zinc sont susceptibles d'avoir des propriétés thermoélectriques, nous avons entrepris d'insérer ces cations dans des films minces. En effet, ces échantillons de faible épaisseur devraient présenter une insertion plus grande conduisant à des taux d'insertion maxima ce qui renforcerait le pouvoir thermoélectrique et par conséquent le caractère semi-conducteur du matériau.

L'intercalation de Zinc dans les films minces ont conduit à deux signaux situés d'une part entre -550 et -650 mV et d'autre part entre -650 et -800 mV (cf. Figure IV.7a) alors que, dans les cristallites (cf. Figure IV.7b), elle se manifeste par un signal principal d'intercalation entre -650 et -750 mV ainsi que d'autres signaux de plus faibles intensités situés à des potentiels inférieurs à -500 mV. Le fait de différencier les deux stades d'intercalation dans le signal principal met en évidence là aussi une réactivité plus accrue des films minces.

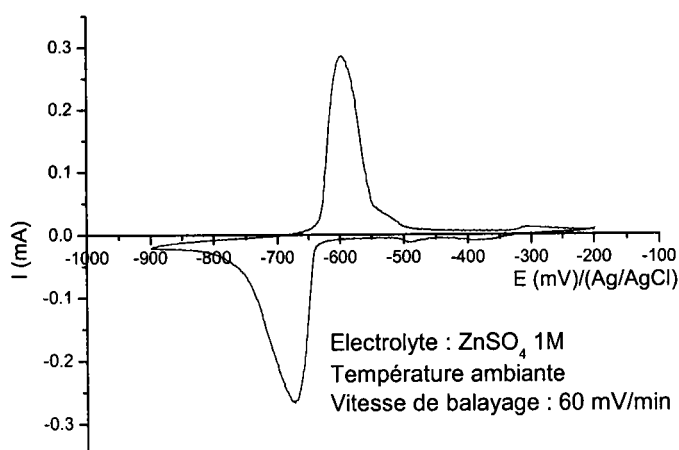
Après l'intercalation de Zinc, les épaisseurs des films augmentent (cf. Tableau IV.4).

Référence de la couche	Initial		Désinséré		Inséré		Taux de Zinc estimé
	Stœchiométrie	e (Å)	Stœchiométrie	e (Å)	Stœchiométrie	e (Å)	
N24	$\text{Cu}_{1.7}\text{Mo}_{6.6}\text{S}_8$	790	$\text{Cu}_{0.0}\text{Mo}_{5.4}\text{S}_8$	721	$\text{Zn}_2\text{Mo}_{5.3}\text{S}_8$	772	0.5
N44	$\text{Cu}_{3.8}\text{Mo}_{5.3}\text{S}_8$	378	$\text{Cu}_{0.6}\text{Mo}_{5.4}\text{S}_8$	304	$\text{Cu}_{0.9}\text{Zn}_{1.5}\text{Mo}_5\text{S}_8$	334	1.5
L123	$\text{Cu}_{2.0}\text{Mo}_{6.1}\text{S}_8$	632	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{5.8}\text{S}_8$	562	$\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{1.1}\text{Mo}_{5.8}\text{S}_8$	630	1.6
L132	$\text{Cu}_{2.7}\text{Mo}_{6.2}\text{S}_8$	663	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{5.8}\text{S}_8$	611	$\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{1.8}\text{Mo}_{5.9}\text{S}_8$	643	1.7
L253	$\text{Cu}_{3.0}\text{Mo}_{8.6}\text{S}_8$	1074	$\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{7.2}\text{S}_8$	831	$\text{Cu}_{1.1}\text{Zn}_{1.1}\text{Mo}_{6.9}\text{S}_8$	954	1.0

**Tableau IV.4 :** Stœchiométries et épaisseurs des échantillons insérés en Zinc à -1000 mV/(Ag/AgCl). Taux de Zinc estimé par les mesures des nombres de Coulombs



a.



b.

**Figure IV.7 :** Signaux d'intercalation du Zinc à température ambiante avec une vitesse de balayage de 60 mV/min dans

- a. le film mince L132 de composition  $\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{5.8}\text{S}_8$  et d'épaisseur 611 Å
- b. les cristallites  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$

Au cours des réactions d'intercalation, les taux de Cuivre et de Molybdène devraient être constants alors que celui de Zinc devrait augmenter. Ici, nous observons une diminution des taux de Molybdène témoignant d'une perturbation des films. La variation du taux de Cuivre, quant à elle, reste dans l'incertitude de l'analyse.

Globalement, les taux de Zinc mesurés à la microsonde révèlent l'insertion des

ions  $Zn^{2+}$  dans les films minces. Ces taux estimés à partir des nombres de Coulombs engagés au cours de la réaction sont semblables à ceux mesurés à la microsonde électronique excepté dans le cas de l'échantillon N24. Pourtant, l'analyse du film mince N24 par rétrodiffusion d'ions (technique RBS : Rutherford Backscattering Spectrometry) a conduit aux mêmes stœchiométries à savoir  $Zn_{2,08}Mo_{5,4}S_8$ .

#### Exemple du film N44

A partir de la surface et de l'épaisseur initiale, nous avons calculé le volume du film. En utilisant les valeurs de la densité volumique et de la masse molaire du film, nous avons pu remonter à la quantité de matière du matériau déposé, soit  $n = 3.43 \times 10^{-9}$  mole.

La quantité totale de Coulombs engagés lors du balayage en intercalation s'élève à 1 mC.

Nous avons alors la relation suivante :  $Q(Zn^{2+}) = 2 \times n(Zn^{2+}) \times \mathcal{F} = 1 \text{ mC}$

Soit  $n(Zn^{2+}) = 5.2 \times 10^{-9}$  mole

Comme le taux de Zinc est directement relié à la quantité de matière, nous estimons la présence de 1.5 Zn/motif.

Par conséquent, le taux de Zinc déterminé à partir du voltampérogramme est identique à celui mesuré à la microsonde électronique.

D'après la définition des signaux et les taux de Zinc insérés dans les films minces, les couches minces sont très réactives. Nous avons pu saturer les échantillons en Zinc (cas de la couche N24).

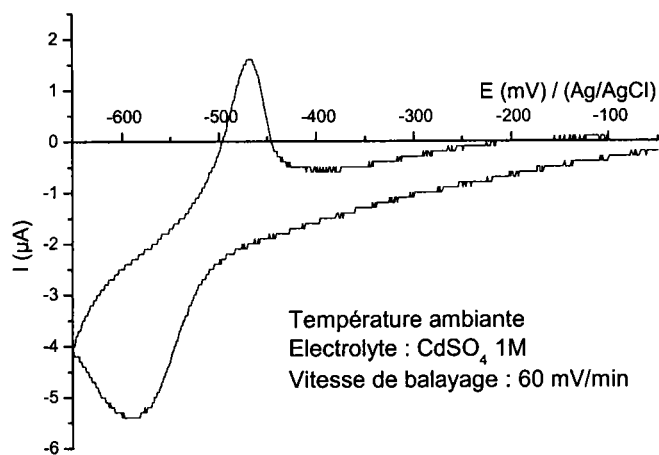
L'étude a été étendue aux intercalations de plus gros cations tels le Cadmium ( $r = 0.97 \text{ \AA}$ ) et le Plomb ( $r = 1.20 \text{ \AA}$ ).

### **II.2.3 - Le Cadmium**

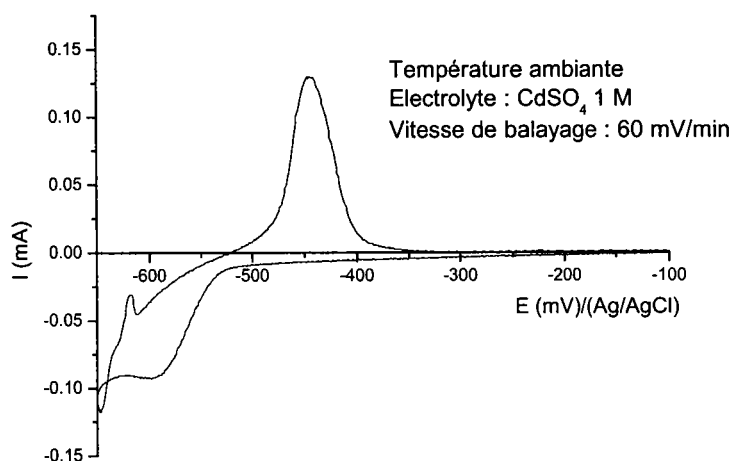
Le composé  $Cd_2Mo_6S_8$ , tout comme le composé  $Zn_2Mo_6S_8$ , pouvant développer des propriétés thermoélectriques ne peut être obtenu par réaction solide directe. Nous avons donc entrepris l'intercalation électrochimique de Cadmium dans les films minces.

Le voltampérogramme représentant l'intercalation de Cadmium dans un film mince (cf. Figure IV.8a) est l'homologue de celui des cristallites (phase  $\alpha Mo_6S_8$ ) (cf.

Figure IV.8b). En effet, les signaux se situent dans les mêmes gammes de potentiel : entre -500 et -650 mV dans le cas des couches minces et entre -525 et -625 mV pour les cristallites  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Les faibles intensités observées dans le cas du film mince sont dues à la quantité de matière.



a.



b.

**Figure IV.7 :** Voltampérogramme de l'intercalation du Cadmium à température ambiante avec une vitesse de balayage de 60 mV/min dans

- a. le film mince N49 de composition  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mo}_{5,3}\text{S}_8$  et d'épaisseur 286 Å
- b. les cristallites  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$

Les déterminations de stœchiométries et d'épaisseur par le programme Stratagem



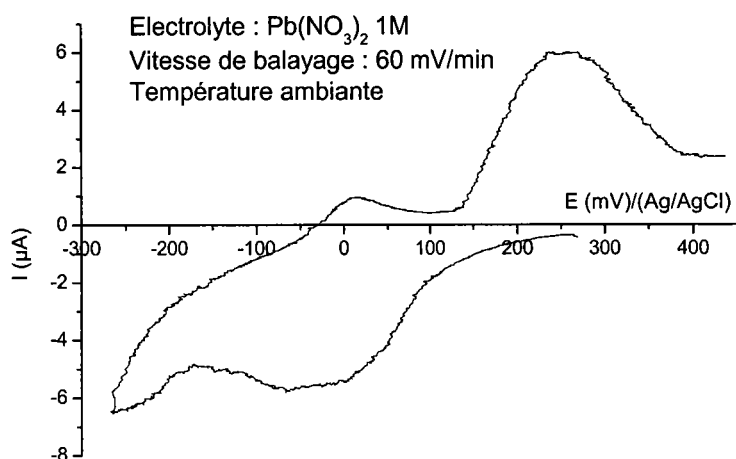
V2.0 témoignent de la présence de Cadmium dans le film et confirment l'augmentation de l'épaisseur du film. En effet, la composition initiale du film était  $\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{5.3}\text{S}_8$  pour 286 Å et après l'application d'un potentiel de -650 mV/(Ag/AgCl), elle est  $\text{Cu}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Mo}_{5.2}\text{S}_8$  pour 309 Å.

La détermination du nombre de Coulombs engagés lors de l'intercalation conduit à 0.8 Cd/motif introduit dans le film mince, ce qui est confirmé par l'analyse à la microsonde électronique.

Contrairement aux intercalations de Zinc, la stœchiométrie maximale en Cadmium pouvant être insérée dans le film n'a pu être atteinte.

## II.2.4 - Le Plomb

Les cristallites  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  n'ont jamais révélé de réactivité électrochimique vis-à-vis du Plomb. Etant donné la réactivité différente des films minces, l'intercalation de Plomb à partir d'une solution molaire de nitrate de Plomb a été conduite sur le film mince L164 (cf. Figure IV.9).



**Figure IV.9 :** Voltampérogramme de l'intercalation du Plomb à température ambiante avec une vitesse de balayage de 60 mV/min dans le film mince L164 de composition  $\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{5.6}\text{S}_8$  et d'épaisseur 717 Å

L'insertion du Plomb se produit en deux étapes. Le premier signal est le plus important et correspond à un système d'intercalation caractérisé par un potentiel normal

de 115 mV en se basant sur le voltampérogramme. Le second signal situé à -125 mV est moins prononcé.

Les différences entre le potentiel du signal cathodique et celui du signal anodique sont élevées et nous permettent de conclure à une diffusion lente témoignant de la difficulté des films à insérer le Plomb ce qui est confirmé par le faible taux de cations insérés. En effet, la détermination des stœchiométries et épaisseurs à la microsonde électronique conduit à un film de caractéristiques  $Pb_{0.2}Mo_{5.7}S_8$  pour 808 Å.

Les études menées sur le film mince L164 inséré en Plomb n'ont montré aucune transition supraconductrice.

### II.3 - BILAN

Les différents traitements effectués sur les couches minces de type  $Cu_yMo_6S_8$  ont montré que les réseaux hôtes sous la forme de film se prêtaient aux réactions de désintercalation et d'intercalation confirmant le bon fonctionnement des propriétés réversibles d'accueil (cf. Tableau IV.5).

En effet, les caractéristiques des échantillons évoluent lors de la désintercalation et de l'intercalation de cations dans le film mince. Lors de la désintercalation, le volume de la maille de la matrice diminue ce qui implique une décroissance de l'épaisseur et, inversement, lors de l'intercalation, le volume de maille augmente ce qui induit un accroissement des épaisseurs des films (cf. Tableau IV.5).

Toutefois, il faut remarquer que des opérations successives affectent la qualité des films, une dégradation entraînant une baisse du nombre de moles présente dans le film est constatée. Cette diminution est plus importante dans le cas des films de type L car, lors de leur oxydation, le Molybdène métallique en excès est éliminé en endommageant le film.

L'intercalation de cations tels le Cuivre, le Zinc et le Plomb témoigne d'une meilleure réactivité des couches minces. En effet, dans le cas du Cuivre, les signaux sont bien mieux définis que lors de son intercalation dans les cristallites  $\alpha Mo_6S_8$  dans les mêmes conditions (température et vitesse de balayage). L'intercalation électrochimique de Zinc dans la couche mince se manifeste par deux signaux distincts alors que, dans le cas

Référence de l'échantillon	Etat initial			Après le 1 <sup>er</sup> traitement			Après le 2 <sup>nd</sup> traitement		
	Composition	e (Å)	n (mole)	Composition	e (Å)	n (mole)	Composition	e (Å)	n (mole)
N24	Cu <sub>1,7</sub> Mo <sub>6,6</sub> S <sub>8</sub>	790	1.21×10 <sup>-8</sup>	Cu <sub>0,0</sub> Mo <sub>5,4</sub> S <sub>8</sub>	721	1.12×10 <sup>-8</sup>	Zn <sub>2,0</sub> Mo <sub>5,3</sub> S <sub>8</sub>	772	1.13×10 <sup>-8</sup>
N36	Cu <sub>2,4</sub> Mo <sub>5,8</sub> S <sub>8</sub>	786	1.18×10 <sup>-8</sup>	Cu <sub>0,1</sub> Mo <sub>5,6</sub> S <sub>8</sub>	672	1.05×10 <sup>-8</sup>	Cu <sub>2,3</sub> Mo <sub>5,5</sub> S <sub>8</sub>	708	1.07×10 <sup>-8</sup>
N44	Cu <sub>3,8</sub> Mo <sub>5,3</sub> S <sub>8</sub>	378	3.98×10 <sup>-9</sup>	Cu <sub>0,6</sub> Mo <sub>5,4</sub> S <sub>8</sub>	304	3.43×10 <sup>-9</sup>	Cu <sub>0,9</sub> Zn <sub>1,5</sub> Mo <sub>5</sub> S <sub>8</sub>	334	3.93×10 <sup>-9</sup>
N49	Cu <sub>3,6</sub> Mo <sub>5,4</sub> S <sub>8</sub>	338	4.37×10 <sup>-9</sup>	Cu <sub>0,2</sub> Mo <sub>5,3</sub> S <sub>8</sub>	286	3.92×10 <sup>-9</sup>	Cu <sub>0,2</sub> Cd <sub>0,8</sub> Mo <sub>5,2</sub> S <sub>8</sub>	309	4.20×10 <sup>-9</sup>
N108	Cu <sub>3,3</sub> Mo <sub>6,4</sub> S <sub>8</sub>	265	2.69×10 <sup>-9</sup>	Cu <sub>3,4</sub> Mo <sub>6,7</sub> S <sub>8</sub>	233	2.59×10 <sup>-9</sup>	—		
L123	Cu <sub>2,0</sub> Mo <sub>6,1</sub> S <sub>8</sub>	632	9.62×10 <sup>-9</sup>	Cu <sub>0,2</sub> Mo <sub>5,8</sub> S <sub>8</sub>	562	9.64×10 <sup>-9</sup>	Cu <sub>0,2</sub> Zn <sub>1,1</sub> Mo <sub>5,8</sub> S <sub>8</sub>	630	9.56×10 <sup>-9</sup>
L125	Cu <sub>3,1</sub> Mo <sub>6,1</sub> S <sub>8</sub>	702	9.31×10 <sup>-9</sup>	Cu <sub>2,8</sub> Mo <sub>6,0</sub> S <sub>8</sub>	745	1.00×10 <sup>-8</sup>	—		
L132	Cu <sub>2,7</sub> Mo <sub>6,2</sub> S <sub>8</sub>	663	2.21×10 <sup>-8</sup>	Cu <sub>0,2</sub> Mo <sub>5,8</sub> S <sub>8</sub>	611	2.17×10 <sup>-8</sup>	Cu <sub>0,2</sub> Zn <sub>1,8</sub> Mo <sub>5,9</sub> S <sub>8</sub>	643	2.12×10 <sup>-8</sup>
L250	Cu <sub>2,3</sub> Mo <sub>9,7</sub> S <sub>8</sub>	512	1.82×10 <sup>-8</sup>	Cu <sub>0,3</sub> Mo <sub>5,8</sub> S <sub>8</sub>	447	1.76×10 <sup>-8</sup>	Cu <sub>2,8</sub> Mo <sub>5,5</sub> S <sub>8</sub>	487	1.63×10 <sup>-8</sup>
L251	Cu <sub>2,9</sub> Mo <sub>8,9</sub> S <sub>8</sub>	828	2.02×10 <sup>-8</sup>	Cu <sub>0,0</sub> Mo <sub>5,8</sub> S <sub>8</sub>	621	2.18×10 <sup>-8</sup>	—		
L252	Cu <sub>3,2</sub> Mo <sub>8,9</sub> S <sub>8</sub>	949	3.21×10 <sup>-8</sup>	Cu <sub>0,2</sub> Mo <sub>5,5</sub> S <sub>8</sub>	692	2.44×10 <sup>-8</sup>	—		
L253	Cu <sub>3,0</sub> Mo <sub>8,6</sub> S <sub>8</sub>	1074	6.55×10 <sup>-8</sup>	Cu <sub>0,8</sub> Mo <sub>7,2</sub> S <sub>8</sub>	831	4.85×10 <sup>-8</sup>	Cu <sub>1,1</sub> Zn <sub>1,1</sub> Mo <sub>6,9</sub> S <sub>8</sub>	954	4.86×10 <sup>-8</sup>

**Tableau IV.5 :** Caractéristiques des couches minces après chaque traitement électrochimique (composition, épaisseur et quantité de matière)

des cristallites, elle se présente sous la forme d'un signal de forte intensité. Quant au Plomb, il n'avait manifesté aucune réactivité électrochimique vis-à-vis de cristallites. La présence de signaux révèle une réactivité plus accrue du réseau hôte  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  sous la forme de films minces.

### **III - ETUDE DE LA DIFFUSION DU CUIVRE**

#### **III.1 - PRESENTATION**

Afin d'apporter plus de renseignements sur les films minces, nous avons entrepris une étude de spectroscopie d'impédance électrochimique sur différents échantillons.

Etant donné la confection des électrodes de cristallites, nous ne pouvions connaître la quantité de matière engagée et, par conséquent, nous étions dans l'impossibilité de déterminer le coefficient de diffusion du Cuivre ou d'autres cations dans les matrices. Dans le cas des films minces dont les caractéristiques (composition, épaisseur et surface) sont connues, nous sommes en mesure d'évaluer les coefficients de diffusion dans cette matrice et de le comparer à ceux estimés dans les poudres [66].

#### **III.2 - SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE**

##### **III.2.1 - Principe**

Il s'agit d'une technique électrochimique non stationnaire. Elle consiste à analyser l'interface électrode - électrolyte et d'en déduire les paramètres cinétiques du système électrochimique. En effet, les phénomènes réactionnels sont différenciés par leur temps de relaxation : les réactions à l'interface (transferts de charge) sont généralement plus rapides que les phénomènes de transport en solution et en phase solide (diffusion).

Le principe réside dans l'étude de la réponse en courant d'un système suite à l'imposition d'une perturbation de potentiel alternative sinusoïdale de fréquence variable. L'acquisition d'un spectre se fait souvent de la plus haute fréquence à la plus basse.

Le signal d'excitation, exprimé en fonction du temps, a la forme suivante :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \text{ avec } \omega, \text{ la pulsation } (\omega = 2\pi f \text{ avec } f, \text{ la fréquence en Hz})$$

Dans le cas d'un système électrochimique, pour une faible amplitude du potentiel (cf. paragraphe III.2.2), la réponse en courant est de même fréquence mais présente un déphasage  $\phi$  :

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t + \phi)$$

L'impédance est alors définie comme suit :  $Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$  et est donc une

fonction de la fréquence appliquée au système électrochimique.

### III.2.2 - Mesures expérimentales

L'acquisition d'un spectre nécessite deux conditions expérimentales pour obtenir une mesure valable et exploitable.

Tout d'abord, chaque système électrochimique étudié doit rester stable lors de l'application d'une perturbation de fréquence variable. La durée de la mesure étant liée au domaine du spectre, il convient de choisir la plage de fréquence balayée (haute fréquence, durée de la perturbation très courte et basse fréquence, durée de la perturbation très longue).

Deuxièmement, la mesure issue de la spectroscopie d'impédance électrochimique est exploitable uniquement pour des signaux d'amplitude suffisamment faibles pour que la réponse globale de l'électrode soit linéaire.

Effectivement, par définition, un système électrochimique n'est pas linéaire. La réponse en potentiel présente différentes harmoniques : lors de l'application d'une perturbation  $E_0 \sin \omega t$ , la réponse en courant s'exprime par la relation suivante :

$$I = \sum_{i=1}^n I_i \sin(i\omega t + \phi_i)$$

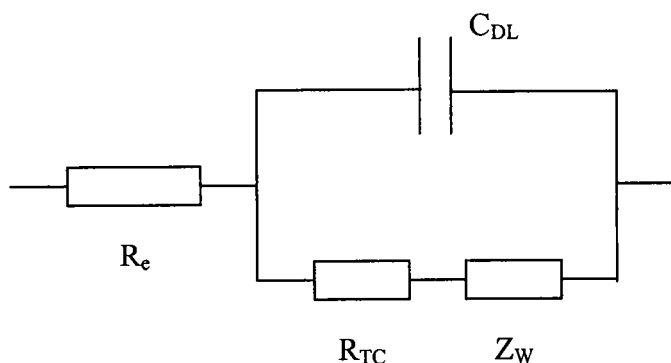
Afin de se placer dans des conditions de pseudo-linéarité, la perturbation appliquée sera de faible amplitude et dans ce cas, l'expression du courant sera :

$$I = I_1 \sin(\omega t + \phi_1)$$

### III.2.3 - Circuit équivalent de Randles

L'interprétation théorique des mesures doit s'appuyer sur un modèle réactionnel calculé à partir d'un circuit électrique dont les composants représentent des éléments des processus électrochimiques interfaciaux.

Dans notre cas, l'utilisation du circuit de Randles (cf. Figure IV.10) est judicieux car il tient compte de la diffusion des cations à basse fréquence.



**Figure IV.10 :** Circuit équivalent de Randles pour une réponse en fréquence d'un système électrochimique avec transfert de charge et diffusion des espèces électroactives

Les différents éléments du circuit ( $R_e$  : résistance de l'électrolyte ;  $C_{DL}$  : capacité de double couche de l'interface électrode – électrolyte ;  $R_{TC}$  : résistance de transfert de charge et  $Z_W$  : impédance complexe caractérisant la diffusion des espèces électroactives, plus connue sous le nom d'impédance de Warburg) sont décrits dans les paragraphes suivants.

### III.2.4 - La résistance de l'électrolyte

Il s'agit de la résistance de la solution entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Comme la conduction est assurée par les particules chargées (cations positivement et anions négativement),  $R_e$  dépend de la concentration ionique, du type d'ions et de la température mais aussi de la géométrie de la surface effective<sup>1</sup> de l'électrode de travail (S), de la résistivité de la solution et de la géométrie de la cellule.

<sup>1</sup> : la surface effective correspond à celle sur laquelle le processus électrochimique se déroule. Selon la rugosité, cette surface peut être largement supérieure à celle tenant compte uniquement de la géométrie de l'électrode.

Du fait d'une distribution du courant dans l'électrolyte non uniforme, la résistivité de l'électrolyte n'est pas une grandeur facilement estimable.

### III.2.5 - La capacité de double couche

Elle correspond à la double couche électrique existant à l'interface électrode - électrolyte lors de l'application d'un potentiel et est assimilée à un condensateur plan.

L'expression générale de son impédance est :  $Z = \frac{1}{jC_{DL}\omega}$

Généralement, le système a un comportement non idéal nécessitant l'introduction de l'élément à phase constante noté CPE (Constant Phase Element) ayant une impédance :

$$Z = K(j\omega)^{-\alpha}$$

Avec, dans le cas idéal,  $K = \frac{1}{C_{DL}}$  et  $\alpha = 1$ .

Pour l'élément à phase constante,  $\alpha$  est considéré comme une constante empirique et est strictement inférieur à 1. Cet écart au cas idéal peut avoir plusieurs origines et est parfois interprété par la rugosité de l'électrode de travail [90].

### III.2.6 - La résistance de transfert de charge

Elle caractérise le transfert de charge à l'interface électrode – électrolyte lors d'une réaction électrochimique :

$$\frac{1}{R_{TC}} = \left( \frac{\partial I}{\partial E} \right)_c \quad \text{avec } c, \text{ concentrations des espèces électroactives à l'interface}$$

métal/électrolyte.

Lorsque le système électrochimique est à l'équilibre, l'expression de la résistance de transfert de charge devient :

$$R_{TC} = \frac{RT}{nF i_0} \quad \text{avec } i_0, \text{ densité de courant d'échange ; } R, \text{ constante des gaz ; } n, \text{ nombre d'électrons échangés ; et } F, \text{ constante de Faraday (96500 C).}$$

### III.2.7 - L'impédance de Warburg

Dans le cas de la diffusion semi-infinie, elle est définie par la relation suivante :

$Z_W = A\omega^{-1/2} - jA\omega^{-1/2}$  où  $A$  est une constante dépendant entre autre des coefficients de diffusion des espèces.

Nous pouvons remarquer que quelle que soit la fréquence, les parties réelle et imaginaire ont les mêmes valeurs.

Nous avons déterminé l'expression de la constante  $A$  dans le cas de la diffusion de cations dans une structure hôte (cf. paragraphe III.2.9).

### III.2.8 - Représentation dans le plan complexe

Les représentations graphiques sous la forme d'un diagramme de Nyquist (partie réelle en fonction de la partie imaginaire :  $Z_{réelle} = f(-Z_{imaginaire})$ ) (cf. Figure IV.11) sont composés de deux parties distinctes : la première est un demi-cercle alors que la seconde est une droite de pente  $45^\circ$ .

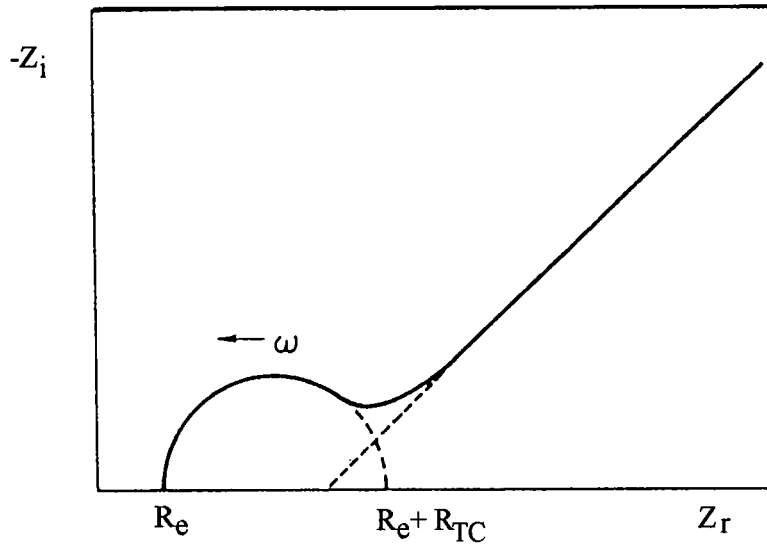
La réponse en fréquence du circuit est gouvernée par la relative importance de la résistance de transfert de charge par rapport à l'impédance de Warburg. La partie basse fréquence est gouvernée par l'impédance de Warburg alors que, à haute fréquence, celle-ci est négligeable et n'interviennent que les phénomènes de transfert de charge et de capacité de double couche.

Les paramètres du circuit équivalent peuvent être déduits des caractéristiques géométriques des spectres.

Le prolongement du demi-cercle coupe l'axe réel en deux points, chacun de ces points correspondant à une résistance. Pour les fréquences les plus élevées (à gauche), le point d'intersection avec l'axe des abscisses donne la résistance de la solution  $R_e$ . Aux fréquences les plus faibles, celui-ci correspond à la somme  $R_e + R_{TC}$ . Le rayon du demi-cercle vaut ainsi la moitié de la résistance de transfert de charge. Le point situé au sommet du cercle est défini comme étant la pulsation caractéristique ( $\omega_c$ , l'inverse de la constante de temps) où  $\omega_c = 1/C_{DL}R_{TC}$ .

La droite caractérise le comportement diffusionnel des espèces électroactives.

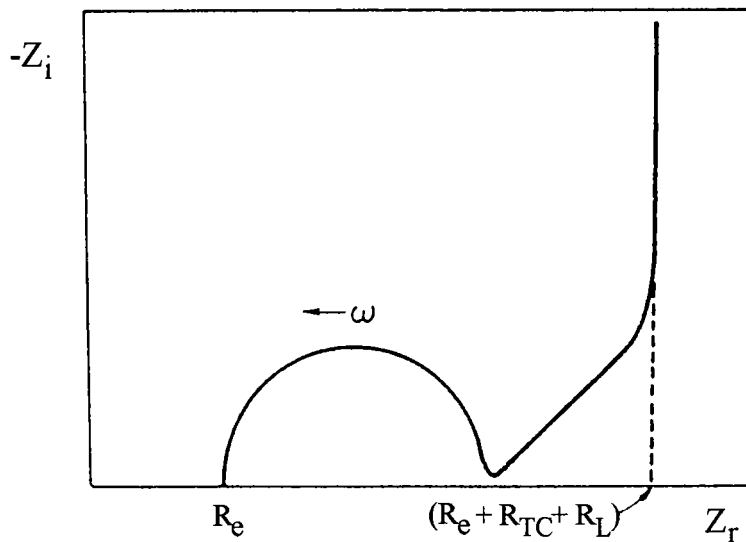




**Figure IV.11** : Représentation graphique d'un spectre d'impédance électrochimique dans le cas de la diffusion semi-infinie

*Cas particulier de la diffusion finie :*

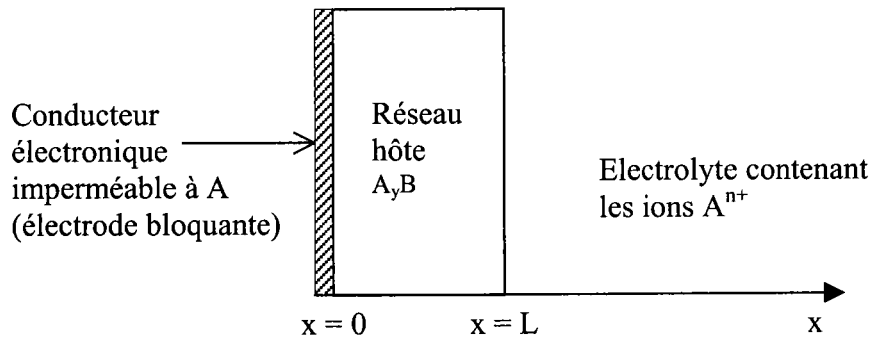
Pour de faibles épaisseurs et en-dessous d'une certaine pulsation  $\omega_L$ , la perturbation est telle qu'il n'y a plus de gradient de concentration dans le film et l'impédance s'identifie au comportement d'électrode bloquante. Le spectre représentant ce phénomène (cf. Figure IV.12) témoigne de la présence supplémentaire d'une droite de pente  $90^\circ$  aux fréquences les plus faibles (à droite).



**Figure IV.12** : Représentation graphique d'un spectre d'impédance électrochimique dans le cas d'une électrode bloquante avec diffusion finie.

### III.2.9 - Cas particulier de la diffusion de cations dans un réseau hôte

Nous avons déterminé l'expression de l'impédance de Warburg à partir du coefficient de diffusion d'une espèce A électroactive dans une électrode conductrice  $A_yB$  d'épaisseur  $L$  et représentée par la Figure IV.13 [91].



**Figure IV.13 :** Système utilisé pour déterminer les solutions des équations de diffusion,  $n$  étant la charge portée par les cations A

La première loi de Fick donne l'expression du courant de diffusion  $i_d$  :

$$i_d = -\tilde{D} \left( \frac{\partial[\delta C_A]}{\partial x} \right)_{x=L} \cdot \frac{nF}{N} \quad (1)$$

avec  $\tilde{D}$ , le coefficient de diffusion de l'espèce A ;  $C_A$ , la concentration de l'espèce A ;  $F$  la constante de Faraday et  $N$  le nombre d'Avogadro.

Nous allons montrer les grandes lignes de calcul [91] pour déterminer le terme  $\left( \frac{\partial[\delta C_A]}{\partial x} \right)_{x=L}$ .

La perturbation en potentiel sinusoïdale appliquée s'écrit :  $\delta E = V_0 \sin \omega t$  (2).

Pour de très faibles variations de potentiel, nous pouvons admettre que :

$$\frac{\delta E}{\delta X_A} \cong \frac{dE}{dX_A} \quad (3) \text{ et par conséquent,}$$

$$\delta X_A(t) = (dE/dX_A)_{X_A}^{-1} \cdot V_0 \sin \omega t \quad (4)$$

$X_A$  étant la fraction molaire de l'espèce A.

L'équation (4) exprime la variation de la fraction molaire de l'espèce A à l'interface électrode – électrolyte lors de l'application d'une faible perturbation

alternative en potentiel. La valeur de  $(dE/dX_A)_{X_A}$  est donnée par la dérivée de la courbe de titration coulométrique à la composition  $X_A$ . En effet, comme  $C_A = X_A \cdot V_M / \mathcal{V}$  alors :

$$\delta C_A(t) = \frac{N}{V_M} \cdot \left( \frac{dE}{dy} \right)_y^{-1} \cdot V_0 \sin \omega t \quad (5)$$

avec  $V_M$ , volume molaire du composé  $A_yB$  considéré constant lors de l'intercalation de  $\delta y$  et  $y$  la stœchiométrie en A. Ceci implique que la concentration de l'espèce A ( $C_A$ ) est une fonction linéaire du potentiel.

La résolution de la seconde loi de Fick  $\frac{\partial[\delta C_A(x,t)]}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2[\delta C_A]}{\partial x^2}$  (6) conduit à la

solution suivante :

$$\delta C_A(x,t) = \alpha B \sin(\omega t + \phi) \quad (7)$$

avec  $\alpha = \frac{N}{V_M} \cdot \left( \frac{dE}{dy} \right)^{-1} \cdot V_0$ ,  $B = |f|$ ,  $\phi = \arg(f)$  et  $f = \frac{\cosh kx \cdot (1+j)}{\cosh kL \cdot (1+j)}$  avec

$$k = (\omega/2\tilde{D})^{1/2}.$$

Etant donné les conditions limites suivantes :

- $\delta C_A(x,0) = 0$  (8) témoignant d'une concentration de la solution uniforme avant la perturbation en potentiel ;
- $\partial[\delta C_A(0,t)]/\partial x = 0$  (9) traduisant l'imperméabilité de l'interface substrat - réseau hôte à l'espèce A (électrode bloquante),

la solution de l'équation (6) devient :

$$\left( \frac{\partial[\delta C_A]}{\partial x} \right)_{x=L} = \tau \sin(\omega t + \beta) \quad (10)$$

avec  $\tau = (\alpha k / \sqrt{2d})(h^2 + s^2)^{1/2}$ ,  $\beta = \arctan\left(\frac{h+s}{h-s}\right)$ ,  $h = \sinh(2kL)$ ,  $s = \sin(2kL)$  et  $d = \cosh^2(kL) \cdot \cos^2(kL) + \sinh^2(kL) \cdot \sin^2(kL)$ .

En remplaçant l'expression de  $\left( \frac{\partial[\delta C_A]}{\partial x} \right)_{x=L}$  dans l'équation (1), le courant de diffusion

peut s'écrire sous la forme de :  $i_d = -\tilde{D} \frac{nF}{N} \cdot \tau \sin(\omega t + \beta)$  dont l'amplitude  $i_0$  s'exprime

par la relation :

$$i_0 = -\frac{nF}{2V_M} \left( \frac{dE}{dy} \right)^{-1} \cdot V_0 (\omega \tilde{D})^{1/2} \left( \frac{h^2 + s^2}{d^2} \right)^{1/2} \quad (11).$$

L'expression de l'impédance Z devient :

$$Z = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{i_0 S \sin(\omega t + \beta)} \quad (12) \quad \text{avec } S \text{ la surface de l'échantillon.}$$

Deux cas peuvent être envisagés : les diffusions semi-infinie et finie.

### 1<sup>er</sup> cas : La diffusion semi-infinie

Des approximations de l'expression de  $i_0$  peuvent être faites dans le cas où le coefficient de diffusion est faible ou l'épaisseur de l'échantillon est élevée c'est-à-dire  $kL \gg 1$ .

Dans ces conditions, l'expression  $(h^2 + s^2)^{1/2}/d$  est égale à 2 et l'expression (11) s'écrit sous la forme :

$$i_0 = -\frac{nV_0 F}{V_M} \left( \frac{dE}{dy} \right)^{-1} \cdot (\omega \tilde{D})^{1/2} \quad (13) \quad \text{et } \beta = \arctan(1) = \pi/4.$$

L'impédance Z qui en découle est :  $|Z| = \left| \frac{V_0}{i_0 S} \right| = \left| \frac{V_M (dE/dy)}{n \tilde{D}^{1/2} S F} \cdot \omega^{-1/2} \right|$ .

Comme l'expression générale de Z conduit à  $|Z| = |A' \cdot (2\omega)^{-1/2}|$  avec  $A'$ , préfacteur de Warburg dans le cas de la diffusion en phase solide, alors :

$$A' = \left| \frac{V_M (dE/dy)}{\sqrt{2} n \tilde{D}^{1/2} S F} \right| \quad (14)$$

Dans le cas de la diffusion semi-finie, la représentation graphique de la diffusion dans un diagramme de Nyquist est une droite inclinée d'un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'axe représentant la partie réelle. Si l'échantillon est connu (surface, volume molaire et courbe de titration), le coefficient de diffusion des espèces peut être déterminé.

### 2<sup>ème</sup> cas : La diffusion limite

Pour des échantillons très fins avec des coefficients de diffusion élevés, nous observons à basse fréquence  $kL \ll 1$ , c'est-à-dire  $\omega \ll 2 \tilde{D} / L^2$ . L'expression de  $i_0$  devient :

$$i_0 = -\frac{nV_0 F}{V_M} \left( \frac{dE}{dy} \right)^{-1} \cdot L \omega \quad (15) \quad \text{et } \beta = \arctan(\infty) = \pi/2.$$

Le courant est indépendant du coefficient de diffusion et est déphasé de  $90^\circ$  par rapport à la tension. Dans ces conditions, la partie imaginaire s'écrit sous la forme :

$$|Z_i| = \left| \frac{V_0}{i_0 S} \sin \beta \right| = \left| \frac{V_M (dE/dy)}{n S F L \omega} \right| = \frac{1}{\omega C_L}$$

Par conséquent,  $\frac{1}{C_L} = \left| \frac{V_M (dE/dy)}{nSL\mathcal{F}} \right|$  (16) est définie comme la capacité limite à basse fréquence (cf. graphe IV.12).

La partie réelle  $R_L$ , résistance limite à basse fréquence, est alors définie par la relation [91] :

$$R_L = \left| \frac{V_M}{nS\mathcal{F}} \left( \frac{dE}{dy} \right) \left( \frac{L}{3\tilde{D}} \right) \right| \quad (17).$$

*Remarque :*

Pour que l'on puisse observer cette transition du régime dans un domaine de fréquence expérimentalement accessible, il faut que  $\omega_L$  soit supérieur à  $0.06 \text{ rad.s}^{-1}$  c'est-à-dire une fréquence limite supérieure à 10 mHz.

### III.3 - PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Comme nous avons pu le constater, la spectroscopie d'impédance peut renseigner sur la diffusion des cations mais également sur d'autres paramètres cinétiques permettant la caractérisation de l'interface électrochimique.

#### III.3.1 - Les analyses

Nous avons procédé à une étude sur des échantillons de type  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  avec  $y$  variable, d'épaisseur comprise entre 200 et 1000 Å et ne présentant aucune épitaxie. L'étude s'est restreinte à des films minces issus de la même enceinte d'ablation (type N). Pour chaque échantillon, un à plusieurs spectres consécutifs ont été réalisés.

Chaque échantillon a été analysé à la microsonde électronique avant et après chaque spectre d'impédance. Ces mesures de stœchiométrie et d'épaisseur décrites dans le Chapitre II permettent de vérifier si ce type de mesure électrochimique est perturbateur ou non pour l'échantillon.

### III.3.2 - Les conditions expérimentales

Le dispositif électrochimique ainsi que le montage des films minces en électrode de travail ont été décrits dans le Chapitre II. L'électrolyte utilisé est une solution de sulfate de cuivre molaire préalablement dégazée. L'appareillage utilisé est un potentiostat PGZ-301 de marque Radiometer piloté par le logiciel Voltmaster 4.

Le spectre d'impédance électrochimique a été obtenu en appliquant une perturbation sinusoïdale d'amplitude 5 mV autour de la position d'équilibre du système correspondant au potentiel à circuit ouvert après 20 minutes de dégazage. Les fréquences des signaux alors imposées sont variées de 50 kHz à quelques mHz (de 200 mHz à 5 mHz). L'ajustement des paramètres du circuit équivalent de Randles à partir des spectres expérimentaux a été réalisé à l'aide du logiciel « Equivalent Circuit » écrit par B.A. Boukamp.

## III.4 - LES SPECTRES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

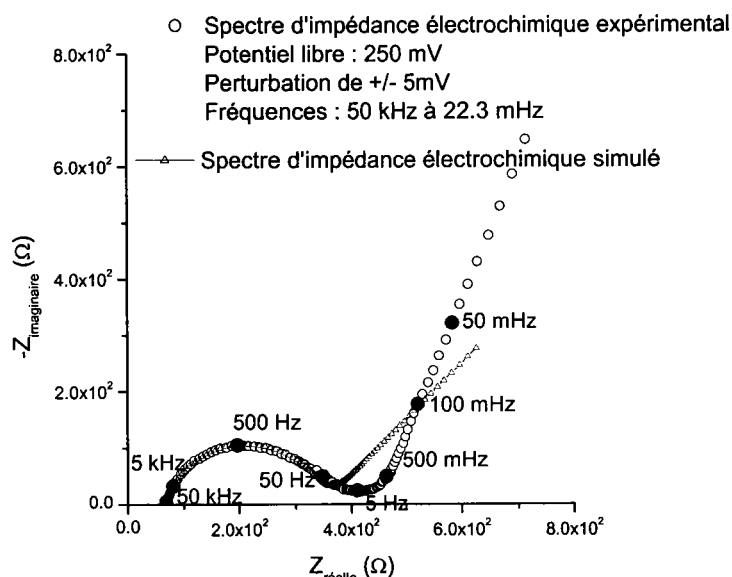
### III.4.1 - Analyses qualitatives

Au cours des différentes expériences, deux types de spectres d'impédance électrochimique ont pu être obtenus : l'un est relatif à un comportement d'électrode présentant une diffusion semi-infinie (cf. Figure IV.14) alors que l'autre présente une allure analogue à celle d'une électrode bloquante avec diffusion finie (cf. Figure IV.15).

Comparativement aux spectres théoriques calculés, les spectres expérimentaux présentent un angle de la droite de diffusion par rapport à l'axe des abscisses supérieur à  $45^\circ$ . Dans le cas de l'électrode bloquante, pour des fréquences inférieures à la fréquence limite de diffusion, la droite présente un angle inférieur à  $90^\circ$ .

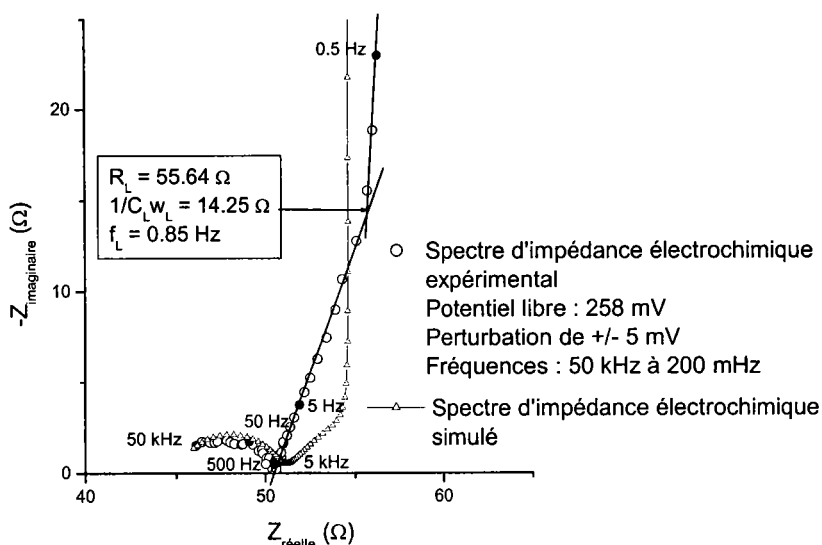
L'origine de ces divergences par rapport à la simulation peut être liée à l'inhomogénéité du dépôt : en effet, les analyses à la microsonde montrent des écarts dans les stœchiométries.

Cet écart des spectres expérimentaux par rapport aux spectres théoriques peut être lié au dispositif expérimental. En effet, les contacts électriques sont placés sur les contours de la couche mince et non pas en-dessous comme dans le cas du modèle utilisé



Valeurs des paramètres utilisés pour le spectre simulé :  $R_e = 66.4 \Omega$  ;  $R_{TC} = 311.8 \Omega$  ;  $C_{DL} = 6.89 \mu F \cdot s^{0.21}$  ;  $\alpha = 0.79$  et le préfacteur de Warburg  $A, A' = 5.45 \times 10^{-3}$

**Figure IV.14** : Spectres d'impédance électrochimique de la couche mince N17 de composition  $Cu_{1.8}Mo_{6.3}S_8$  et d'épaisseur  $392 \text{ \AA}$



Valeurs des paramètres utilisés pour le spectre simulé :  $R_e = 45.6 \Omega$  ;  $R_{TC} = 3.66 \Omega$  ;  $C_{DL} = 2.26 \mu F$  ;  $\alpha = 1$  ;  $B = 0.798 s^{1/2}$  et  $Y_0 = 7.323 \times 10^{-1} \Omega^{-1}$

(avec  $B = \frac{L}{\sqrt{D}}$  ,  $Y_0 = \frac{nF}{V_M} \left( \frac{dE}{dy} \right)^{-1} \sqrt{D}$  et  $\tilde{D} = 4 \times 10^{-11} cm^2 \cdot s^{-1}$ )

**Figure IV.15** : Spectres d'impédance électrochimique de la couche mince N56 de composition  $Cu_{2.8}Mo_{5.4}S_8$  et d'épaisseur  $462 \text{ \AA}$

pour établir l'expression de l'impédance de Warburg (cf. Figure IV.13). Cette disposition peut engendrer des propriétés électriques non uniformément réparties. La couche mince est non équipotentielle sur sa surface, ce qui peut impliquer des variations de concentration en cations sur l'échantillon.

La rugosité géométrique pouvant entraîner des droites inclinées d'un angle différent de  $45^\circ$  [90] ne peut être mise en cause ici. En effet, les échantillons présentent des écarts maxima d'épaisseur de 2 Å pour 10 Å [92], ce qui paraît négligeable.

### III.4.2 - Evolution des caractéristiques du film mince

D'après les analyses à la microsonde électronique (cf. Tableau IV.6), les caractéristiques initiales des films (composition et épaisseur) subissent une évolution après le spectre d'impédance électrochimique. Globalement, le taux de Cuivre ainsi que l'épaisseur du film diminuent après l'application d'une perturbation sinusoïdale. Or la spectrométrie d'impédance électrochimique est a priori une technique non perturbatrice.

Les variations des caractéristiques du film mince peuvent trouver leur origine :

- soit de conditions aux limites inadaptées (désintercalation lors de l'application d'une perturbation aux basses et/ou hautes fréquences) ce qui conduirait à conclure que la spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux films minces de type  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  est une méthode perturbatrice,
- soit de la réactivité du réseau hôte comme l'atteste les diminutions des taux de Molybdène ce qui serait une cause supplémentaire possible de l'écart observé entre les spectres théoriques et expérimentaux.
- soit le potentiel appliqué n'est pas le potentiel d'équilibre c'est-à-dire un potentiel anodique ce qui est lié au caractère métastable des couches minces.



Echantillon	Premier spectre d'impédance				Second spectre d'impédance			
	Avant		Après		Avant		Après	
	Stœchiométrie	e (Å)	Stœchiométrie	e (Å)	Stœchiométrie	e (Å)	Stœchiométrie	e (Å)
N17	$\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_{6.3}\text{S}_8$	392	$\text{Cu}_{1.4}\text{Mo}_{6.1}\text{S}_8$	392	$\text{Cu}_{1.1}\text{Mo}_{6.0}\text{S}_8$	365	$\text{Cu}_{1.0}\text{Mo}_{5.6}\text{S}_8$	393
N22	$\text{Cu}_{2.6}\text{Mo}_{6.2}\text{S}_8$	1013	$\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_{6.1}\text{S}_8$	1050	$\text{Cu}_{1.2}\text{Mo}_{5.7}\text{S}_8$	1091	$\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_{5.8}\text{S}_8$	993
N23	$\text{Cu}_{2.4}\text{Mo}_{6.1}\text{S}_8$	837	$\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_{5.9}\text{S}_8$	869	$\text{Cu}_{1.4}\text{Mo}_{5.7}\text{S}_8$	840	$\text{Cu}_{1.2}\text{Mo}_{5.7}\text{S}_8$	842
N130	$\text{Cu}_{3.2}\text{Mo}_{7.16}\text{S}_8$	791	$\text{Cu}_{2.2}\text{Mo}_{6.6}\text{S}_8$	829	$\text{Cu}_{2.15}\text{Mo}_{6.6}\text{S}_8$	829	$\text{Cu}_{1.7}\text{Mo}_{6.2}\text{S}_8$	734
N131	$\text{Cu}_{2.3}\text{Mo}_{6.4}\text{S}_8$	335	$\text{Cu}_{1.0}\text{Mo}_{6.4}\text{S}_8$	305	$\text{Cu}_{1.0}\text{Mo}_{6.4}\text{S}_8$	305	$\text{Cu}_{1.7}\text{Mo}_{6.6}\text{S}_8$	475
N132	$\text{Cu}_{2.3}\text{Mo}_{6.5}\text{S}_8$	485	$\text{Cu}_{1.7}\text{Mo}_{6.3}\text{S}_8$	457	$\text{Cu}_{1.7}\text{Mo}_{6.3}\text{S}_8$	457	$\text{Cu}_{1.5}\text{Mo}_{6.4}\text{S}_8$	399
N133	$\text{Cu}_{1.1}\text{Mo}_{6.6}\text{S}_8$	208	$\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{6.9}\text{S}_8$	170	$\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{6.9}\text{S}_8$	170	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{6.5}\text{S}_8$	192
N134	$\text{Cu}_{1.5}\text{Mo}_{6.6}\text{S}_8$	365	$\text{Cu}_{1.5}\text{Mo}_{6.6}\text{S}_8$	339	$\text{Cu}_{1.5}\text{Mo}_{6.6}\text{S}_8$	339	$\text{Cu}_{1.2}\text{Mo}_{6.6}\text{S}_8$	366
N135	$\text{Cu}_{1.2}\text{Mo}_{6.2}\text{S}_8$	300	$\text{Cu}_{1.7}\text{Mo}_{6.5}\text{S}_8$	462	$\text{Cu}_{1.7}\text{Mo}_{6.5}\text{S}_8$	462	$\text{Cu}_{1.3}\text{Mo}_{6.4}\text{S}_8$	491

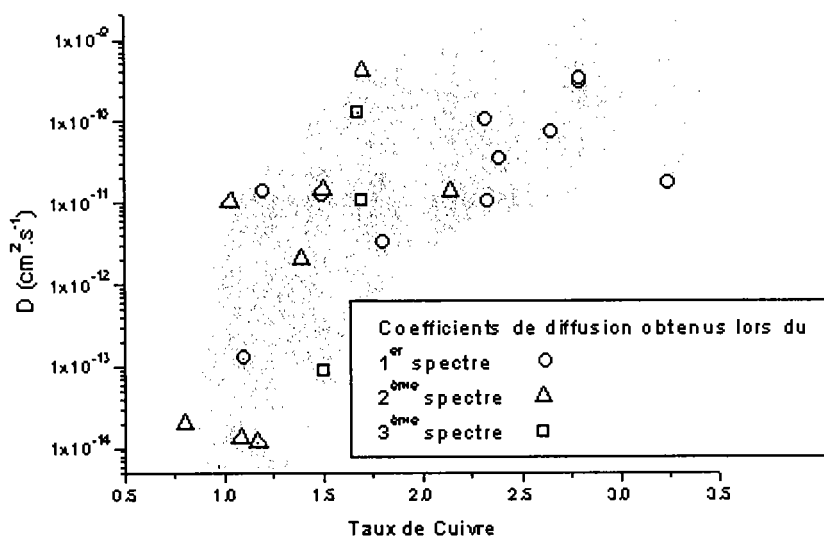
**Tableau IV.6** : Compositions et épaisseurs des films avant et après chaque spectre d'impédance électrochimique

Malgré des écarts entre les spectres expérimentaux et les spectres théoriques calculés à partir du circuit équivalent de Randles, et des variations de stœchiométrie en Cuivre et en Molybdène au cours du spectre d'impédance témoignant d'une réactivité hétérogène du film mince, nous avons tout de même exploité de manière quantitative les spectres d'impédance obtenus à partir de films minces de type  $Cu_yMo_6S_8$  à partir du modèle de Warburg. Nous nous sommes appuyé pour cela, sur les relations théoriques liant l'impédance de Warburg aux paramètres cinétiques électrochimiques dans le cas d'une diffusion d'un cation dans un réseau hôte (cf. paragraphe III.2.9).

### III.5 - EVOLUTION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

#### III.5.1 - Selon les taux d'intercalation dans les films

A partir de différents spectres d'impédance et pour chaque échantillon, les caractéristiques du circuit de Randles ont été déterminées et ont permis d'en déduire le coefficient de diffusion du Cuivre dans le film. Il est alors possible de tracer la variation de ce coefficient en fonction du taux de Cuivre présent initialement dans le film (cf. Figure IV.16).



**Figure IV.16 :** Evolution du coefficient de diffusion du Cuivre  $\tilde{D}$  selon le taux de Cuivre présent dans le film

Dans les films minces, pour des taux de Cuivre inférieurs à 1.5, les valeurs des coefficients sont de l'ordre de  $10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  et, pour des taux plus élevés (la valeur maximale de  $4.10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  étant obtenue pour  $y = 1.7$ ) sont supérieures.

Nous constatons que le coefficient de diffusion ne varie pas de manière continue avec le taux de cuivre dans le film contrairement à ce qu'avait remarqué C. Fischer et al. [66]. Ces précédentes études avait été menées sur des échantillons de cristallites de type  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$  compactées ; les mesures du coefficient de diffusion résultaient de la technique GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique). Nous notons que les coefficients de diffusion du Cuivre déterminés dans les films minces sont plus faibles que ceux obtenus pour les cristallites (de  $10^{-9}$  à  $3.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) [66].

Pour deux échantillons différents mais de stœchiométrie proche, les valeurs des coefficients de diffusion obtenues sont distinctes. Ces valeurs des coefficients de diffusion disparates témoignent d'un comportement propre à chaque échantillon. En fait, chaque échantillon paraît unique et présente donc une réactivité spécifique. Par conséquent, nous avons étudié de manière indépendante les évolutions des différentes caractéristiques du circuit équivalent de Randles pour chaque échantillon.

### **III.5.2 - Selon les taux d'intercalation pour chaque film**

Dans le Tableau IV.7, pour chaque film, les coefficients de diffusion du Cuivre dans la structure hôte sont répertoriés à l'issue de chaque spectre. Nous observons une évolution de ce coefficient parallèlement à celle du taux de Cuivre initial dans le film. Lorsque le taux de Cuivre diminue dans le film, cela conduit à une diminution du coefficient de diffusion.

Dans le cas particulier où le spectre d'impédance conduit à l'intercalation de Cuivre (exemple de la couche mince N135), une augmentation du coefficient de diffusion est observée.

Seule la couche mince N130 présente un comportement opposé : malgré la baisse du taux de Cuivre dans le film, le coefficient de diffusion augmente.

Pour de très faibles variations de stœchiométrie (exemple de la couche N134 dont le taux de Cuivre reste inchangé après le spectre d'impédance), les valeurs des coefficients de diffusion ne subissent pas de variation significative.

Echantillon	Premier spectre d'impédance			Second spectre d'impédance			Troisième spectre d'impédance		
	Stœchiométrie	e (Å)	$\tilde{D}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Stœchiométrie	e (Å)	$\tilde{D}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Stœchiométrie	e (Å)	$\tilde{D}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
N17	Cu <sub>1.8</sub> Mo <sub>6.3</sub> S <sub>8</sub>	392	3.3×10 <sup>-12</sup>	Cu <sub>1.1</sub> Mo <sub>6.0</sub> S <sub>8</sub>	365	1.3×10 <sup>-14</sup>	—		
N22	Cu <sub>2.6</sub> Mo <sub>6.2</sub> S <sub>8</sub>	1013	7.4×10 <sup>-11</sup>	Cu <sub>1.2</sub> Mo <sub>5.7</sub> S <sub>8</sub>	1091	1.2×10 <sup>-14</sup>	—		
N23	Cu <sub>2.4</sub> Mo <sub>6.1</sub> S <sub>8</sub>	837	4.6×10 <sup>-13</sup>	Cu <sub>1.4</sub> Mo <sub>5.7</sub> S <sub>8</sub>	840	4.6×10 <sup>-13</sup>	—		
N56	Cu <sub>2.8</sub> Mo <sub>5.4</sub> S <sub>8</sub>	462	2.9×10 <sup>-10</sup>	—			—		
N57	Cu <sub>2.8</sub> Mo <sub>6.8</sub> S <sub>8</sub>	545	3.3×10 <sup>-10</sup>	—			—		
N130	Cu <sub>3.2</sub> Mo <sub>7.16</sub> S <sub>8</sub>	791	1.7×10 <sup>-11</sup>	Cu <sub>2.15</sub> Mo <sub>6.6</sub> S <sub>8</sub>	829	1.4×10 <sup>-11</sup>	Cu <sub>1.7</sub> Mo <sub>6.2</sub> S <sub>8</sub>	734	1.3×10 <sup>-10</sup>
N131	Cu <sub>2.3</sub> Mo <sub>6.4</sub> S <sub>8</sub>	335	1.0×10 <sup>-10</sup>	Cu <sub>1.0</sub> Mo <sub>6.4</sub> S <sub>8</sub>	305	5.4×10 <sup>-11</sup>	Cu <sub>1.7</sub> Mo <sub>6.6</sub> S <sub>8</sub>	475	1.1×10 <sup>-11</sup>
N132	Cu <sub>2.3</sub> Mo <sub>6.5</sub> S <sub>8</sub>	485	1.0×10 <sup>-11</sup>	Cu <sub>1.7</sub> Mo <sub>6.3</sub> S <sub>8</sub>	457	—	Cu <sub>1.5</sub> Mo <sub>6.4</sub> S <sub>8</sub>	399	8.7×10 <sup>-14</sup>
N133	Cu <sub>1.1</sub> Mo <sub>6.6</sub> S <sub>8</sub>	208	1.3×10 <sup>-13</sup>	Cu <sub>0.8</sub> Mo <sub>6.9</sub> S <sub>8</sub>	170	2.0×10 <sup>-14</sup>	—		
N134	Cu <sub>1.5</sub> Mo <sub>6.6</sub> S <sub>8</sub>	365	1.2×10 <sup>-11</sup>	Cu <sub>1.5</sub> Mo <sub>6.6</sub> S <sub>8</sub>	339	1.5×10 <sup>-11</sup>	—		
N135	Cu <sub>1.2</sub> Mo <sub>6.2</sub> S <sub>8</sub>	300	1.4×10 <sup>-11</sup>	Cu <sub>1.7</sub> Mo <sub>6.5</sub> S <sub>8</sub>	462	4.1×10 <sup>-10</sup>	—		

**Tableau IV.7 :** Coefficients de diffusion obtenus pour chaque couche mince

Globalement, de cette étude, il ressort que les coefficients de diffusion sont plus faibles que ceux de la littérature [66]. De plus, les films minces présentent un comportement analogue aux échantillons massifs, à savoir une augmentation de la valeur de  $\tilde{D}$  lors de la hausse du taux de Cuivre inséré dans le réseau hôte. Ce phénomène peut trouver son origine dans le fait que, pour les fortes teneurs en Cuivre, ce cation se trouve dans des sites de moins grande stabilité thermodynamique. Ces sites auraient tendance à se dépeupler. La désinsertion de ces ions situés dans ces sites entraîneraient celles de leurs homologues situés dans des sites thermodynamiquement plus stables [64].

Cette aptitude à une désintercalation plus rapide pour les films ternaires riches en Cuivre a déjà été constatée dans les travaux de N. Lemée [41].

### **III.6 - EVOLUTION DES PARAMETRES DU CIRCUIT POUR CHAQUE FILM**

Les caractéristiques du circuit de Randles ( $R_e$ ,  $C_{DL}$  et  $R_{TC}$ ) sont représentées dans le Tableau IV.8.

#### **III.6.1 - La résistance de l'électrolyte**

Pour tous échantillons, la résistance de l'électrolyte est du même ordre de grandeur. Elle augmente légèrement pendant la mesure d'impédance ce qui peut être interprété par une légère infiltration de l'électrolyte dans le film mince. C. Bohnke et al. [93] ont observé une évolution semblable dans l'étude de la diffusion de  $Li^+$  dans des pastilles de  $NbO_2F$ .

#### **III.6.2 - La capacité de double couche**

Les valeurs sont celles attendues pour des capacités de double couche en milieu aqueux c'est-à-dire qu'elles diminuent lorsque la résistance de transfert de charge augmente. Il est probable que la densité d'électrons du film diminue dans ces conditions.

Echantillon	Premier spectre d'impédance					Second spectre d'impédance					Troisième spectre d'impédance				
	Stœchiométrie	e (Å)	R <sub>e</sub> (Ω)	C <sub>DL</sub> (μF)	R <sub>TC</sub> (Ω)	Stœchiométrie	e (Å)	R <sub>e</sub> (Ω)	C <sub>DL</sub> (μF)	R <sub>TC</sub> (Ω)	Stœchiométrie	e (Å)	R <sub>e</sub> (Ω)	C <sub>DL</sub> (μF)	R <sub>TC</sub> (Ω)
N17	Cu <sub>1.8</sub> Mo <sub>6.3</sub> S <sub>8</sub>	392	66	6.9	312	Cu <sub>1.1</sub> Mo <sub>6.0</sub> S <sub>8</sub>	365	81	1.6	1822	—				
N22	Cu <sub>2.6</sub> Mo <sub>6.2</sub> S <sub>8</sub>	1013	63	37.4	11	Cu <sub>1.2</sub> Mo <sub>5.7</sub> S <sub>8</sub>	1091	63	3.2	617	—				
N23	Cu <sub>2.4</sub> Mo <sub>6.1</sub> S <sub>8</sub>	837	71	21.3	29	Cu <sub>1.4</sub> Mo <sub>5.7</sub> S <sub>8</sub>	840	77	1.8	394	—				
N130	Cu <sub>3.2</sub> Mo <sub>7.16</sub> S <sub>8</sub>	791	71	4.7	37	Cu <sub>2.15</sub> Mo <sub>6.6</sub> S <sub>8</sub>	829	78	8.2	125	Cu <sub>1.7</sub> Mo <sub>6.2</sub> S <sub>8</sub>	734	83	8.6	105
N131	Cu <sub>2.3</sub> Mo <sub>6.4</sub> S <sub>8</sub>	335	61	3.5	5	Cu <sub>1.0</sub> Mo <sub>6.4</sub> S <sub>8</sub>	305	85	9.75	15	Cu <sub>1.7</sub> Mo <sub>6.6</sub> S <sub>8</sub>	475	126	4.3	231
N132	Cu <sub>2.3</sub> Mo <sub>6.5</sub> S <sub>8</sub>	485	73	18.1	10	Cu <sub>1.7</sub> Mo <sub>6.3</sub> S <sub>8</sub>	457	—	—	—	Cu <sub>1.5</sub> Mo <sub>6.4</sub> S <sub>8</sub>	399	66	3.9	890
N133	Cu <sub>1.1</sub> Mo <sub>6.6</sub> S <sub>8</sub>	208	78	36.4	64	Cu <sub>0.8</sub> Mo <sub>6.9</sub> S <sub>8</sub>	170	96	4.4	2229	—				
N134	Cu <sub>1.5</sub> Mo <sub>6.6</sub> S <sub>8</sub>	365	70	15.5	179	Cu <sub>1.5</sub> Mo <sub>6.6</sub> S <sub>8</sub>	339	90	5.3	112	—				
N135	Cu <sub>1.2</sub> Mo <sub>6.2</sub> S <sub>8</sub>	300	64	3.2	4	Cu <sub>1.7</sub> Mo <sub>6.5</sub> S <sub>8</sub>	462	63	7.44	9	—				

**Tableau IV.8 :** Résistance de l'électrolyte, capacité de double couche et résistance de transfert de charge déterminées pour chaque couche mince

### III.6.3 - La résistance de transfert de charge

Comme, après chaque spectre, les stœchiométries évoluent, nous pouvons évaluer la résistance de transfert de charge selon le taux de Cuivre présent initialement dans le film. Nous notons que, pour chaque film, elle augmente lorsque le taux de Cuivre diminue.

En parallèle nous avons mené une étude des propriétés électriques. Les mesures de résistivité à quatre points effectuées sur des échantillons ayant subi une désintercalation électrochimique totale ont montré une forte augmentation de la résistivité du film mince (exemple du film N24 : pour une composition initiale de  $\text{Cu}_{1.7}\text{Mo}_{6.6}\text{S}_8$ , résistivité de  $0.09 \mu\Omega\cdot\text{m}$  et pour une composition finale après désinsertion électrochimique de  $\text{Cu}_{0.0}\text{Mo}_{5.4}\text{S}_8$ , résistivité de  $4.10^{10} \mu\Omega\cdot\text{m}$ ). Ce film totalement désinséré a montré un caractère totalement isolant. La désintercalation semble donc endommager le film mince ce qui conduit à une diminution de sa conductivité électronique.

La résistance de transfert de charge augmentant lors d'une désinsertion partielle du film, nous pouvons alors affirmer que cette variation de résistance de transfert de charge reflète la mauvaise conduction électronique du film liée à sa dégradation. Cela est d'ailleurs confirmé par la tendance de la capacité de double couche qui diminue avec le taux d'intercalation.

## III.7 - DETERMINATION DES EPAISSEURS

### III.7.1 - Pour les électrodes bloquantes

Lorsque la couche mince adopte un comportement d'électrode bloquante, nous pouvons déterminer son épaisseur. Effectivement, les caractéristiques  $R_L$  et  $1/C_L\omega_L$  sont obtenues graphiquement. En effet, pour une pulsation égale à la pulsation limite  $\omega_L$ , l'impédance du circuit aura pour partie réelle  $R_L$  et pour partie imaginaire  $1/C_L\omega_L$ . Etant donné la relation reliant la capacité  $C_L$  aux caractéristiques physiques du film mince (volume molaire, surface, épaisseur et  $dE/dy$ ), nous pouvons estimer l'épaisseur de ce dernier [94].

En effet, son expression est la suivante :  $\frac{1}{C_L} = \left| \frac{V_M(dE/dy)}{nSLF} \right|$  (16).

Nous avons regroupé les résultats obtenus pour les échantillons présentant un comportement d'électrode bloquante dans le Tableau IV.9.

Echantillon	Stœchiométrie	Epaisseur μS (Å)	R <sub>L</sub> (Ω)	1/C <sub>L</sub> ω <sub>L</sub> (Ω)	f <sub>L</sub> (Hz)	Epaisseur EIS (Å)	Erreur relative (%)
N56	Cu <sub>2.8</sub> Mo <sub>5.4</sub> S <sub>8</sub>	462 ± 23	56	14	0.85	505	9
N130	Cu <sub>1.7</sub> Mo <sub>6.2</sub> S <sub>8</sub>	734 ± 37	221	119	0.09	824	12
N134	Cu <sub>1.5</sub> Mo <sub>6.6</sub> S <sub>8</sub>	365 ± 18	371	125	0.227	348	5

**Tableau IV.9** : Epaisseurs mesurées à la microsonde (μS) et épaisseurs estimées à partir du spectre d'impédance électrochimique (EIS)

Les épaisseurs issues du spectre d'impédance sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par microsonde via le programme Stratagem V2.0. Il faut noter que l'erreur des mesures de stœchiométrie et d'épaisseur à la microsonde électronique est de 5 %. De plus, la détermination d'épaisseur par microsonde électronique repose sur la connaissance de la densité du film c'est-à-dire du volume molaire qui lui est fixé par la stœchiométrie. Or, cette dernière n'est qu'une valeur moyenne de l'échantillon.

Il n'en reste pas moins qu'au vu des très faibles épaisseurs analysées, la corrélation entre les deux techniques est excellente.

### III.7.2 - Cas du régime de diffusion semi-infinie

Afin de valider le modèle utilisé, nous avons vérifié que la fréquence minimale appliquée aux films présentant une diffusion semi-infinie était bien supérieure à la fréquence limite du système électrochimique.

Etant donné qu'à la fréquence limite f<sub>L</sub>, l'impédance du système s'écrit :

$Z_L = R_L - \frac{1}{C_L \omega_L} j$ , nous avons déterminé la capacité limite notée C<sub>L</sub><sup>calculée</sup> dont



l'expression est rappelée ci-dessous à partir de l'épaisseur mesurée à la microsonde électronique et de  $\frac{dE}{dy}$ .

$$\frac{1}{C_L^{\text{calculée}}} = \left| \frac{V_M (dE/dy)}{nS\mathcal{F}} \cdot \frac{1}{L_{\text{mesurée}}} \right| \quad (16)$$

Afin de déterminer graphiquement la pulsation limite  $\omega_L^{\text{expérimentale}}$ , nous avons tracé le produit  $-Z_i^{\text{expérimentale}} \cdot \omega$  en fonction de  $\omega$ . Ainsi, pour la pulsation limite  $\omega_L$ , nous aurons :  $-Z_i^{\text{expérimentale}} \cdot \omega = \frac{1}{C_L^{\text{calculée}}}$ . En reportant cette valeur sur le graphe, aucune pulsation limite  $\omega_L^{\text{expérimentale}}$  ne correspond à  $\frac{1}{C_L^{\text{calculée}}}$ .

Ceci signifie bien que la fréquence minimale appliquée est supérieure à cette fréquence limite.

#### Exemple du film mince N135 :

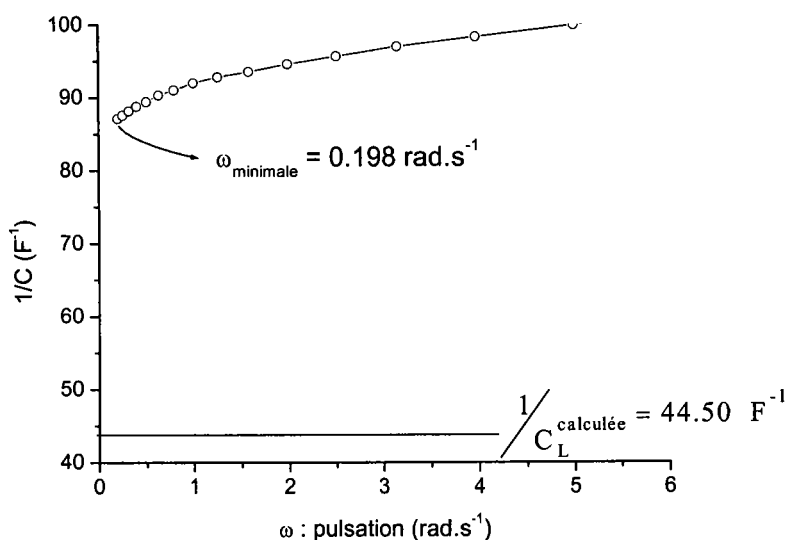
La couche mince N135 de composition  $\text{Cu}_{1,2}\text{Mo}_{6,2}\text{S}_8$  et d'épaisseur 300 Å a une capacité limite calculée de 22.5 mF en considérant que son volume molaire est de 163.02 cm<sup>3</sup>, sa densité volumique est de 5.69 g/cm<sup>3</sup> et  $dE/dx$  est de -0.1815. Les fréquences ont été balayées de 50 kHz à 31.55 mHz lors du spectre d'impédance électrochimique.

Après calcul, nous avons :  $\frac{1}{C_L^{\text{calculée}}} = 44.50 \text{ F}^{-1}$

Nous avons tracé le produit  $-Z_i^{\text{expérimentale}} \cdot \omega$  en fonction de  $\omega$  (cf. Figure IV.17).

Nous constatons que graphiquement, aucune pulsation limite ne correspond à la capacité limite de 22.5 mF, c'est-à-dire que la pulsation minimale appliquée au système électrochimique est plus élevée que la pulsation limite de ce dernier.

Par conséquent, le film N135 a un comportement de diffusion semi-infinie.



**Figure IV.17 :** Représentation graphique de  $-Z_i^{\text{expérimentale}} \cdot \omega$  en fonction de  $\omega$  pour le film N135 de composition  $\text{Cu}_{1.2}\text{Mo}_{6.2}\text{S}_8$  et d'épaisseur 300 Å.

### III.8 - BILAN

L'allure des spectres d'impédance expérimentaux en basse fréquence ressemble à celle des spectres théoriques. Toutefois, les inclinaisons des droites sont différentes des angles théoriques. Ceci peut s'expliquer, d'une part, par une réactivité surfacique hétérogène et, d'autre part, par la réactivité du réseau hôte comme le témoigne la diminution de la teneur en Molybdène.

De plus, la technique semble perturber l'électrode puisque les analyses de stœchiométrie effectuées après le spectre d'impédance révèle une désintercalation du film mince.

Cette désintercalation entraîne une dégradation du film mince qui se manifeste par l'augmentation de la résistance de transfert de charge lors de la baisse du taux de Cuivre inséré. Ce phénomène de dégradation de la couche mince peut être lié à la contraction du réseau hôte lors de la désintercalation qui engendre une diminution non seulement de l'épaisseur mais aussi des dimensions latérales de l'échantillon, source de fissures et de détérioration de la surface.

Les échantillons ont un comportement indépendant qui ne permet pas de donner une allure globale de l'évolution du coefficient de diffusion en fonction du taux de Cuivre

présent dans le film. Par conséquent, nous avons indépendamment considéré chaque film mince et avons conclu que, lorsque le taux de Cuivre présent dans le film diminuait, le coefficient de diffusion diminuait également. Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur des cristallites [66]. Par contre, les valeurs des coefficients de diffusion déterminés par cette spectrométrie d'impédance électrochimique sont comprises entre  $10^{-10}$  et  $10^{-14}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui est nettement inférieur aux coefficients de diffusion du Cuivre dans les cristallites (de  $10^{-7}$  à  $10^{-9}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  d'après la technique GITT) [66]. Ceci peut sembler en contradiction avec la meilleure réactivité électrochimique des films minces par rapport aux cristallites lors des études voltampérométriques. Il est cependant important de noter la différence notable des dimensions des échantillons. Dans notre cas, nous avons des couches minces de quelques centaines d'Angströms tandis que C. Fischer et al. [66] ont étudié la diffusion du Cuivre dans des pastilles de diamètre 1  $\text{cm}^2$  et d'épaisseur 1 mm. La basse dimensionnalité des couches minces peut influencer les phénomènes de diffusion des cations.

Dans le cas d'un régime de diffusion finie, l'épaisseur des films a pu être obtenue par spectrométrie d'impédance électrochimique. Les résultats concordent avec ceux obtenus par microsonde électronique ce qui permet de valider le modèle utilisé.

### III.9 - CONCLUSION

Lors de l'étude des films minces de type  $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ , nous avons constaté que la spectroscopie d'impédance électrochimique était une technique adaptée à la connaissance de ces échantillons. En effet, elle apporte un grand nombre d'informations complémentaires à la voltampérométrie classique.

Il en ressort de cette étude que la spectrométrie d'impédance électrochimique montre sans ambiguïté que chaque film témoigne de caractéristiques spécifiques. Ce fait peut être lié aux conditions de synthèse lors de l'ablation laser.

## **CONCLUSION**

Le travail développé s'est essentiellement consacré à définir la réactivité électrochimique de phases dans la famille des chalcogénures à clusters de Molybdène. Il ressort que la méthodologie employée permet une visualisation quasi directe des capacités de ces matrices vis-à-vis de l'accueil de cations dans les réseaux par phénomène de désinsertion - insertion sous potentiel.

L'objectif concernait, face à l'intercalation des cations Zinc, Cadmium, Cuivre et Nickel, des études comparatives entre :

- les phases  $\alpha$  sulfosélénées issues de désintercalation de la solution solide  $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  ;
- les phases  $\beta$  issues de traitement thermique des phases  $\alpha$  ayant pour conséquence une autointercalation de Molybdène dans les canaux
- et les phases HT résultant de synthèse directe par voie thermique.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis de préciser le rôle important du Molybdène autointercalé, tant au niveau de son taux que de sa localisation, sur le développement des réactions topotactiques d'insertion dans les trois séries de binaires.

Le traitement par voie potentiodynamique a montré que les phases  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  présentaient les meilleures capacités d'accueil comparées à celles des phases  $\beta$  et HT, résultat en liaison directe avec l'existence des sites d'accueil totalement vacants. L'analyse des processus électrochimiques a mis en évidence la difficulté des divers cations à s'introduire dans les canaux dont les cavités 2 sont partiellement occupées par des atomes de Molybdène. Le cas particulier de la phase  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  (ou plus justement  $\text{Mo}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$ ) qui, quant à elle, présente ce surplus de Molybdène situé dans la cavité 1, révèle une réactivité électrochimique extrêmement limitée.

L'étude structurale ainsi que les analyses à la microsonde électronique des stœchiométries des différentes phases ont confirmé le comportement électrochimique. Ainsi, les réactions topotactiques menées par électrochimie ont permis de synthétiser de nouvelles phases insérées en Zinc, Cadmium, Cuivre et Nickel, notamment à partir des binaires de type  $\beta$ .

L'influence du taux de Sélénium dans le réseau hôte sur les tracés  $i = f(E)$  a été analysée. Il a été montré que, dans la majorité des cas, la substitution du Soufre par le Sélénium dans le motif  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  entraîne une modification progressive dans les voltampérogrammes, modification particulièrement visualisée dans les phases  $\alpha$ . D'autre part,

les taux de cations insérés diminuent quand le réseau hôte s'enrichit en Sélénium et ceci en relation directe avec la covalence plus marquée du Sélénium par rapport au Soufre.

L'aptitude de l'électrochimie à compléter la connaissance des structures des chalcogénures à clusters de Molybdène a conduit à pratiquer une étude spécifique de la réactivité des couches minces de ternaire  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  préparées par ablation laser sur substrat de saphir non conducteur.

L'objectif était de vérifier leur aptitude aux réactions de désinsertion et de réinsertion et d'estimer l'effet de la basse dimensionnalité de ces couches minces.

Ce développement a démontré que les films peuvent être désintercalés par traitement anodique et que l'intégrité du réseau hôte était globalement maintenue malgré les faibles épaisseurs concernées de l'ordre de 300 à 1200 Å. Les signaux obtenus lors de la désinsertion du Cuivre présentent une forte analogie avec ceux développés par les cristallites. Ce traitement anodique permet aussi, par oxydation, l'élimination de Molybdène métallique éventuellement déposé en excès lors de la synthèse. Les films binaires obtenus se prêtent à des réactions topotactiques de réinsertion. Les études ont été conduites sur des systèmes engageant les ions Cuivre, Zinc mais aussi, de façon originale, le Plomb. Les analyses de composition et d'épaisseur montrent que, lors de la désinsertion, l'épaisseur du film diminuait et, lors de l'intercalation, augmentait avec des variations conformes aux volumes de mailles. Les échantillons insérés en Zinc et susceptibles de développer des propriétés thermoélectriques n'ont pas été examinés. Des analyses dans ce sens doivent être effectuées.

Enfin, une ouverture importante pour la connaissance de la réactivité électrochimique des couches minces a été abordée par la mise en œuvre, de manière originale pour ce type d'échantillons, de la spectrométrie d'impédance électrochimique. Ce mode d'investigation fournit un grand nombre d'informations complémentaires à la voltampérométrie, notamment, l'accès aux coefficients de diffusion des cations et le contrôle des épaisseurs du film. La modélisation adoptée apparaît satisfaisante à ce stade de l'étude. Cependant, au regard de la large gamme de résultats obtenus pour des couches minces de même type, il ressort que chaque échantillon témoigne de réponse quasiment spécifique. La différenciation de chaque film peut également être liée aux différents paramètres intervenant lors de la synthèse par ablation laser. Cette voie prometteuse est donc à étayer, notamment, dans sa reproductibilité et à permettre une extension à l'étude d'autres réseaux hôtes et d'autres cations.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- 1 R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent, *J. Solid State Chem.*, 3 (1971), 515
- 2 B.T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A.S. Cooper et H.F. Barz, *Science*, 175 (1972), 1465
- 3 Ø. Fischer, H. Jones, G. Bongi, M. Sregent et R. Chevrel, *J. Phys, C*, 7 (1974), L450
- 4 Ø. Fischer, H. Treyvaud, R. Chevrel et M. Sergent, *Solid State Comm.*, 17 (1975), 721
- 5 R. Schöllhorn, R.M. Kümpers et J.O. Besenhard, *Mat. Res. Bull.*, 12 (1977), 781-788
- 6 P.H. Mulhern et R.R. Haering, *Can. J. Phys.*, 62, 6 (1984), 527-531
- 7 K.F. Mc Carty, J.W. Anderegge et G.L. Schröder, *J. Catal.*, 93 (1985), 375
- 8 T. Caillat et J.P. Fleurial, *Proceedings of the XVIth International Conference on Thermoelectrics, Dresden Germany, August 26-29, 1997*
- 9 C. Roche, P. Pecheur, G. Toussaint, A. Jenny, H. Scherrer et S. Scherrer, *J. Phys. Condens. Matter.*, 10 (1998), L333
- 10 D.L. Kepert, *The Early Transition Metal*, Academic Press, New-York (1972)
- 11 R. Chevrel et M. Sergent, *Superconductivity in Ternary Compounds*, *Topics Curr. Phys.*, 32, Ed. Ø. Fischer et M.B. Maple (1982), 25
- 12 H. Schäfer et H.G. Von Schnering, *Angew. Chem.*, 20 (1964), 833
- 13 H. Schäfer et D. Giegling, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 420 (1976), 1
- 14 K. Yvon, *Current Topics in Materials Science*, 3 (1979), 53-129
- 15 K. Yvon, A. Paoli, R. Flückiger et R. Chevrel, *Acta Cryst.*, B33 (1977), 3066
- 16 L.S. Selwyn, McKinnon, J.R. Dahn et Y. Le Page, *Phys. Rev. B*, 33, 9 (1986), 6405
- 17 R.J. Cava, A. Santoro et J.M. Tarascon, *J. Solid State Chem.*, 54 (1984), 193
- 18 A. Lipka et K. Yvon, *Acta Cryst.*, B36 (1980), 2123-2126
- 19 J.M. Tarascon, F.J. Di Salvo, J.V. Waszczak et G.W. Hull, *Phys. Rev. B*, 31 (1985), 1012
- 20 K. Yvon, R. Chevrel et M. Chevrel, *Acta Cryst.*, B36 (1980), 685-687
- 21 O. Bars, J. Guillevic et D. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, 6 (1973), 335
- 22 J. Guillevic, O. Bars et D. Grandjean, *Acta Cryst.*, B32 (1976), 1338
- 23 R. Chevrel - *Thèse de Doctorat d'Etat*, Rennes (1974)
- 24 M. Sergent et R. Chevrel, *J. Solid State Chem.*, 6 (1973), 433-437
- 25 R. Chevrel, J. Guillevic et M. Sergent, *C.R. Acad. Sci.*, 271 (1970), 1240
- 26 R. Chevrel, A. Mançour-Billah, M. Potel, P. Gougeon et M. Sergent, *Proc. Vème Eur. Conf. Solid State Chem.*, Montpellier (1995)
- 27 A. Mançour-Billah, P. Gougeon, J.Y. Pivan, M. Sergent et R. Chevrel, *Croatica Chem. Acta*, 68, 4 (1995), 891-899



- 28 O. Bars, J. Guillevic et D. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, 6 (1973), 48
- 29 M. Potel, P. Gougeon, R. Chevrel et S. Sergent, *Rev. Chem.*, 21 (1984), 509
- 30 S. Belin, R. Chevrel et M. Sergent, *Mat. Rech. Bull.*, 35 (2000), 151-168
- 31 S. Belin - Thèse d'Université, Rennes (1997)
- 32 S. Belin, R. Chevrel et M. Sergent, *Mat. Rech. Bull.*, 33 (1998), 43-57
- 33 R. Chevrel et M. Sergent, *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975), 1169-1174
- 34 S. Belin, R. Chevrel et M. Sergent, *J. Solid State Chem.*, 145 (1999), 159-166
- 35 G.B. Hertel, T.P. Orlando et J.M. Tarascon, *Phys. Rev. B*, 135 (1985), 168
- 36 S.A. Alterovitz et J.A. Woollam, *Proc. Conf. Ternary Superconductors, LakeGeneva, WI*, sept. 1980, Ed. G.K. Shenoy, B.D. Dunlap, F.Y. Fradin (North-Holland, Amsterdam, 1981), 113
- 37 R. Ohtaki, B.R. Zhao, et H.L. Luo, *J. Low Temp. Phys.*, 54 (1984)
- 38 G.B. Hertel, T.P. Orlando et J.M. Tarascon, *J. Appl. Phys.*, 61 (1987), 4829
- 39 I.M. Schewe-Miller, F. Li, M. Columbia, G.L. Schrader et H.F. Franzen, *J. Alloys Comp.*, 204 (1994), L13
- 40 I.M. Schewe-Miller, K.F. Koo, M. Columbia, F. Li et G.L. Schrader, *Chem. Mat.*, 6 (1994), 2327
- 41 N. Lemée - Thèse d'Université, Rennes (1998)
- 42 N. Lemée, M. Guilloux-Viry, V. Ferré, A. Perrin, M. Sergent, J. Lesueur et F. Lalu, *J. Alloys Comp.*, 262-263 (1997), 54
- 43 M.J. Neal, T.P. Orlando et J.M. Tarascon, *Adv. Cryo. Eng.*, 34 (1988), 689
- 44 A. Daoudi, M. Potel et H. Noël, *J. Alloys Comp.*, 232 (1996), 180
- 45 H. Nohl, W. Klose et O.K. Andersen, *Superconductivity in Ternary Compounds, Topics Curr. Phys.*, 32-34, Ed. Ø. Fischer et M.B. Maple (1982), 165
- 46 T. Hughbanks et R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983), 1150
- 47 Ø. Fischer, *Colloques Internationaux CNRS Grenoble*, 242 (1974), 79
- 48 K. Yvon, *VI Int. Conf. Solid Compounds of Transition Elements, Stuttgart (1979)*, 15
- 49 M. Sergent, C. Perrin, S. Ihmaine, A. Perrin, H. Ben Yaich, O. Peña, R. Chevrel, P. Gougeon et M. Potel, *J. Chim. Phys.*, 88 (1991), 2123
- 50 R. Chevrel et M. Sergent, "Crystal Chemistry and Properties of Materials with quasi-one-dimensional Structures", Ed. J. Rouxel, Reidel, (1986), 315
- 51 G.B. Hertel, T.P. Orlando et J.M. Tarascon, *IEEE Trans. On Magn.*, 23 (1987), 2
- 52 P. Przyslupski, R. Horyn et B. Gren, *Solid State Comm.*, 32 (1979), 1391
- 53 M. Rabiller-Baudry - Thèse d'Université, Rennes (1990)

- 54 J.M. Tarascon, F.J. Di Salvo, D.W. Murphy, G.W. Hull, E.A. Rietman et J.V. Waszczak, *J. Solid State Chem.*, 54 (1984), 104
- 55 S. Even-Boudjada, Thèse d'Université, Rennes (1994)
- 56 H. Takei, S. Hosoya, S. Tsunekawa, M. Kikuchi et T. Kobayashi, *Mat. Res. Bull.*, 21 (1986), 713
- 57 J.M. Tarascon, J.V. Waszczak, G.W. Hull, F.J. Di Salvo et L.D. Blitzer, *Solid State Comm.*, 47 (1983), 973
- 58 C. Boulanger, J.M. Lecuire, P. Gougeon, M. Potel et M. Sergent, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 303, II (1986), 37
- 59 C. Boulanger - Thèse d'Université, Nancy I (1987)
- 60 R. Schöllhorn, R.M. Kümpers, A. Lerf, E. Umlauf et W. Schmidt, *Mat. Res. Bull.*, 14 (1979), 1039-1047
- 61 C. Boulanger et J.M. Lecuire, *Solid State Ionics*, 25 (1987), 45
- 62 W. Schramm, E. Gocke et R. Schöllhorn, *Mat. Res. Bull.*, 21 (1986) 929
- 63 C. Boulanger et J.M. Lecuire, *Electrochim. Acta*, 33 (1988), 1567
- 64 G.J. Dudley, K.Y. Cheung et B.C.H. Steele, *J. Solid State Chem.*, 32 (1980), 269
- 65 G.J. Dudley, K.Y. Cheung et B.C.H. Steele, *J. Solid State Chem.*, 32 (1980), 259
- 66 C. Fischer, E. Gocke, U. Stege et R. Schöllhorn, *J. Solid State Chem.*, 102 (1993), 54
- 67 J.M. Tarascon, T.P. Orlando et M.J. Neal, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (4) (1988), 804
- 68 R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent, *Mat. Res. Bull.*, 9 (1974), 1487
- 69 A.M. Umarji, G.V. Subba Rao, M.P. Janawadkar et T.S. Radhakrishnan, *J. Phys. Chem. Solids*, 41 (1980), 421
- 70 J.M. Tarascon, F.J. Di Salvo, J.V. Waszczak et G.W. Hull, *Phys. Rev. B*, 31 (1985), 1012
- 71 L. Bourgeois - DEA de l'Université de Nancy I (1992)
- 72 R. Barathe - Thèse d'Université, Rennes (1983)
- 73 B. El Mehdi - Thèse d'Université, Nancy (1992)
- 74 M. Wakihara, T.Uchida, T. Morishita, H. Wakamatsu et M. Taniguchi, *J. Power Sources*, 20 (1987) 199
- 75 M. Wakihara, T. Komatsu, T.Uchida, H. Hinode et M. Taniguchi, *Reactivity of Solids*, (1985)
- 76 C. Boulanger et J.M. Lecuire, *Electrochim. Acta*, 32 (1987), 345
- 77 W.R. Ruby et C.G. Tremmel, *J. Electroanal. Chem.*, 18 (1968), 231
- 78 J.M. Lecuire, *Analisis*, 2 (1973), 489
- 79 C. Boulanger et J.M. Lecuire, *Electrochim. Acta*, 33 (1988), 1561

- 80 M. Sergent, Ø. Fischer, M. Decroux, C. Perrin et R. Chevrel, *J. Solid State Chem.*, 22 (1977), 87
- 81 W. Schramm - Thèse d'Université, Münster (R.F.A.) (1981)
- 82 P. Doldscheid - Thèse d'Université, Münster (R.F.A.) (1982)
- 83 E. Gocke, W. Schramm, P. Doldscheid et R. Schöllhorn, *J. Solid State Chem.*, 70 (1987), 71
- 84 M. Janssen, H. Eckert, W. Müller-Warmuth, U. Stege et R. Schöllhorn, *Chem. Matter*, 10 (1998), 3459
- 85 L.S. Selwyn, W.R. Mc Kinnon et Y. Le Page, *Phys. Rev. B*, 42 (1990), 10427
- 86 L.S. Selwyn, W.R. Mc Kinnon, J.R. Dahn et Y. Le Page, *Phys. Rev. B*, 33 (1986), 6405
- 87 O. Auciello, *Handbook of Crystal Growth*, A (1997), 375
- 88 N. Lemée, M. Guilloux-Viry, A. Perrin, F. Lalu et J. Lesueur, *Mat. Sc. Eng.*, B72 (2000), 47
- 89 N. Lemée, M. Guilloux-Viry, V. Ferré, A. Perrin, M. Sergent, J. Lesueur et F. Lalu, *J. Alloys Comp.*, 262-263 (1997), 54
- 90 S. Garnier, C. Bohnke, O. Bohnke et J.L. Fourquet, *Solid State Ionics*, 83 (1996), 323
- 91 C. Ho, I.D. Raistrick et R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc*, 127 (1980), 343
- 92 N. Lemée, M. Guilloux-Viry, A. Perrin, M. Kugler, O. Fischer, Z.Z. Li et H. Raffy, *Thin Solid Films*, 353 (1999), 62
- 93 O. Bohnke, C. Bohnke et J.L. Fourquet, *Solid State Ionics*, 91 (1996), 21
- 94 V. Vivier, J. Farcy et J.P. Pereira-Ramos, *Electrochim. Acta*, 44 (1998), 831

# **ANNEXE 1**

**INTERCALATION PARTIELLE  
DE  $Zn^{2+}$  DANS  $Mo_6Se_{8-x}S_x$   
(Potentiels mesurés par rapport  
à l'électrode de référence Ag/AgCl)**

**Table 1.1** : Indexation de  $Zn_{0.89}Mo_6S_8$  issue de  $\alpha Mo_6S_8$   
(-450 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	Calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.88	6.88	0.00	6.4302	6.4307
1	1	0	9.30	9.30	-0.00	4.7665	4.7649
1	0	2	10.15	10.18	-0.03	4.3710	4.3568
2	0	1	11.60	11.61	-0.01	3.8308	3.8285
2	0	2	13.85	13.86	-0.01	3.2178	3.2154
2	1	1	14.97	14.96	0.01	2.9820	2.9845
1	1	3	16.06	16.10	-0.04	2.7844	2.7784
2	1	2	16.81	16.80	0.01	2.6635	2.6653
2	2	0	18.88	18.86	0.02	2.3804	2.3825
3	1	1	20.17	20.17	0.00	2.2339	2.2341
3	0	3	21.04	21.06	-0.02	2.1455	2.1436
3	1	2	21.62	21.62	-0.00	2.0906	2.0903
4	0	1	22.42	22.38	0.04	2.0196	2.0228
1	0	5	22.81	22.76	0.05	1.9869	1.9913
2	2	3	23.18	23.21	-0.03	1.9569	1.9549
4	0	2	23.71	23.73	-0.02	1.9156	1.9142
3	2	1	24.45	24.44	0.01	1.8610	1.8619
4	1	0	25.33	25.32	0.01	1.8004	1.8010
3	2	2	25.71	25.70	0.01	1.7756	1.7763
5	0	1	28.21	28.21	0.00	1.6295	1.6297
4	1	3	28.88	28.91	-0.03	1.5949	1.5935
5	0	2	29.35	29.36	-0.01	1.5715	1.5713

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.52981 2.9E-03  
c = 10.25981 5.5E-03  
Volume de la maille = 806.9359 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.47830 \text{ \AA}$  et  $\alpha_R = 94.70^\circ$

**Table 1.2** : Indexation de  $Zn_{1.03}Mo_6S_8$  issue de  $\alpha Mo_6S_8$  (-580 mV)

h	k	l	THETA			D	
			donné	Calculé	diff.	observé	Calculé
1	0	1	6.88	6.87	0.01	6.4302	6.4395
1	1	0	9.31	9.31	-0.00	4.7614	4.7609
1	0	2	10.14	10.15	-0.01	4.3752	4.3709
2	0	1	11.61	11.61	0.00	3.8275	3.8283
2	1	1	14.98	14.96	0.02	2.9800	2.9834
2	1	2	16.81	16.79	0.02	2.6635	2.6671
1	0	4	18.24	18.25	-0.01	2.4610	2.4600
2	2	0	18.89	18.88	0.01	2.3792	2.3805
3	1	1	20.18	20.18	-0.00	2.2329	2.2328
3	0	3	21.02	21.03	-0.01	2.1475	2.1465
3	1	2	21.62	21.62	-0.00	2.0906	2.0905
4	0	1	22.41	22.40	0.01	2.0205	20.0215
2	1	4	22.81	22.82	-0.01	1.9869	1.9862
2	2	3	23.18	23.18	-0.00	1.9569	1.9568
4	0	2	23.72	23.73	-0.01	1.9148	1.9141
3	2	1	24.46	24.45	0.01	1.8603	1.8607
4	1	0	25.33	25.34	-0.01	1.8004	1.7995
3	2	2	25.71	25.70	0.01	1.7756	1.7760
2	1	5	26.63	26.61	0.02	1.7185	1.1796
5	0	1	28.22	28.23	-0.01	1.6290	1.6285
4	1	3	28.88	28.89	-0.01	1.5949	1.5941

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.52188 1.7E-03  
c = 10.30920 2.6E-03  
Volume de la maille = 809.4698 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.48312 \text{ \AA}$  et  $\alpha_R = 94.51^\circ$

**Table 1.3** : Indexation de  $Zn_{0.87}Mo_6Se_1S_7$  issue de  $\alpha Zn_x Mo_6 Se_1 S_7$   
(-600 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.90	6.87	0.03	6.4117	6.4431
1	1	0	9.33	9.30	0.03	4.7513	4.7676
2	0	1	11.60	11.59	0.01	3.8308	3.8325
2	0	2	13.81	13.83	-0.02	3.2269	3.2215
2	1	1	14.95	14.94	0.01	2.9859	2.9870
1	2	2	16.76	16.77	-0.01	2.6712	2.6693
2	2	0	18.87	18.85	0.02	2.3817	2.3838
1	3	1	20.15	20.15	-0.00	2.2361	2.2357
2	0	4	20.66	20.64	0.02	2.1832	2.1851
3	1	2	21.59	21.60	-0.01	2.0934	2.0927
0	1	5	22.67	22.67	0.00	1.9985	1.9989
3	2	1	24.44	24.42	0.02	1.8617	1.8632
4	1	0	25.31	25.31	0.00	1.8018	1.8020
2	3	2	25.67	25.67	-0.00	1.7782	1.7780
4	1	3	28.82	28.87	-0.05	1.5979	1.5956
5	0	2	29.33	29.33	0.00	1.5725	1.5727

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.53523 3.6E-03  
c = 10.30110 5.3E-03

Volume de la maille = 811.1039 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.48823$  Å et  $\alpha_R = 94.58^\circ$

**Table 1.4** : Indexation de  $Zn_{0.80}Mo_6Se_2S_6$  issue de  $\alpha Mo_6 Se_2 S_6$   
(-580 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.82	6.81	0.01	6.4865	6.4935
1	1	0	9.24	9.25	-0.01	4.7972	1.7927
1	0	2	10.04	10.05	-0.01	4.4184	4.4138
2	0	1	11.51	11.52	-0.01	3.8603	3.8561
2	1	1	14.86	14.86	0.00	3.0035	3.0044
3	0	0	16.18	16.16	0.02	2.7643	2.7671
2	1	2	16.67	16.65	0.02	2.6852	2.6880
1	0	4	18.05	18.05	0.00	2.4860	2.4862
2	2	0	18.74	18.75	-0.01	2.3976	2.3964
3	1	1	20.03	20.04	-0.01	2.2489	2.2482
3	0	3	20.84	20.85	-0.01	2.1652	2.1645
3	1	2	21.44	21.45	-0.01	2.1073	2.1060
1	0	5	22.39	22.39	-0.00	2.0222	2.0219
2	1	4	22.59	22.60	-0.01	2.0052	2.0046
2	2	3	22.98	22.98	-0.00	1.9730	1.9727
3	2	1	24.28	24.28	0.00	1.8733	1.8734
3	2	2	25.52	25.51	0.01	1.7879	1.7888
0	0	6	26.33	26.32	0.01	1.7367	1.7372
4	1	3	28.66	28.66	0.00	1.6061	1.6063

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.58548 2.1E-03  
c = 10.42315 1.7E-03

Volume de la maille = 829.3871 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.53441$  Å et  $\alpha_R = 94.36^\circ$

**Table 1.5** : Indexation de  $Zn_{0.57}Mo_6Se_4S_4$  issue de  $\alpha Mo_6Se_4S_4$   
(-550 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.76	6.75	0.01	6.5438	6.5521
1	1	0	9.17	9.18	-0.01	4.8335	4.8307
1	0	2	9.93	9.95	-0.02	4.4668	4.4578
2	0	1	11.43	11.43	0.00	3.8870	3.8882
2	1	1	14.74	14.73	0.01	3.0274	3.0289
1	1	3	15.73	15.73	-0.00	2.8413	2.8405
3	0	0	16.04	16.03	0.01	2.7878	2.7890
2	1	2	16.52	16.50	0.02	2.7089	2.7113
1	0	4	17.85	17.85	-0.00	2.5129	2.5123
2	2	0	18.57	18.60	-0.03	2.4187	2.4153
3	1	1	19.85	19.87	-0.02	2.2685	2.2663
2	0	4	20.20	20.22	-0.02	2.2308	2.2289
3	0	3	20.65	20.65	-0.00	2.1842	2.1840
3	1	2	21.26	21.27	-0.01	2.1243	2.1237
1	0	5	22.13	22.15	-0.02	2.0448	2.0433
2	1	4	22.36	22.37	-0.01	2.0248	2.0239
2	2	3	22.77	22.77	-0.00	1.9902	1.9901
3	2	1	24.09	24.07	0.02	1.8871	1.8884
3	2	2	25.30	25.28	0.02	1.8024	1.8035
0	0	6	26.05	26.02	0.03	1.7540	1.7559
3	2	4	29.78	29.77	0.01	1.5509	1.5513

PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES

Réseau Hexagonal : a = 9.66135 3.5E-03  
c = 10.53550 2.4E-03

Volume de la maille = 851.6501 Å<sup>3</sup>

Réseau Rhomboédrique :  $a_R = 6.59142 \text{ Å}$  et  $\alpha_R = 94.26^\circ$

**Table 1.6** : Indexation de  $Zn_{0.94}Mo_6Se_6S_2$  issue de  $\alpha Mo_6Se_6S_2$   
(-570 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.69	6.69	0.00	6.6120	6.6166
1	1	0	9.10	9.08	0.02	4.8703	4.8797
2	1	1	14.59	14.58	0.01	3.0579	3.0594
1	1	3	15.57	15.58	-0.01	2.8697	2.8679
3	0	0	15.86	15.87	-0.01	2.8186	2.8173
2	1	2	16.35	16.34	0.01	2.7363	2.7383
1	0	4	17.71	17.68	0.03	2.5322	2.5361
2	2	0	18.42	18.40	0.02	2.4377	2.4398
3	1	1	19.64	19.66	-0.02	2.2918	2.2892
2	0	4	20.01	20.02	-0.01	2.2511	2.2503
3	0	3	20.43	20.44	-0.01	2.2067	2.2055
1	0	5	21.94	21.93	0.01	2.0616	2.0626
2	1	4	22.13	22.14	-0.01	2.0448	2.0435
2	2	3	22.53	22.54	-0.01	2.0103	2.0098
3	2	1	23.84	23.82	0.02	1.9058	1.9075
3	2	2	25.02	25.01	0.01	1.8213	1.8216
3	2	4	29.43	29.45	-0.02	1.5676	1.5666

PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES

Réseau Hexagonal : a = 9.75937 4.3E-03  
c = 10.63432 3.3E-03

Volume de la maille = 877.1694 Å<sup>3</sup>

Réseau Rhomboédrique :  $a_R = 6.65687 \text{ Å}$  et  $\alpha_R = 94.28^\circ$

**Table 1.7** : Indexation de  $Zn_{0.90}Mo_6Se_7S_1$  issue de  $\alpha Mo_6Se_7S_1$   
(-580 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.62	6.61	0.01	6.6816	6.6956
1	1	0	8.98	9.03	-0.05	4.9349	4.9073
2	0	1	11.22	11.22	-0.00	3.9587	3.9581
2	1	1	14.48	14.48	0.00	3.0806	3.0808
1	1	3	15.30	15.32	-0.02	2.9191	2.9148
3	0	0	15.76	15.78	-0.02	2.8360	2.8332
2	2	0	18.28	18.30	-0.02	2.4558	2.4537
3	1	1	19.52	19.53	-0.01	2.3053	2.3038
3	1	2	20.90	20.86	0.04	2.1592	2.1627
3	2	2	24.85	24.81	0.04	1.8329	1.8354
5	0	2	28.84	28.34	-0.00	1.6227	1.6224

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :** a = 9.81463  
c = 10.86942

6.0E-03  
1.9E-02

Volume de la maille = 906.7442 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.72578 \text{ Å}$  et  $\alpha_R = 93.71^\circ$

**Table 1.8** : Indexation de  $Zn_{0.93}Mo_6Se_8$  issue de  $\alpha Mo_6Se_8$   
(-600 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.61	6.61	0.00	6.6917	6.6936
1	1	0	8.95	8.96	-0.01	4.9513	4.9449
2	1	1	14.39	14.39	-0.00	3.0995	3.0992
1	1	3	15.40	15.42	-0.02	2.9006	2.8979
3	0	0	15.67	15.65	0.02	2.8519	2.8549
2	1	2	16.17	16.14	0.03	2.7659	2.7716
1	0	4	17.52	17.51	0.01	2.5587	2.5597
2	2	0	18.17	18.15	0.02	2.4701	2.4724
3	1	1	19.40	19.40	0.00	2.3190	2.3193
3	0	3	20.20	20.20	0.00	2.2308	2.2312
1	0	5	21.71	21.72	-0.01	2.0824	2.0815
2	1	4	21.89	21.90	-0.01	2.0661	2.0654
2	2	3	22.26	22.26	0.00	2.0334	2.0337
2	3	1	23.47	23.49	-0.02	1.9341	1.9328
3	2	2	24.68	24.68	0.00	1.8448	1.8450
0	0	6	25.53	25.52	0.01	1.7873	1.7882
4	1	3	27.70	27.71	-0.01	1.6571	1.6564
3	2	4	29.06	29.07	-0.01	1.5858	1.5851

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :** a = 9.88975  
c = 10.72904

3.4E-03  
2.5E-03

Volume de la maille = 908.7875 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.73741 \text{ Å}$  et  $\alpha_R = 94.44^\circ$



**Table 1.9** : Indexation de  $Zn_{0.25}Mo_6Se_4S_4$  issue de  $\beta Mo_6Se_4S_4$   
(-575 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	Diff.	observé	calculé
1	0	1	6.77	6.76	0.01	6.5342	6.5447
2	1	1	14.72	14.73	-0.01	3.0315	3.0303
1	1	3	15.75	15.78	-0.03	2.8377	2.8334
3	0	0	16.04	16.02	0.02	2.7878	2.7915
2	1	2	16.52	16.51	0.01	2.7089	2.7100
1	0	4	17.91	17.93	-0.02	2.5048	2.5026
2	2	0	18.56	18.58	-0.02	2.4200	2.4175
3	1	1	19.84	19.86	-0.02	2.2696	2.2678
2	2	3	22.78	22.79	-0.01	1.9894	1.9885
3	2	2	25.29	25.28	0.01	1.8031	1.8040
0	0	6	26.16	26.14	0.02	1.7471	1.7483
3	3	0	28.26	28.55	0.01	1.6112	1.6117

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :** a = 9.67008 5.4E-03  
c = 10.48995 3.5E-03

Volume de la maille = 849.5015 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.58762 Å et α<sub>R</sub> = 94.44°

**Table 1.10** : Indexation de  $Zn_{0.27}Mo_6Se_6S_2$  issue de  
 $\beta Mo_6Se_6S_2$   
(-600 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.70	6.69	0.01	6.6022	6.6093
1	1	0	9.08	9.10	-0.02	4.8810	4.8724
1	0	2	9.85	9.86	-0.01	4.5027	4.4972
2	0	1	11.34	11.33	0.01	3.9174	3.9219
2	1	1	14.61	14.60	0.01	3.0538	3.0551
1	1	3	15.58	15.59	-0.01	2.8679	2.8656
3	0	0	15.89	15.89	-0.00	2.8134	2.8131
2	1	2	16.37	16.36	0.01	2.7330	2.7350
1	0	4	17.72	17.69	0.03	2.5308	2.5346
2	2	0	18.45	18.43	0.02	2.4339	2.4362
3	1	1	19.68	19.69	-0.01	2.2873	2.2859
3	0	3	20.45	20.46	-0.01	2.2046	2.2031
2	1	4	22.15	22.17	-0.02	2.0430	2.0417
2	2	3	22.56	22.56	-0.00	2.0078	2.0074
3	2	2	25.04	25.05	-0.01	1.8199	1.8191
5	0	2	28.64	28.61	0.03	1.6071	1.6087
4	2	1	29.22	29.23	-0.01	1.5779	1.5772

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :** a = 9.74478 3.2E-03  
c = 10.62924 4.7E-03

Volume de la maille = 874.1315 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.64883 Å et α<sub>R</sub> = 94.25°

**Table 1.11** : Indexation de  $Zn_xMo_6Se_6S_2$  issue de  $HTMo_6Se_6S_2$   
(-600 mV)

h	k	l	donné	THETA		d	
				Calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.66	6.66	-0.00	6.6406	6.6390
1	1	0	9.10	9.11	-0.01	4.8703	4.8642
2	1	1	14.60	14.61	-0.01	3.0558	3.0540
3	0	0	15.89	15.92	-0.03	2.8134	2.8083
1	0	4	17.48	17.46	0.02	2.5644	2.5676
2	2	0	18.48	18.46	0.02	2.4301	2.4321
3	1	1	19.74	19.71	0.03	2.2806	2.2837
1	0	5	21.61	21.63	-0.02	2.0915	2.0893
4	0	3	25.10	25.08	0.02	1.8158	1.8173
4	2	1	29.26	29.28	-0.02	1.5759	1.5751

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :** a = 9.72836 5.4E-03  
c = 10.78349 5.9E-03

Volume de la maille = 883.8316 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.66839 Å et α<sub>R</sub> = 93.68°

**Table 1.12** : Indexation de  $Zn_{0.83}Mo_6Se_7S_1$  issue de  $HTMo_6Se_7S_1$   
(-600 mV)

h	k	l	donné	THETA		d	
				Calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.64	6.66	-0.02	6.6616	6.6444
1	1	0	9.02	9.04	-0.02	4.9132	1.9020
2	1	1	14.52	14.52	0.00	3.0723	3.0732
1	1	3	15.51	15.52	-0.01	2.8806	2.8792
3	0	0	15.80	15.79	0.01	2.8290	2.8302
2	1	2	16.28	16.27	0.01	2.7477	2.7501
1	0	4	17.62	17.62	0.00	2.5447	2.5454
2	2	0	18.35	18.32	0.03	2.4467	2.4510
3	1	1	19.57	19.57	-0.00	2.2996	2.2996
2	0	4	19.97	19.94	0.03	2.2554	2.2590
3	0	3	20.34	20.35	-0.01	2.2161	2.2148
3	1	2	20.95	20.95	0.00	2.1543	2.1544
1	0	5	21.88	21.85	0.03	2.0670	2.0701
2	2	3	22.43	22.44	-0.01	2.0188	2.0183
2	0	5	23.78	23.82	-0.04	1.9103	1.9070
3	2	2	24.90	24.90	0.00	1.8295	1.8298
4	1	3	27.95	27.95	-0.00	1.6434	1.6433
3	1	5	29.15	29.15	0.00	1.5814	1.5815
3	2	4	29.29	29.32	-0.03	1.5745	1.5732

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :** a = 9.80409 4.7E-03  
c = 10.67236 3.8E-03

Volume de la maille = 888.3942 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.68547 Å et α<sub>R</sub> = 94.32°

**Table 1.13** : Indexation de  $Zn_{1.20}Mo_6Se_8$  issue de  $HTMo_6Se_8$   
(-620 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.60	6.61	-0.01	6.7017	6.6966
1	1	0	8.97	8.96	0.01	4.9403	4.9483
2	1	1	14.38	14.38	-0.00	3.1016	3.1012
1	1	3	15.42	15.41	0.01	2.8970	2.8987
3	0	0	15.64	15.64	-0.00	2.8572	2.8569
2	1	2	16.11	16.13	-0.02	2.7760	2.7731
1	0	4	17.52	17.51	0.01	2.5587	2.5600
2	2	0	18.14	18.14	0.00	2.4741	2.4742
3	1	1	19.36	19.38	-0.02	2.3236	2.3308
3	0	3	20.18	20.19	-0.01	2.2329	2.2322
1	0	5	21.69	21.72	-0.03	2.0842	2.0817
2	2	3	22.24	22.24	-0.00	2.0352	2.0347
3	2	1	23.46	23.47	-0.01	1.9348	1.9341
3	2	2	24.67	24.66	0.01	1.8455	1.8462
0	0	6	25.52	25.51	0.01	1.7879	1.7883
4	1	3	27.70	27.69	0.01	1.6571	1.6574
3	2	4	29.09	29.06	0.03	1.5843	1.5858

215

	<b>PARAMETRES (Å)</b>	<b>ECARTS TYPES</b>
<b>Réseau Hexagonal :</b>	a = 9.89662	3.6E-03
	c = 10.72973	2.7E-03

Volume de la maille = 910.1093 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.74689$  Å et  $\alpha_R = 94.46^\circ$

## **ANNEXE 2**

**INTERCALATION DE  $Zn^{2+}$  DANS  $Mo_6Se_{8-x}S_x$   
AU STADE MAXIMAL  
(-750 mV/(Ag/AgCl))**

**Table 2.1** : Indexation de  $Zn_2Mo_6S_8$  issue de la phase  $\alpha Mo_6S_8$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.90	6.89	0.01	6.4117	6.4228
1	1	0	9.32	9.30	0.02	4.7563	4.7682
2	1	1	14.96	14.95	0.01	2.9839	2.9853
2	1	2	16.79	16.81	-0.02	2.6666	2.6636
2	0	3	17.01	17.05	-0.04	2.6331	2.6274
1	0	4	18.45	18.40	0.05	2.4339	2.4402
2	2	0	18.87	18.85	0.02	2.3817	2.3841
3	1	1	20.15	20.16	-0.01	2.2361	2.2351
3	1	2	21.60	21.63	-0.03	2.0924	2.0901
0	0	5	22.13	22.15	-0.02	2.0448	2.0434
1	0	5	22.86	22.85	0.01	1.9828	1.9836
3	1	3	23.89	23.91	-0.02	1.9020	1.9007
3	2	1	24.43	24.42	0.01	1.8625	1.8629
4	1	0	25.34	25.30	0.04	1.7998	1.8022
3	2	2	25.69	25.70	-0.01	1.7769	1.7764
4	2	1	29.94	29.95	-0.01	1.5434	1.5429

**Réseau Hexagonal :**      **PARAMETRES (Å)**      **ECARTS TYPES**  
a = 9.53638                      5.2E-03  
c = 10.21709                     4.4E-03

Volume de la maille = 850.8763 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.47402 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 94.87^\circ$

**Table 2.2** : Indexation de  $Zn_{1.96}Mo_6Se_1S_7$  issue de  $\alpha Mo_6Se_1S_7$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.79	6.77	0.02	6.5151	6.5360
1	1	0	9.09	9.08	0.01	4.8756	4.8822
1	0	2	10.09	10.09	0.00	4.3967	4.3988
1	0	4	18.22	18.22	-0.00	2.4636	2.4636
3	1	1	19.67	19.68	-0.01	2.2884	2.2868
3	0	3	20.69	20.70	-0.01	2.1802	2.1787
3	1	2	21.16	21.15	0.01	2.1339	2.1345
1	0	5	22.64	22.63	0.01	2.0010	2.0017
2	2	3	22.75	22.78	-0.03	1.9919	1.9896
3	2	2	25.13	25.11	0.02	1.8138	1.8155

**Réseau Hexagonal :**      **PARAMETRES (Å)**      **ECARTS TYPES**  
a = 9.76444                      6.1E-03  
c = 10.30111                     4.2E-03

Volume de la maille = 850.5678 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.60089 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 95.40^\circ$

**Table 2.3** : Indexation de  $Zn_{1.38}Mo_6Se_2S_6$  issue de  $\alpha Mo_6Se_2S_6$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.77	6.76	0.01	6.5342	6.5440
2	1	1	14.63	14.63	-0.00	3.0497	3.0488
2	1	2	16.46	16.47	-0.01	2.7185	2.7164
1	0	4	18.12	18.12	-0.00	2.4767	2.4765
3	1	1	19.70	19.72	-0.02	2.2851	2.2833
1	0	5	22.51	22.50	0.01	2.0120	2.0127
2	2	3	22.75	22.76	-0.01	1.9919	1.9909
3	2	1	23.88	23.87	0.01	1.9028	1.9033
3	2	2	25.16	25.13	0.03	1.8118	1.8137
3	2	4	29.77	29.78	-0.01	1.5514	1.5509

**Réseau Hexagonal :**

<b>PARAMETRES (Å)</b>	<b>ECARTS TYPES</b>
a = 9.74560	5.7E-03
c = 10.36227	3.5E-03

Volume de la maille = 852.3196 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.60225 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 95.13^\circ$

**Table 2.4** : Indexation de  $Zn_{1.30}Mo_6Se_4S_4$  issue de  $\alpha Mo_6Se_4S_4$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	1	0	9.08	9.05	0.03	4.8810	4.8956
2	1	1	14.52	14.54	-0.02	3.0723	3.0682
1	2	2	16.35	16.31	0.04	2.7363	2.7436
1	0	4	17.70	17.71	-0.01	2.5335	2.5328
2	2	0	18.36	18.34	0.02	2.4454	2.4478
1	3	1	19.58	19.60	-0.02	2.2985	2.2961
3	2	2	24.91	24.94	-0.03	1.8288	1.8265
5	0	2	28.19	28.48	0.01	1.6148	1.6154

**Réseau Hexagonal :**

<b>PARAMETRES (Å)</b>	<b>ECARTS TYPES</b>
a = 9.79120	7.3E-03
c = 10.61606	1.2E-02

Volume de la maille = 881.3861 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.66920 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 94.46^\circ$

**Table 2.5** : Indexation de  $Zn_{1.75}Mo_6Se_6S_2$  issue de  $\alpha-Mo_6Se_6S_2$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.64	6.63	0.01	6.6616	6.6710
1	1	0	8.93	8.91	0.02	4.9623	4.9753
2	1	1	14.33	14.33	-0.00	3.1122	3.1119
1	1	3	15.58	15.57	0.01	2.8679	2.8696
2	1	2	16.14	16.14	-0.00	2.7709	2.7705
2	2	0	18.07	18.04	0.03	2.4833	2.4877
3	1	1	19.31	19.30	0.01	2.3294	2.3309
3	1	2	20.69	20.73	-0.04	2.1802	2.1766
4	0	2	22.70	22.72	-0.02	1.9960	1.9941
3	2	1	23.37	23.35	0.02	1.9419	1.9431
2	1	5	25.81	25.81	0.00	1.7692	1.7695
3	3	0	27.64	27.68	-0.04	1.6604	1.6584
5	0	2	28.06	28.05	0.01	1.6375	1.6381
4	2	1	28.63	28.59	0.04	1.6076	1.6094
4	2	2	29.65	29.67	-0.02	1.5571	1.5559

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :** a = 9.95061 4.3E-03  
c = 10.53804 7.7E-03

Volume de la maille = 903.6286 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.73378 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 95.25^\circ$

**Table 2.6** : Indexation de  $Zn_{2.11}Mo_6Se_7S_1$  issue de  $\alpha-Mo_6Se_7S_1$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.55	6.57	-0.02	6.7527	6.7359
1	1	0	8.86	8.87	-0.01	5.0011	4.9947
2	1	1	14.28	14.26	0.02	3.1228	3.1279
1	1	3	15.36	15.36	0.00	2.9080	2.9088
3	0	0	15.48	15.49	-0.01	2.8860	2.8837
2	1	2	16.00	16.01	-0.01	2.7945	2.7924
1	0	4	17.49	17.49	0.00	2.5630	2.5631
2	2	0	17.96	17.97	-0.01	2.4980	2.4974
3	1	1	19.21	19.21	0.00	2.3411	2.3416
2	0	4	19.73	19.74	-0.01	2.2817	2.2804
3	0	3	20.06	20.06	-0.00	2.2457	2.2453
3	1	2	20.60	20.59	0.01	2.1893	2.1905
2	1	4	21.81	21.80	0.01	2.0733	2.0744
2	2	3	22.12	22.09	0.03	2.0456	2.0479
4	0	2	22.60	22.58	0.02	2.0044	2.0060
3	2	1	23.27	23.25	0.02	1.9498	1.9516
4	1	1	24.46	24.47	-0.01	1.8603	1.8593
0	0	6	25.49	25.50	-0.01	1.7899	1.7891
3	2	4	28.88	28.86	0.02	1.5949	1.5957
4	2	2	29.46	29.51	-0.05	1.5662	1.5640

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :** a = 9.98946 3.6E-03  
c = 10.73446 3.4E-03

Volume de la maille = 927.6724 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.78721 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 94.77^\circ$

**Table 2.7** : Indexation de  $Zn_{1.61}Mo_6Se_8$  issue de  $\alpha Mo_6Se_8$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.55	6.54	0.01	6.7527	6.7614
1	1	0	8.84	8.83	0.01	5.0124	5.0192
2	1	1	14.22	14.19	0.03	3.1357	3.1425
3	0	0	15.44	15.42	0.02	2.8933	2.8978
2	1	2	15.93	15.94	-0.01	2.8065	2.8040
2	2	0	17.91	17.87	0.04	2.5048	2.5096
1	1	4	18.94	18.96	-0.02	2.3732	2.3704
3	1	1	19.11	19.11	-0.00	2.3528	2.3528
3	0	3	20.00	19.98	0.02	2.2521	2.2538
3	1	2	20.47	20.49	-0.02	2.2026	2.2002
4	0	1	21.15	21.20	-0.05	2.1349	2.1303
4	0	2	22.49	22.47	0.02	2.0137	2.0151
3	2	1	23.15	23.13	0.02	1.9593	1.9610
3	2	2	24.32	24.33	-0.01	1.8704	1.8700
2	1	5	25.36	25.34	0.02	1.7984	1.7999
5	0	2	27.71	27.75	-0.04	1.6565	1.6544
4	2	2	29.36	29.36	0.00	1.5711	1.5712

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :** a = 10.03837  
c = 10.75665

4.3E-03  
7.6E-03

Volume de la maille = 938.7154 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.81512 Å ; α<sub>R</sub> = 94.86°

**Table 2.8** : Indexation de  $Zn_{0.0}Mo_6S_8$  issue de  $\beta Mo_6S_8$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.85	6.85	0.00	6.4583	6.4621
1	1	0	9.66	9.65	0.01	4.5904	4.5975
1	0	2	9.75	9.76	-0.00	4.5438	4.5418
2	1	1	15.40	15.38	0.02	2.9006	2.9041
1	1	3	15.53	15.54	-0.01	2.8769	2.8760
3	0	0	16.82	16.87	-0.05	2.6620	2.6543
2	0	4	19.83	19.83	0.00	2.2707	2.2709
1	0	5	21.18	21.19	-0.01	2.1320	2.1311
3	1	2	22.05	22.06	-0.01	2.0518	2.0510
2	1	4	22.21	22.23	-0.02	2.0378	2.0361
2	2	3	23.30	23.26	0.04	1.9474	1.9506
3	2	1	25.31	25.30	0.01	1.87018	1.8024
2	1	5	25.60	25.61	-0.01	1.7827	1.7823
5	0	1	29.22	29.25	-0.03	1.5779	1.5763
3	3	0	30.18	30.17	0.01	1.5322	1.5325
3	2	4	30.39	30.34	0.03	1.5226	1.5242

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :** a = 9.194910  
c = 11.05887

4.3E-03  
5.1E-03

Volume de la maille = 809.7222 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.46304 Å ; α<sub>R</sub> = 90.69°



**Table 2.9** : Indexation de  $Zn_{1.46}Mo_6Se_2S_6$  issue de  $\beta Mo_6Se_2S_6$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.71	6.73	-0.02	6.5924	6.5758
1	1	0	9.20	9.23	-0.03	4.8178	4.8006
1	0	2	9.84	9.83	0.01	4.5073	4.5137
2	1	1	14.78	14.79	-0.01	3.0194	3.0165
1	1	3	15.59	15.56	0.03	2.8661	2.8714
3	0	0	16.18	16.14	0.04	2.7643	2.7716
1	2	2	16.49	16.49	-0.00	2.7137	2.7130
2	2	0	18.75	18.72	0.03	2.3963	2.4003
3	1	1	19.98	19.98	0.00	2.2543	2.2548
3	0	3	20.59	20.57	0.02	2.1903	2.1923
4	0	1	22.17	22.17	-0.00	2.0413	2.0409
2	2	3	22.70	22.72	-0.02	1.9960	1.9942
3	2	1	24.19	24.21	-0.02	1.8798	1.8782
0	0	6	25.46	25.47	-0.01	1.7918	1.7915
3	2	4	29.67	29.68	-0.01	1.5561	1.5555

PARAMETRES (Å)    ECARTS TYPES

Réseau Hexagonal : a = 9.60127    5.2E-03  
c = 10.74886    5.5E-03

Volume de la maille = 858.1249 Å<sup>3</sup>

Réseau Rhomboédrique : a<sub>R</sub> = 6.60043 Å ; α<sub>R</sub> = 93.32°

**Table 2.10** : Indexation de  $Zn_{0.55}Mo_6Se_4S_4$  issue de  $\beta Mo_6Se_4S_4$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.76	6.73	0.03	6.5438	6.5680
2	1	1	14.60	14.65	-0.05	3.0558	3.0459
2	1	2	16.47	16.44	0.03	2.7169	2.7214
1	0	4	17.90	17.91	-0.01	2.5061	2.5049
1	3	1	19.75	19.75	0.00	2.2795	2.2798
3	2	2	25.15	25.14	0.01	1.8125	1.8130

PARAMETRES (Å)    ECARTS TYPES

Réseau Hexagonal : a = 9.72396    1.4E-02  
c = 10.49452    1.3E-02

Volume de la maille = 859.3687 Å<sup>3</sup>

Réseau Rhomboédrique : a<sub>R</sub> = 6.61481 Å ; α<sub>R</sub> = 94.62°

**Table 2.11** : Indexation de  $Zn_{1.45}Mo_6Se_6S_2$  issue de  $\beta Mo_6Se_6S_2$

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.65	6.65	-0.00	6.6516	6.6506
1	1	0	9.07	9.08	-0.01	4.8863	4.8823
2	1	1	14.53	14.56	-0.03	3.0702	3.0641
1	1	3	15.44	15.45	-0.01	2.8933	2.8919
3	0	0	15.87	15.86	0.01	2.8168	2.8188
2	1	2	16.32	16.28	0.04	2.7412	2.7484
3	1	1	19.62	19.64	-0.02	2.2940	2.2917
4	0	2	23.08	23.04	0.04	1.9649	1.9678
3	2	2	24.95	24.96	-0.01	1.8261	1.8252
3	2	4	29.29	29.30	-0.01	1.5745	1.5739

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :**  
 $a = 9.76467$   
 $c = 10.76765$

$6.9E-03$   
 $1.5E-02$

Volume de la maille =  $889.1337 \text{ \AA}^3$

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.68322 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 93.86^\circ$

**Table 2.12** : Indexation de  $Zn_{0.89}Mo_6Se_4S_4$  issue de  $HTMo_6Se_4S_4$

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	1	0	9.05	9.10	-0.05	4.8970	4.8689
2	1	1	14.63	14.63	-0.00	3.0497	3.0491
1	1	3	15.77	15.76	0.01	2.8342	2.8351
1	2	2	16.45	16.44	0.01	2.7201	2.7219
1	0	4	17.99	17.96	0.03	2.4940	2.4981
2	2	0	18.48	18.45	0.03	2.4301	2.4344
1	3	1	19.76	19.72	0.04	2.2784	2.2826
3	0	3	20.64	20.61	0.03	2.1852	2.1886
3	1	2	21.17	21.15	0.02	2.1329	2.1352
1	0	5	22.29	22.29	0.00	2.0308	2.0308
2	2	3	22.70	22.70	0.00	1.9960	1.9962
2	3	2	25.12	25.12	0.00	1.8145	1.8146
2	2	4	25.57	25.61	-0.04	1.7847	1.7820
3	1	4	26.20	26.22	-0.02	1.7447	1.7435
4	2	1	29.23	29.27	-0.04	1.5774	1.5755
3	1	5	29.57	29.60	-0.03	1.5609	1.5595
3	2	4	29.71	29.68	0.03	1.5542	1.5554

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :**  
 $a = 9.73779$   
 $c = 10.46201$

$7.4E-03$   
 $5.8E-03$

Volume de la maille =  $859.1458 \text{ \AA}^3$

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.61587 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 94.77^\circ$

**Table 2.13** : Indexation de  $Zn_{1.32}Mo_6Se_6S_2$  issue de  $HTMo_6Se_6S_2$

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.64	6.63	0.01	6.6616	6.6737
1	1	0	9.08	9.06	0.02	4.8810	4.8928
2	1	2	16.22	16.23	-0.01	2.7576	2.7568
3	1	1	19.64	19.59	0.05	2.2918	2.2969
2	0	4	19.73	19.73	-0.00	2.2817	2.2813
3	0	3	20.25	20.26	-0.01	2.2255	2.2246
1	0	5	21.55	21.54	0.01	2.0971	2.0983
2	1	4	21.87	21.87	-0.00	2.0679	2.0676
2	2	3	22.35	22.36	-0.01	2.0256	2.0251
3	2	2	24.86	24.90	-0.04	1.8322	1.8298

**Réseau Hexagonal :**

<b>PARAMETRES (Å)</b>	<b>ECARTS TYPES</b>
a = 9.78563	8.5E-03
c = 10.82841	6.2E-03

Volume de la maille = 897.9937 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.70431$  Å ;  $\alpha_R = 93.74^\circ$

**Table 2.14** : Indexation de  $Zn_{1.47}Mo_6Se_7S_1$  issue de  $HTMo_6Se_7S_1$

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.60	6.55	0.05	6.7017	6.7498
2	1	2	16.06	16.02	0.04	2.7844	2.7914
2	2	0	18.02	18.07	-0.05	2.4900	2.4832
3	1	1	19.30	19.30	-0.00	2.3305	2.3305
3	1	2	20.68	20.64	0.04	2.1812	2.1852
2	0	5	23.34	23.36	-0.02	1.9442	1.9428
3	2	2	24.54	24.53	0.01	1.8546	1.8553
4	0	4	27.12	27.16	-0.04	1.6897	1.6874
3	0	6	30.17	30.16	0.01	1.5327	1.5334

**Réseau Hexagonal :**

<b>PARAMETRES (Å)</b>	<b>ECARTS TYPES</b>
a = 9.93296	1.1E-02
c = 10.88788	9.7E-03

Volume de la maille = 930.3188 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.78673$  Å ;  $\alpha_R = 94.07^\circ$

**Table 2.15** : Indexation de  $Zn_{1.93}Mo_6Se_8$  issue de  $HTMo_6Se_8$

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.57	6.53	0.04	6.7322	6.7707
2	1	1	14.22	14.20	0.02	3.1357	3.1402
1	1	3	15.24	15.26	-0.02	2.9303	2.9270
3	0	0	15.44	15.44	0.00	2.8933	2.8940
2	1	2	15.94	15.94	0.00	2.8048	2.8055
1	0	4	17.35	17.36	-0.01	2.5830	2.5818
2	2	0	17.91	17.90	0.01	2.5048	2.5063
3	1	1	19.11	19.13	-0.02	2.3528	2.3504
3	1	2	20.49	20.50	-0.01	2.2005	2.1998
2	2	3	21.97	21.98	-0.01	2.0589	2.0579
3	2	1	23.16	23.16	0.00	1.9585	1.9589
3	2	2	24.34	24.34	0.00	1.8689	1.8691
2	1	5	25.27	25.24	0.03	1.8044	1.8061
3	2	4	28.69	28.71	-0.02	1.6045	1.6037

	PARAMETRES (Å)	ECARTS TYPES
<b>Réseau Hexagonal :</b>	a = 10.02525	5.3E-03
	c = 10.81636	4.9E-03

Volume de la maille = 941.4612 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.81918$  Å ;  $\alpha_R = 94.63^\circ$

# **ANNEXE 3**

**INTERCALATION PARTIELLE  
DE  $\text{Cd}^{2+}$  DANS  $\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$   
(Potentiels mesurés par rapport  
à l'électrode de référence Ag/AgCl)**

**Table 3.1** : Indexation de  $Zn_{0.51}Mo_6Se_4S_4$  issue de  $\alpha Mo_6Se_4S_4$   
(-370 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.69	6.69	-0.00	6.6120	6.6082
1	1	0	9.19	9.20	-0.01	4.8230	4.8161
1	0	2	9.72	9.77	-0.05	4.5624	4.5414
2	0	1	11.43	11.41	0.02	3.8870	3.8921
2	1	1	14.75	14.74	0.01	3.0254	3.0271
1	1	3	15.51	15.47	0.04	2.8806	2.8883
3	0	0	16.10	16.08	0.02	2.7776	2.7806
2	1	2	16.44	16.42	0.02	2.7217	2.7245
2	2	0	18.66	18.66	0.00	2.4075	2.4080
3	1	1	19.90	19.90	-0.00	2.2630	2.2625
3	1	2	21.18	21.23	-0.05	2.1320	2.1275
2	2	3	22.61	22.61	-0.00	2.0036	2.0031
3	2	1	24.13	24.13	0.00	1.8842	1.8845
3	2	2	25.28	25.27	0.01	1.8038	1.8043
3	2	4	29.53	29.53	-0.00	1.5628	1.5627

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.63214 6.2E-03  
c = 10.82807 1.1E-02

Volume de la maille = 870.0172 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.62974 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 93.18^\circ$

**Table 3.2** : Indexation de  $Zn_{0.74}Mo_6Se_6S_2$  issue de  $\alpha Mo_6Se_6S_2$   
(-340 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.67	6.68	-0.01	6.6317	6.6219
1	1	0	9.12	9.12	0.00	4.8587	4.8603
2	0	1	11.33	11.34	-0.01	3.9208	3.9182
2	1	1	14.63	14.63	0.00	3.0497	3.0504
1	1	3	15.53	15.51	0.02	2.8769	2.8798
3	0	0	15.96	15.93	0.03	2.8014	2.8061
2	1	2	16.31	16.35	-0.04	2.7428	2.7363
2	2	0	18.50	18.48	0.02	2.4276	2.4301
3	1	1	19.72	19.73	-0.01	2.2828	2.2814
1	0	5	21.73	21.75	-0.02	2.0805	2.0785
3	2	1	23.91	23.91	0.00	1.9005	1.9007
4	1	0	24.84	24.79	0.05	1.8336	1.8370
3	2	2	25.05	25.08	-0.03	1.8192	1.8170
2	1	5	25.70	25.66	0.04	1.7762	1.7785
5	0	2	28.65	28.65	-0.00	1.6066	1.6063
4	2	1	29.28	29.31	-0.03	1.5750	1.5737

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.72055 4.6E-03  
c = 10.72447 6.3E-03

Volume de la maille = 877.5836 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.65400 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 93.84^\circ$

**Table 3.3** : Indexation de  $Zn_xMo_6Se_7S_1$  issue de  $\alpha Mo_6Se_7S_1$   
(-350 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.66	6.65	0.01	6.6416	6.6467
1	1	0	9.08	9.08	-0.00	4.8810	4.8803
2	0	1	11.28	11.28	-0.01	3.9380	3.9338
2	1	1	14.57	14.57	0.00	3.0620	3.0627
3	0	0	15.92	15.87	0.05	2.8082	2.8176
2	2	0	18.45	18.40	0.05	2.4339	2.4402
3	1	1	19.66	19.65	0.01	2.2895	2.2907
3	2	1	23.83	23.80	0.03	1.9065	1.9085
4	1	0	24.64	24.68	-0.04	1.8476	1.8446
3	2	2	24.95	24.98	-0.03	1.8261	1.8243
0	0	6	25.46	25.44	0.02	1.7918	1.7930
5	0	2	28.51	28.53	-0.02	1.6138	1.6128
3	1	5	29.05	29.07	-0.02	1.5863	1.5852

PARAMETRES (Å)    ECARTS TYPES  
**Réseau Hexagonal :** a = 9.76062    5.7E-03  
c = 10.75817    7.0E-03

Volume de la maille = 887.6134 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.67955 Å ; α<sub>R</sub> = 93.88°

**Table 3.4** : Indexation de  $Zn_{0.67}Mo_6Se_8$  issue de  $\alpha Mo_6Se_8$   
(-400 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.62	6.62	-0.00	6.6816	6.6795
1	1	0	9.05	9.05	0.00	4.8970	4.8984
1	0	2	9.70	9.71	-0.01	4.5717	4.5654
2	0	1	11.26	11.25	0.01	3.9449	3.9501
2	1	1	14.50	14.51	-0.01	3.0764	3.0749
1	1	3	15.36	15.37	-0.01	2.9080	2.9066
3	0	0	15.84	15.81	0.03	2.8820	2.8281
1	0	4	17.41	17.37	0.04	2.5744	2.5800
2	2	0	18.35	18.33	0.02	2.4467	2.4492
3	1	1	19.57	19.57	-0.00	2.2996	2.2995
2	0	4	19.70	19.72	-0.02	2.2851	2.2827
3	0	3	20.24	20.24	-0.00	2.2265	2.2265
3	1	2	20.87	20.91	-0.04	2.1622	2.1582
1	0	5	21.53	21.53	0.00	2.0989	2.0992
2	1	4	21.84	21.86	-0.02	2.0706	2.0691
2	2	3	22.34	22.34	0.00	2.0265	2.0269
2	0	5	23.54	23.53	0.01	1.9286	1.9295
3	2	2	24.85	24.87	-0.02	1.8329	1.8317
5	0	2	28.41	28.41	0.00	1.6190	1.6193
3	1	5	28.88	28.90	-0.02	1.5949	1.5939
3	2	4	29.19	29.17	0.02	1.5794	1.5806

PARAMETRES (Å)    ECARTS TYPES  
**Réseau Hexagonal :** a = 9.79676    3.8E-03  
c = 10.83293    3.5E-03

Volume de la maille = 900.4132 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.71054 Å ; α<sub>R</sub> = 93.76°

**Table 3.5 :** Indexation de  $Zn_xMo_6Se_4S_4$  issue de  $HTMo_6Se_4S_4$   
(-350 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.77	6.78	-0.01	6.5342	6.5273
1	1	0	9.22	9.23	-0.01	4.8075	4.8002
2	1	1	14.81	14.82	-0.01	3.0134	3.0114
1	1	3	15.76	15.77	-0.01	2.8360	2.8348
2	1	2	16.61	16.58	0.03	2.6946	2.6989
1	0	4	17.81	17.86	-0.05	2.5184	2.5115
2	2	0	18.76	18.72	0.04	2.3951	2.4001
3	1	1	20.03	20.00	0.03	2.2489	2.2527
3	0	3	20.72	20.73	-0.01	2.1772	2.1758
3	1	2	21.36	21.38	-0.02	2.1148	2.1125
4	0	1	22.18	22.19	-0.01	2.0404	2.0393
2	2	3	22.87	22.87	-0.00	1.9820	1.9817
2	0	5	24.22	24.19	0.03	1.8776	1.8798
4	1	0	25.11	25.12	-0.01	1.8152	1.8143
3	2	2	25.42	25.43	-0.01	1.7945	1.7935
2	1	5	26.12	26.11	0.01	1.7496	1.7504
4	1	3	28.59	28.54	0.05	1.6097	1.6120
5	0	2	29.02	29.06	-0.04	1.5878	1.5858
3	2	4	29.91	29.91	0.00	1.5448	1.5450

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.60048 4.4E-03  
c = 10.53815 5.7E-03

Volume de la maille = 841.1637 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.56218 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 94.02^\circ$

**Table 3.6 :** Indexation de  $Zn_{0.77}Mo_6Se_6S_2$  issue de  $HTMo_6Se_6S_2$   
(-350 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.66	6.67	-0.01	6.6416	6.6304
1	1	0	9.07	9.09	-0.02	4.8863	4.8760
2	1	1	14.60	14.58	0.02	3.0558	3.0590
1	1	3	15.54	15.52	0.02	2.8751	2.8796
3	0	0	15.88	15.88	0.00	2.8151	2.8152
2	1	2	16.30	16.32	-0.02	2.7445	2.7416
2	2	0	18.45	18.42	0.03	2.4339	2.4380
3	1	1	19.68	19.67	0.01	2.2873	2.2882
2	0	4	19.96	19.92	0.04	2.2565	2.2605
3	0	4	20.36	20.40	-0.04	2.2140	2.2101
3	1	2	21.08	21.04	0.04	2.1416	2.1459
2	1	4	22.04	22.06	-0.02	2.0527	2.0508
2	2	3	22.45	22.50	-0.05	2.0171	2.0130
3	2	2	25.04	25.01	0.03	1.8199	1.8218
3	3	0	28.26	28.29	-0.03	1.6269	1.6253

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.75200 7.8E-03  
c = 10.70478 9.6E-03

Volume de la maille = 881.6491 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.66581 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 94.02^\circ$



**Table 3.7** : Indexation de  $Zn_{0.31}Mo_6Se_7S_1$  issue de  $HTMo_6Se_7S_1$   
(-350 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.65	6.64	0.01	6.5616	6.6624
1	1	0	9.10	9.11	-0.01	4.8703	4.8643
2	1	1	14.61	14.60	0.01	3.0538	2.0563
1	1	3	15.38	15.36	0.02	2.9043	2.9082
3	0	0	15.94	15.92	0.02	2.8048	2.8084
2	1	2	16.28	16.28	0.00	2.7477	2.7485
2	2	0	18.49	18.46	0.03	2.4288	2.4321
3	1	1	19.71	19.70	0.01	2.2839	1.2847
2	2	3	22.38	22.41	-0.03	2.0231	2.0202
3	2	1	23.86	23.88	-0.02	1.9043	1.9031
3	2	2	25.03	25.02	0.01	1.8206	1.8214
5	0	2	28.57	28.59	-0.02	1.6107	1.6096
4	2	1	29.27	29.27	-0.00	1.5755	1.5754

**Réseau Hexagonal :**      **PARAMETRES (Å)**      **ECARTS TYPES**  
 a = 9.72852                      3.8E-03  
 c = 10.88417                      1.1 E-02

Volume de la maille = 892.1128 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.68662 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 93.55^\circ$

**Table 3.8** : Indexation de  $Zn_{0.89}Mo_6Se_8$  issue de  $HTMo_6Se_8$   
(-400 mV)

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.61	6.59	0.02	6.6917	6.7112
1	1	0	9.15	9.10	0.05	4.8439	4.8724
2	1	1	14.52	14.56	-0.04	3.0723	3.0650
1	1	3	15.20	15.18	0.02	2.9379	2.9415
3	0	0	15.90	15.89	0.01	2.8117	2.8131
2	1	2	16.16	16.18	-0.02	2.7676	2.7636
2	0	4	19.42	19.44	-0.02	2.3167	2.3141
3	1	1	19.67	19.66	0.01	2.2884	2.2900
3	1	2	20.91	20.94	-0.03	2.1582	2.1558
2	1	4	21.67	21.62	0.05	2.0860	2.0903
2	1	5	25.04	25.06	-0.02	1.8199	1.8187

**Réseau Hexagonal :**      **PARAMETRES (Å)**      **ECARTS TYPES**  
 a = 9.74471                      1.0E-02  
 c = 11.06952                      9.8E-03

Volume de la maille = 910.3274 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.72815 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 92.80^\circ$

# **ANNEXE 4**

**INTERCALATION DE Cd<sup>2+</sup> DANS Mo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub>  
AU STADE MAXIMAL (-600mV)**

**Table 4.1** : Indexation de  $\text{Cd}_{1.96}\text{Mo}_6\text{S}_8$  issue de  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.75	6.75	-0.00	6.5535	6.5528
2	1	1	14.51	14.47	0.04	3.0744	3.0818
3	0	0	15.64	15.67	-0.03	2.8572	2.8513
2	2	0	18.18	18.18	0.00	2.4688	2.4693
1	0	5	22.85	22.85	-0.00	1.9836	1.9834
3	2	2	24.89	24.87	0.02	1.8302	1.8314
4	2	2	29.98	29.99	-0.01	1.5415	1.5409

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :** a = 9.87706 7.8E-03  
c = 10.19479 7.1E-03

Volume de la maille = 861.3199 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.63830 Å ; α<sub>R</sub> = 96.14°

**Table 4.2** : Indexation de  $\text{Cd}_{2.03}\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$  issue de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.63	6.65	-0.02	6.6716	6.6538
1	1	0	8.99	8.99	0.00	4.9294	4.9297
1	0	2	9.84	9.84	0.00	4.5073	4.5083
2	1	1	14.45	14.45	0.00	3.0869	3.0878
2	1	2	16.22	16.22	0.00	2.7576	2.7577
1	0	4	17.68	17.69	-0.01	2.5363	2.5347
3	1	1	19.46	19.47	-0.01	2.3121	2.3114
3	1	2	20.87	20.86	0.01	2.1622	1.1627
2	2	3	22.40	22.39	0.01	2.0214	2.0226
3	2	1	23.57	23.57	0.00	1.9263	1.9264
3	2	2	24.76	24.78	-0.02	1.8392	1.8377
3	2	4	29.27	29.26	0.01	1.5755	1.5761

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :** a = 9.85940 4.1E-03  
c = 10.61734 4.2E-03

Volume de la maille = 893.8145 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.70283 Å ; α<sub>R</sub> = 94.69°

**Table 4.3** : Indexation de  $\text{Cd}_{1.54}\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$  issue de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.72	6.67	0.05	6.5826	6.6294
1	1	0	9.11	9.12	-0.01	4.8650	4.8590
1	0	2	9.77	9.78	-0.01	4.5392	4.5333
2	1	1	14.68	14.63	0.05	3.0395	3.0505
2	0	4	19.86	19.87	-0.01	2.2674	2.2667
4	1	0	24.77	24.80	-0.03	1.8385	1.8365

	PARAMETRES (Å)	ECARTS TYPES
<b>Réseau Hexagonal :</b>	a = 9.71791	1.5E-02
	c = 10.76138	1.8E-02

Volume de la maille =  $880.1249 \text{ \AA}^3$

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.65933 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 93.71^\circ$

**Table 4.4** : Indexation de  $\text{Cd}_{1.13}\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  issue de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	1	0	9.10	9.14	-0.04	4.8703	4.8508
1	0	2	9.68	9.71	-0.03	4.5810	4.5667
2	1	1	14.66	14.64	0.02	3.0436	3.0484
1	1	3	15.39	15.38	0.01	2.9025	2.9048
2	1	2	16.34	16.31	0.03	2.7379	2.7426
1	0	4	17.34	17.32	0.02	2.5845	2.5880
3	1	1	19.75	19.76	-0.01	2.2795	2.2786
3	1	5	28.94	28.97	-0.03	1.5918	1.5905
4	2	1	29.36	29.36	0.00	1.5711	1.5712
5	1	2	31.99	31.99	0.00	1.4540	1.4541

	PARAMETRES (Å)	ECARTS TYPES
<b>Réseau Hexagonal :</b>	a = 9.70169	6.0E-03
	c = 10.88096	7.6E-03

Volume de la maille =  $886.9362 \text{ \AA}^3$

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.67303 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 93.26^\circ$

**Table 4.5** : Indexation de  $\text{Cd}_{1.44}\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$  issue de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.60	6.62	-0.02	6.7017	6.6791
1	1	0	9.12	9.09	0.03	4.8597	4.8758
1	0	2	9.66	9.68	-0.02	4.5904	4.5834
2	1	1	14.56	14.56	-0.00	3.0640	3.0636
3	0	0	15.87	15.88	-0.01	2.8168	2.8151
2	1	2	16.20	16.23	-0.03	2.7609	2.7552
1	0	4	17.29	17.26	0.03	2.5917	2.5963
2	2	0	18.44	18.42	0.02	2.4352	2.4379
1	3	1	19.65	19.65	-0.00	2.2906	2.2901
2	2	3	22.31	22.36	-0.05	2.0291	2.0252
3	2	1	23.86	23.82	0.04	1.9043	1.9076
3	2	2	24.95	24.95	-0.00	1.8261	1.8258
5	0	2	28.57	28.52	0.05	1.6107	1.6135
4	2	1	29.14	29.19	-0.05	1.5819	1.5792

	PARAMETRES (Å)	ECARTS TYPES
<b>Réseau Hexagonal :</b>	a = 9.75163 c = 10.91386	6.9E-03 1.4E-02

Volume de la maille = 898.8008 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.70319 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 93.34^\circ$

**Table 4.6** : Indexation de  $\text{Cd}_{1.12}\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$  issue de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
2	1	1	14.56	14.55	0.01	3.0640	3.0653
3	0	0	15.88	15.86	0.02	2.8151	2.8192
1	0	4	17.41	17.42	-0.01	2.5744	2.5726
2	2	0	18.42	18.39	0.03	2.4377	2.4415
1	3	1	19.65	19.64	0.01	2.2906	2.2923
1	0	5	21.60	21.59	0.01	2.0924	2.0933
3	2	1	23.81	23.79	0.02	1.9080	1.9098
4	1	0	24.65	24.67	-0.02	1.8469	1.8456
3	2	2	24.95	24.95	0.00	1.8261	1.8261
4	2	1	29.11	29.15	-0.04	1.5833	1.5811

	PARAMETRES (Å)	ECARTS TYPES
<b>Réseau Hexagonal :</b>	a = 9.76605 c = 10.80246	5.6E-03 6.7E-03

Volume de la maille = 892.2597 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.69013 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 93.75^\circ$

**Table 4.7** : Indxation de Cd<sub>1,93</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> issue de αMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.38	6.41	-0.03	6.9318	6.8979
1	2	1	13.87	13.88	-0.01	3.2133	3.2102
1	1	3	15.03	15.02	0.01	2.9703	2.9731
2	1	2	15.61	15.61	-0.00	2.8626	2.8621
1	0	4	17.11	17.13	-0.02	2.6182	2.6152
2	2	0	17.47	17.48	-0.01	2.5658	2.5646
3	1	1	18.69	18.69	0.00	2.4038	2.4038
1	3	2	20.06	20.05	0.01	2.2457	2.2468
1	0	5	21.25	21.25	0.00	2.1253	2.1256
2	2	3	21.54	21.54	0.00	2.0980	2.0981
2	3	1	22.62	22.61	0.01	2.0027	2.0037
2	3	2	23.80	23.78	0.02	1.9088	1.9100
3	1	4	24.89	24.88	0.01	1.8302	1.8311
3	3	0	26.76	26.78	-0.02	1.7108	1.7097
5	0	2	27.10	27.12	-0.02	1.6909	1.6900
4	2	1	27.67	27.66	0.01	1.6587	1.6595

**Réseau Hexagonal :**      **PARAMETRES (Å)**      **ECARTS TYPES**  
a = 10.25825                      3.4E-03  
c = 10.94580                      3.8E-03

Volume de la maille = 997.5276 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.95626 Å ; α<sub>R</sub> = 95.01°

**Table 4.8** : Indexation de Cd<sub>0</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> issue de βMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.87	6.84	0.03	6.4396	6.4639
1	0	2	9.66	9.65	0.01	4.5904	4.5942
1	1	0	9.75	9.75	-0.00	4.5485	4.5474
2	1	1	15.52	15.52	0.00	2.8787	2.8790
2	1	2	16.99	17.00	-0.00	2.6361	2.6344
2	2	0	19.79	19.80	-0.01	2.2751	2.2737
1	0	5	20.74	20.75	-0.01	2.1751	2.1745
2	2	3	23.31	23.30	0.01	1.9466	1.9471
2	3	2	26.59	26.58	0.01	1.7209	1.7213

**Réseau Hexagonal :**      **PARAMETRES (Å)**      **ECARTS TYPES**  
a = 9.09487                      6.6E-03  
c = 11.31220                      4.6E-03

Volume de la maille = 810.3467 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.64457 Å ; α<sub>R</sub> = 89.41°

**Table 4.9** : Indexation de  $\text{Cd}_{0.81}\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$  issue de  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.80	6.81	-0.01	6.5055	6.4978
1	1	0	9.22	9.21	0.01	4.8075	4.8128
2	1	1	14.82	14.80	0.02	3.0115	3.0147
1	2	2	16.59	16.62	-0.03	2.6978	2.6928
1	0	4	18.13	18.12	0.01	2.4754	2.4762
2	2	0	18.67	18.67	0.00	2.4062	2.4064
1	3	1	19.97	19.96	0.01	2.2554	2.2566
3	0	3	20.84	20.83	0.01	2.1652	2.1659
3	2	1	24.18	24.18	0.00	1.8805	1.8807
2	3	2	25.41	25.42	-0.01	1.7951	1.7943

**Réseau Hexagonal :**

<b>PARAMETRES (Å)</b>	<b>ECARTS TYPES</b>
a = 9.62553	5.0E-03
c = 10.37321	5.7E-03

Volume de la maille = 832.3242 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.54519 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 93.70^\circ$

**Table 4.10** : Indexation de  $\text{Cd}_{0.86}\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  issue de  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.76	6.73	0.03	6.5438	6.5680
2	1	1	14.60	14.65	-0.05	3.0558	3.0459
2	1	2	16.47	16.44	0.03	2.7169	2.7214
1	0	4	17.90	17.91	-0.01	2.5061	2.5049
1	3	1	19.75	19.75	0.00	2.2795	2.2798
3	2	2	25.15	25.14	0.01	1.8125	1.8130

**Réseau Hexagonal :**

<b>PARAMETRES (Å)</b>	<b>ECARTS TYPES</b>
a = 9.72396	1.4E-02
c = 10.49452	1.3E-02

Volume de la maille = 859.3687 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.61481 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 94.62^\circ$

**Table 4.11** : Indexation de  $Cd_{1.10}Mo_6Se_6S_2$  issue de  $\beta Mo_6Se_6S_2$

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.56	6.57	-0.01	6.7424	6.7303
1	1	0	8.97	8.96	0.01	4.9403	4.9447
1	0	2	9.68	9.65	0.03	4.5810	4.5928
2	1	1	14.40	14.37	0.03	3.0974	3.1027
1	1	3	15.27	15.27	0.00	2.9247	2.9249
3	0	0	15.66	15.65	0.01	2.8536	2.8548
2	1	2	16.08	16.07	0.01	2.7810	2.7820
1	0	4	17.27	17.28	-0.01	2.5946	2.5930
2	2	0	18.14	18.15	-0.01	2.4741	2.4723
3	1	1	19.40	19.39	0.01	2.3190	2.3207
3	0	3	20.05	20.08	-0.03	2.2468	2.2434
3	1	2	20.68	20.72	-0.04	2.1812	2.1770
1	0	5	21.42	21.42	0.00	2.1092	2.1095
2	1	4	21.71	21.71	0.00	2.0284	2.0828
2	2	3	22.16	22.15	0.01	2.0421	2.0430
3	2	2	24.65	24.63	0.02	1.8469	1.8480
0	0	6	25.12	25.13	-0.01	1.8145	1.8138
2	1	5	25.29	25.24	0.05	1.8031	1.8062
3	2	4	28.90	28.92	-0.02	1.5939	1.5929
2	0	7	31.80	31.81	-0.01	1.4618	1.4614

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.88932 5.5E-03  
c = 10.89289 2.9E-03

Volume de la maille = 921.7377 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.76635$  Å ;  $\alpha_R = 93.90^\circ$

**Table 4.12** : Indexation de  $Cd_{1.16}Mo_6Se_4S_4$  issue de  $HTMo_6Se_4S_4$

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.64	6.65	-0.01	6.6616	6.6554
1	1	0	9.08	9.07	0.01	4.8810	4.8853
2	1	1	14.55	14.55	-0.00	3.0661	3.0660
2	1	2	16.26	16.26	-0.00	2.7510	2.7503
1	0	4	17.44	17.46	-0.02	2.5701	2.5673
3	1	1	19.63	19.65	0.00	2.2929	2.2931
3	0	3	20.32	20.32	0.00	2.2181	2.2185
1	0	5	21.66	21.64	0.02	2.0869	2.0887
2	1	4	21.97	21.95	0.02	2.0589	2.0606
2	2	3	22.43	22.42	0.01	2.0188	2.0199
3	2	1	23.75	23.78	-0.03	1.9126	1.9105
3	2	2	24.94	24.95	-0.01	1.8267	1.8263
1	1	6	27.16	17.19	-0.03	1.6874	1.6859
3	1	5	29.02	29.03	-0.1	1.5878	1.6859
3	2	4	29.30	29.28	0.02	1.5740	1.5750
2	2	6	32.17	32.16	0.01	1.4467	1.4471

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.77065 4.9E-03  
c = 10.77721 2.6E-03

Volume de la maille = 891.0121 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.68784$  Å ;  $\alpha_R = 93.85^\circ$



**Table 4.13** : Indexation de  $Cd_{1.10}Mo_6Se_6S_2$  issue de  $HTMo_6Se_6S_2$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.61	6.60	0.01	1.6917	6.7056
1	1	0	9.05	9.03	0.02	4.8970	4.9066
2	1	1	14.48	14.48	0.00	3.0806	3.0815
1	1	3	15.29	15.28	0.01	2.9210	2.9225
3	0	0	15.78	15.78	0.00	2.8325	2.8328
2	1	2	16.16	16.16	0.00	2.7676	2.7682
1	0	4	17.26	17.25	0.01	2.5961	2.5981
2	2	0	18.27	18.30	-0.03	2.4571	2.4533
3	1	1	19.54	19.53	0.01	2.3030	2.3040
1	0	5	21.37	21.37	0.00	2.1139	2.1143
2	1	4	21.74	21.74	0.00	2.0796	2.0796
2	2	3	22.25	22.25	-0.00	2.0343	2.0341
3	2	2	24.80	24.80	-0.00	1.8364	1.8360
0	0	6	25.04	25.05	-0.01	1.8199	1.8192
2	1	5	25.24	25.25	-0.01	1.8064	1.8055
3	2	4	29.06	29.05	0.01	1.5858	1.5864

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.81327 3.9E-03  
c = 10.91493 2.1E-03

Volume de la maille = 910.2890 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.73330$  Å ;  $\alpha_R = 93.56^\circ$

**Table 4.14** : Indexation de  $Cd_{1.55}Mo_6Se_7S_1$  issue de  $HTMo_6Se_7S_1$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.48	6.48	0.00	6.8253	6.8292
2	1	1	14.12	14.12	0.00	3.1575	3.1576
3	0	0	15.33	15.36	-0.03	2.9136	2.9076
2	1	2	15.81	15.82	-0.01	2.8273	2.8262
2	2	0	17.82	17.81	0.01	2.5170	2.5180
3	1	1	19.02	19.03	-0.01	2.3636	2.3626
3	1	2	20.34	20.36	-0.02	2.2161	2.2138
1	0	5	21.19	21.21	-0.02	2.1310	2.1290
2	1	4	21.40	21.42	-0.02	2.1111	2.1092
3	2	2	24.19	24.19	0.00	1.8798	1.8801
3	1	4	25.12	25.12	0.00	1.8145	1.8148
1	1	6	26.62	26.61	0.01	1.7191	1.7196
3	2	4	28.50	28.45	0.05	1.6143	1.6169

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 10.07220 6.3E-03  
c = 10.97715 4.5E-03

Volume de la maille = 964.4266 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.87059$  Å ;  $\alpha_R = 94.28^\circ$

**Table 4.15** : Indexation de  $Cd_{1.91}Mo_6Se_8$  issue de  $HTMo_6Se_8$

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.41	6.41	-0.00	6.8995	6.8974
2	1	1	13.91	13.91	0.00	3.2042	3.2048
2	1	1	13.91	13.91	-0.05	3.2042	3.2048
3	0	0	15.06	15.11	-0.05	2.9645	2.9550
2	1	2	15.62	15.62	-0.00	2.8608	2.8600
1	0	4	17.09	17.08	0.01	2.6211	2.6220
3	1	1	18.74	18.73	0.01	2.3976	2.3993
3	0	3	19.58	19.57	0.01	2.2985	2.2991
1	3	2	20.08	20.08	0.00	2.2435	2.2439
2	1	4	21.25	21.27	-0.02	2.1253	2.1233
2	2	3	21.57	21.55	0.02	2.0952	2.0972
3	2	1	22.26	22.66	-0.04	2.0027	1.9998
3	2	2	23.84	23.82	0.02	1.9058	1.9071
2	1	5	24.79	24.80	-0.01	1.8371	1.8366
5	0	2	27.17	27.16	0.01	1.6869	1.6872
4	2	2	28.75	28.73	0.02	1.6015	2.6024

**Réseau Hexagonal :**      **PARAMETRES (Å)**      **ECARTS TYPES**  
a = 10.23654                      4.2E-03  
c = 10.97924                      5.5E-03

Volume de la maille = 996.3436 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.95145 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 94.83^\circ$

# **ANNEXE 5**

## **INTERCALATION DE $\text{Cu}^{2+}$ DANS $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$ AU DIFFERENTS STADES**

**Table 5.1** : Indexation de  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  synthétisée à 305 mV

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	Calculé
1	0	1	6.90	6.89	0.01	6.4117	6.4183
1	1	0	9.43	9.42	0.01	4.7013	4.7045
0	0	3	12.81	12.82	-0.01	3.4741	3.4725
2	1	1	15.12	15.12	0.00	2.9531	2.9535
1	2	2	16.88	16.89	-0.01	2.6528	2.6511
1	0	4	18.08	18.09	-0.01	2.4820	2.4808
2	2	0	19.11	19.11	-0.00	2.3528	2.3523
1	3	1	20.40	20.41	-0.01	2.2098	2.2086
3	1	2	21.81	21.81	-0.00	2.0733	2.0733
0	1	5	22.43	22.43	-0.00	2.0188	2.0186
2	1	4	22.79	22.79	0.00	1.9886	1.9887
2	2	3	23.31	23.30	0.01	1.9466	1.9475
3	2	1	24.74	24.75	-0.01	1.8406	1.8400
2	3	2	25.96	25.96	-0.00	1.7597	1.7595
4	1	3	29.12	19.12	-0.00	1.5829	1.5827
3	2	4	30.50	30.48	0.02	1.5177	1.5187

	PARAMETRES (Å)	ECARTS TYPES
Réseau Hexagonal :	a = 9.40909	2.3E-03
	c = 10.41762	1.9E-03

Volume de la maille = 798.7201 Å<sup>3</sup>

Réseau Rhomboédrique :  $a_R = 6.44739$  Å ;  $\alpha_R = 93.72^\circ$

**Table 5.2** : Indexation de  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  synthétisée à 255 mV

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.89	6.89	-0.00	6.4209	6.4186
1	1	0	9.42	9.42	-0.00	4.7063	4.7054
2	0	1	11.71	11.71	-0.00	3.7953	3.7949
1	2	1	15.12	15.12	0.00	2.9531	2.9539
1	2	2	16.88	16.89	-0.01	2.6528	2.6513
1	0	4	18.08	18.09	-0.01	2.4820	2.4804
2	2	0	19.11	19.11	-0.00	2.3528	2.3527
1	3	1	20.41	20.41	0.00	2.2088	2.2090
1	0	5	22.43	22.44	-0.01	2.0188	2.0183
2	1	4	22.79	22.79	0.00	1.9886	1.9886
2	2	3	23.30	23.30	0.00	1.9474	1.9476
3	2	1	24.74	24.74	-0.00	1.8406	1.8403
3	2	2	25.97	25.96	0.01	1.7590	1.7598
4	1	3	29.12	29.12	0.00	1.5829	1.5829
3	2	4	30.48	30.48	0.00	1.5186	1.5188
2	0	7	33.45	33.44	0.01	1.3974	1.3977
6	0	0	34.54	34.55	-0.01	1.3586	1.3583

	PARAMETRES (Å)	ECARTS TYPES
Réseau Hexagonal :	a = 9.41073	1.0E-03
	c = 10.41590	9.7E-04

Volume de la maille = 798.8672 Å<sup>3</sup>

Réseau Rhomboédrique :  $a_R = 6.44789$  Å ;  $\alpha_R = 93.73^\circ$

**Table 5.3** : Indexation de  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  synthétisée à 190 mV

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.85	6.85	-0.00	6.4583	6.4579
1	1	0	9.21	9.22	-0.01	4.8126	4.8100
1	0	2	10.19	10.18	0.01	4.3540	4.3564
2	1	1	14.84	14.83	0.01	3.0075	3.0094
2	1	2	16.69	16.70	-0.01	2.6821	2.6809
1	0	4	18.38	18.38	0.00	2.4429	2.4431
3	1	1	19.98	19.98	-0.00	2.2543	2.2538
3	0	3	20.96	20.97	-0.01	2.1533	2.1526
3	1	2	21.46	21.46	0.00	2.1054	2.1055
2	1	4	22.84	22.84	-0.00	1.9844	1.9842
2	2	3	23.09	23.08	0.01	1.9641	1.9648
3	2	1	24.21	24.20	0.01	1.8784	1.8788
3	2	2	25.49	25.48	0.01	1.7899	1.7902
3	1	4	26.71	26.71	0.00	1.7137	1.7139
4	1	3	28.69	28.70	-0.01	1.6045	1.6040

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :** a = 9.62010 1.6E-03  
c = 10.22160 1.8E-03

Volume de la maille = 819.2346 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.51660 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 95.16^\circ$

**Table 5.4** : Indexation de  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  synthétisée à 155 mV

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	1	0	9.17	9.12	0.05	4.8335	4.8604
0	1	2	10.19	10.16	0.03	4.3540	4.3684
2	0	2	13.75	13.71	0.04	3.2407	3.2490
2	1	1	14.71	14.69	0.02	3.0335	3.0380
1	2	2	16.57	16.57	0.00	2.7010	2.7011
1	0	4	18.34	18.36	-0.02	2.4480	2.4450
2	2	0	18.46	18.46	-0.02	2.4326	2.4302
1	3	1	19.77	19.78	-0.01	2.2773	2.2762
3	1	2	21.24	21.27	-0.03	2.1262	2.1237
0	1	5	22.79	22.82	-0.03	1.9886	1.9864
2	2	3	22.91	22.91	-0.00	1.9787	1.9784
3	2	1	23.95	23.95	0.00	1.8975	1.8977
2	3	2	22.25	25.24	0.01	1.8058	1.8066
2	1	5	26..62	26.61	0.01	1.7197	1.7198
0	0	6	26.91	26.88	0.03	1.7019	1.7034
4	1	3	28.44	28.45	-0.01	1.6174	1.6169
3	1	5	30.04	30.06	-0.02	1.5387	1.5380

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :** a = 9.72071 6.3E-03  
c = 10.22056 3.6E-03

Volume de la maille = 836.3751 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.56537 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 95.51^\circ$

# **ANNEXE 6**

**INTERCALATION DE  $\text{Cu}^{2+}$  DANS  $\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$   
AU STADE MAXIMAL  
(100 mV/(Ag/AgCl))**

**Table 6.1** : Indexation de  $\text{Cu}_{3.62}\text{Mo}_6\text{S}_8$  issue de  $\alpha\text{Mo}_6\text{S}_8$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.80	6.80	-0.00	6.5055	6.5049
1	1	0	9.09	9.10	-0.01	4.8756	4.8685
1	0	2	10.13	10.15	-0.02	4.3795	4.3709
2	0	2	13.71	13.70	0.01	3.2500	3.2525
2	1	1	14.66	14.66	-0.00	3.0436	3.0427
2	1	2	16.52	16.55	-0.03	2.7089	2.7045
1	0	4	18.34	18.36	-0.02	2.4480	2.4457
2	2	0	18.43	18.45	-0.02	2.4365	2.4342
3	1	1	19.74	19.75	-0.01	2.2806	2.2798
3	0	3	20.80	20.81	-0.01	2.1691	2.1683
3	1	2	21.24	21.24	0.00	2.1262	2.1267
2	2	3	22.87	22.89	-0.02	1.9820	1.9807
4	0	2	23.31	23.28	0.03	1.9466	1.9489
3	2	1	23.90	23.91	-0.01	1.9013	1.9008
3	2	2	25.20	25.20	0.00	1.8091	1.8093
2	1	5	26.60	26.59	0.01	1.7203	1.7209
4	1	3	28.40	28.41	-0.01	1.6195	1.6191
3	2	4	30.00	29.96	0.04	1.5406	1.5425

**Réseau Hexagonal :**      **PARAMETRES (Å)**      **ECARTS TYPES**  
 a = 9.73699                      3.8E-03  
 c = 10.22240                      4.3E-03

Volume de la maille = 839.3303 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.57372 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 95.57^\circ$

**Table 6.2** : Indexation de  $\text{Cu}_{2.65}\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$  issue de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.78	6.79	-0.01	6.5248	6.5176
1	1	0	9.13	9.12	0.01	4.8546	4.8624
0	1	2	10.10	10.10	-0.00	4.3925	4.3909
0	0	3	12.97	12.98	-0.01	3.4321	3.4304
2	1	1	14.67	14.67	-0.00	3.0416	3.0410
1	2	2	16.53	16.53	-0.00	2.7074	2.7071
1	0	4	18.24	18.24	-0.00	2.4610	2.4606
2	2	0	18.46	18.47	-0.01	2.4327	2.4312
1	3	1	19.76	19.77	-0.01	2.2784	2.2779
3	0	3	20.79	20.77	0.02	2.1702	2.1725
3	1	2	21.23	21.23	-0.00	2.1272	2.1269
0	1	5	22.66	22.66	-0.00	1.9994	1.9994
2	2	3	22.86	22.85	0.00	1.9833	1.9836

**Réseau Hexagonal :**      **PARAMETRES (Å)**      **ECARTS TYPES**  
 a = 9.72480                      3.3E-03  
 c = 10.29122                      2.1E-03

Volume de la maille = 842.8675 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.57964 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 95.29^\circ$

**Table 6.3** : Indexation de  $\text{Cu}_{2.52}\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$  issue de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.73	6.74	-0.01	6.5730	6.5614
1	1	0	9.04	9.05	-0.01	4.9020	4.8966
0	1	2	10.05	10.04	0.01	4.4141	4.4192
0	0	3	12.91	12.89	0.01	3.4488	3.4517
2	1	1	14.56	14.57	-0.01	3.0635	3.0622
1	2	2	16.40	16.42	-0.02	2.7283	2.7255
1	0	4	18.11	18.13	-0.02	2.4781	2.4760
2	2	0	18.34	18.34	0.00	2.4481	2.4483
1	3	1	19.62	19.62	-0.00	2.2938	2.2938
3	0	3	20.62	20.62	0.00	2.1869	2.1871
3	1	2	21.09	21.08	0.00	2.1412	2.1416
0	1	5	22.51	22.51	-0.00	2.0120	2.0119
2	2	3	22.69	22.69	-0.00	1.9970	1.9970
3	2	4	29.70	29.69	0.01	1.5547	1.5554

**Réseau Hexagonal :**      **PARAMETRES (Å)**      **ECARTS TYPES**  
 a = 9.79327                      3.4E-03  
 c = 10.35515                    2.2E-03

Volume de la maille = 860.0865 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.62448 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 95.32^\circ$

**Table 6.4** : Indexation de  $\text{Cu}_{1.29}\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  issue de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.73	6.74	-0.01	6.5730	6.5587
1	1	0	9.13	9.12	0.01	4.8546	4.8587
0	0	3	12.76	12.75	0.01	3.4876	3.4891
2	0	2	13.60	13.59	0.01	3.2759	2.2793
2	1	1	14.66	14.66	-0.00	3.0437	3.0434
1	2	2	16.46	16.46	-0.00	2.7186	2.7182
1	0	4	17.95	17.95	-0.00	2.4995	2.4988
2	2	0	18.47	18.49	-0.02	2.4314	2.4294
1	3	1	19.76	19.76	-0.00	2.2784	2.2781
3	0	3	20.64	20.63	0.01	2.1853	2.1862
3	1	2	21.19	21.18	0.01	2.1311	2.1317
0	1	5	22.29	22.28	0.01	2.0309	2.0316
2	1	4	22.41	22.41	0.00	2.0206	2.0208
2	2	3	22.73	22.73	0.00	1.9936	1.9937
0	0	6	26.19	26.20	-0.01	1.7453	1.7446

**Réseau Hexagonal :**      **PARAMETRES (Å)**      **ECARTS TYPES**  
 a = 9.71743                      3.0E-03  
 c = 10.46737                    1.6E-02

Volume de la maille = 855.9949 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.60686 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 94.68^\circ$



**Table 6.5** : Indexation de  $\text{Cu}_{2.55}\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$  issue de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$ 

h	K	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.59	6.62	-0.03	6.7120	6.6822
1	1	0	8.92	8.92	0.00	4.9679	4.9703
1	1	3	15.52	15.52	0.00	2.8788	2.8795
1	2	2	16.12	16.13	-0.01	2.7744	2.7728
1	0	4	17.69	17.71	-0.02	2.5350	2.5324
2	2	0	18.06	18.06	0.00	2.4847	2.4852
1	3	1	19.31	19.31	-0.00	2.3294	2.3293
3	0	3	20.24	20.23	0.01	2.2266	2.2274
0	1	5	21.99	21.98	0.01	2.0572	2.0582
2	2	3	22.28	22.27	0.01	2.0317	2.0326
2	3	2	24.59	24.60	-0.01	1.8511	1.8507
3	2	4	29.11	29.11	0.00	1.5834	1.5835

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :**  
 $a = 9.94070$   
 $c = 10.59837$

$4.9\text{E-}03$   
 $3.1\text{E-}03$

Volume de la maille =  $906.9919 \text{ \AA}^3$

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.73942 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 95.04^\circ$

**Table 6.6** : Indexation de  $\text{Cu}_{2.12}\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$  issue de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.74	6.74	0.00	6.5633	6.5649
1	1	0	9.02	9.04	-0.02	4.9133	4.9011
0	1	2	10.03	10.04	-0.01	4.4228	4.4202
0	0	3	12.89	12.90	-0.01	3.4530	3.4517
2	1	1	14.55	14.56	-0.01	3.0662	3.0648
1	2	2	16.39	16.41	-0.02	2.7299	2.7273
1	0	4	18.12	18.12	-0.00	2.4768	2.4762
2	2	0	18.32	18.32	-0.00	2.4507	2.4506
1	3	1	19.61	19.60	0.01	2.2952	2.2958
3	0	3	20.62	20.61	0.01	2.1873	2.1883
3	1	2	21.07	21.06	0.01	2.1426	2.1432
0	1	5	22.51	22.51	-0.00	2.0120	2.0120
2	2	3	22.68	22.67	0.01	1.9977	1.9982
3	2	1	23.73	23.73	-0.00	1.9141	1.9140
2	3	2	25.00	25.00	0.00	1.8227	1.8228
3	1	5	29.70	29.69	0.01	1.5547	1.5550

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**

**Réseau Hexagonal :**  
 $a = 9.80229$   
 $c = 10.35503$

$2.6\text{E-}03$   
 $1.8\text{E-}03$

Volume de la maille =  $861.6627 \text{ \AA}^3$

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.62890 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 95.35^\circ$

**Table 6.7** : Indexation de  $\text{Cu}_{2.68}\text{Mo}_6\text{Se}_8$  issue de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_8$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.56	6.55	0.01	6.7424	6.7484
1	1	0	8.86	8.84	0.02	5.0011	5.0101
2	1	1	14.22	14.22	0.00	3.1357	3.1367
1	1	3	15.33	15.34	-0.01	2.9136	2.9117
2	1	2	15.97	15.98	-0.01	2.7997	2.7987
1	0	4	17.47	17.48	-0.01	2.5658	2.5637
3	1	1	19.14	19.15	-0.01	2.3493	2.3485
2	0	4	19.72	19.72	-0.00	2.2828	2.2823
3	0	3	20.03	20.02	0.01	2.2489	2.2495
3	1	2	20.53	20.53	-0.00	2.1964	2.1961
1	0	5	21.71	21.69	0.02	2.0824	2.0840
2	2	3	22.06	22.05	0.01	2.0509	2.0521
3	2	1	23.19	23.17	0.02	1.9561	1.9574
3	2	2	24.35	24.37	-0.02	1.8682	1.8666
3	1	4	25.46	25.46	-0.00	1.7918	1.7917
3	2	4	28.80	28.80	-0.00	1.5989	1.5989

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 10.02030 3.6E-03  
c = 10.73405 2.7E-03

Volume de la maille = 933.3732 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.80228 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 94.87^\circ$

**Table 6.8** : Indexation de  $\text{Cu}_{0.28}\text{Mo}_6\text{S}_8$  issue de  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.86	6.85	0.01	6.4491	6.4554
0	1	2	9.66	9.67	-0.01	4.5906	4.5874
0	0	3	11.81	11.81	0.00	3.7637	3.7645
2	1	1	15.54	15.54	0.00	2.8752	2.8756
1	2	2	17.02	17.02	-0.00	2.6312	2.6311
1	3	1	21.09	21.07	0.02	2.1407	2.1424
2	1	4	22.10	22.10	0.00	2.0474	2.0475
2	2	3	23.34	23.34	0.00	1.9443	1.9446
2	3	2	26.60	26.62	-0.02	1.7203	1.7192

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.08453 3.9E-03  
c = 11.29346 4.6E-03

Volume de la maille = 807.1650 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.45668 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 89.43^\circ$

**Table 6.9** : Indexation de  $\text{Cu}_{1.68}\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$  issue de  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$ 

h	k	l	THETA		diff.	d	
			donné	calculé		observé	calculé
1	0	1	6.81	6.83	-0.02	6.4952	6.4741
1	1	0	9.28	9.28	0.00	4.7778	4.7784
0	0	3	12.86	12.85	0.01	3.4609	3.4641
2	1	1	14.90	14.90	-0.00	2.9957	2.9954
1	2	2	16.69	16.70	-0.01	2.6822	2.6800
1	0	4	18.09	18.10	-0.01	2.4808	2.4788
2	2	0	18.80	18.81	-0.01	2.3903	2.3892
1	3	1	20.11	20.10	0.01	2.2404	2.2414
3	0	3	20.92	20.91	0.01	2.1573	2.1580
3	1	2	21.53	21.52	0.01	2.0986	2.0997
0	1	5	22.47	22.47	0.00	2.0154	2.0159
2	1	4	22.66	22.67	-0.01	1.9994	1.9986
2	2	3	23.06	23.06	0.00	1.9666	1.9668
2	3	2	25.59	25.59	0.00	1.7834	1.7834
0	0	6	26.41	26.41	0.00	1.7318	1.7320

**Réseau Hexagonal :**

	<b>PARAMETRES (Å)</b>	<b>ECARTS TYPES</b>
	a = 9.55677	3.3E-03
	c = 10.39229	1.8E-03

Volume de la maille =  $821.9862 \text{ \AA}^3$

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.57490 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 94.36^\circ$

**Table 6.10** : Indexation de  $\text{Cu}_{1.66}\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  issue de  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$ 

h	k	l	THETA		diff.	d	
			donné	calculé		observé	calculé
1	0	1	6.69	6.72	-0.03	6.6122	6.5830
1	1	0	9.07	9.07	-0.00	4.8864	4.8840
2	1	1	14.58	14.59	-0.01	3.0600	3.0582
1	2	2	16.39	16.39	-0.00	2.7299	2.7295
1	0	4	17.93	17.92	0.01	2.5022	2.5032
2	2	0	18.38	18.39	-0.01	2.4429	2.4420
1	3	1	19.66	19.66	-0.00	2.2896	2.2895
3	0	3	20.56	20.55	0.01	2.1934	2.1943
3	1	2	21.09	21.08	0.01	2.1407	2.1414
0	1	5	22.27	22.24	0.03	2.0326	2.0349
2	2	3	22.63	22.63	-0.00	2.0019	2.0016
0	0	6	26.13	26.16	-0.03	1.7491	1.7471
3	2	4	29.62	29.60	0.02	1.5585	1.5596

**Réseau Hexagonal :**

	<b>PARAMETRES (Å)</b>	<b>ECARTS TYPES</b>
	a = 9.76795	5.3E-03
	c = 10.48230	3.1E-03

Volume de la maille =  $866.1524 \text{ \AA}^3$

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.63423 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 94.81^\circ$

**Table 6.11** : Indexation de  $\text{Cu}_{1.52}\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$  issue de  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.67	6.66	0.01	6.6319	6.6447
1	1	0	9.03	9.01	0.02	4.9068	4.9183
0	1	2	9.84	9.84	-0.00	4.5074	4.5059
0	0	3	12.56	12.57	-0.01	3.5422	3.5396
2	1	1	14.46	14.48	-0.02	3.0849	3.0812
1	2	2	16.23	16.25	-0.02	2.7561	2.7531
1	0	4	17.67	17.69	-0.02	2.5378	2.5345
2	2	0	18.25	18.25	-0.00	2.4597	2.4591
1	3	1	19.51	19.51	-0.00	2.3065	2.3063
3	0	3	20.36	20.35	0.01	2.2140	2.2149
3	1	2	20.91	20.91	0.00	2.1583	2.1586
0	1	5	21.96	21.95	0.01	2.0599	2.0607
2	1	4	22.10	22.09	0.01	2.0474	2.0483
2	2	3	22.43	22.42	0.01	2.0188	2.0196
2	3	2	24.82	24.83	-0.01	1.8351	1.8340
3	2	4	29.32	29.30	0.02	1.5730	1.5738

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
 $a = 9.83653$  4.3E-03  
 $c = 10.61878$  3.0E-03

Volume de la maille =  $889.7933 \text{ \AA}^3$

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.69187 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 94.61^\circ$

**Table 6.12** : Indexation de  $\text{Cu}_{1.47}\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$  issue de  $\text{HTMo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$

h	k	l	THETA			d	
			donné	Calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.74	6.73	0.01	6.5633	6.5693
1	1	0	9.08	9.09	-0.01	4.8811	4.8763
2	1	1	14.61	14.61	-0.00	3.0539	3.0531
1	2	2	16.41	16.42	-0.01	2.7266	2.7242
1	2	2	16.41	16.42	-0.01	2.7266	2.7242
1	0	4	17.95	17.97	-0.02	2.4995	2.4963
2	2	0	18.41	18.42	-0.01	2.4391	2.4381
1	3	1	19.71	19.69	0.02	2.2840	2.2858
3	0	3	20.61	20.60	0.01	2.1883	2.1898
3	1	2	21.14	21.12	0.02	2.1359	2.1376
0	1	5	22.32	22.31	0.01	2.0283	2.0292
2	2	3	22.96	22.68	0.01	1.9969	1.9976
2	3	2	25.10	25.09	0.01	1.8159	1.8168
5	0	2	28.61	28.64	-0.03	1.6087	1.6073
3	2	4	29.67	29.66	0.01	1.5561	1.5564

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
 $a = 9.75258$  3.3E-03  
 $c = 10.45208$  3.7E-03

Volume de la maille =  $860.9393 \text{ \AA}^3$

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.62138 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 94.86^\circ$

**Table 6.13** : Indexation de  $\text{Cu}_{1.58}\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$  issue de  $\text{HTMo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$ 

H	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.66	6.66	0.00	6.6418	6.6423
1	1	0	9.02	9.01	0.01	4.9133	4.9170
2	0	2	13.43	13.41	0.02	3.3166	3.3212
2	1	1	14.48	14.48	-0.00	3.0807	3.0803
1	1	3	15.55	15.56	-0.01	2.8734	2.8717
1	2	2	16.25	16.25	-0.00	2.7528	2.7522
1	0	4	17.70	17.70	-0.00	2.5336	2.5332
2	2	0	18.25	18.26	-0.01	2.4597	2.4585
1	3	1	19.51	19.52	-0.01	2.3065	2.3056
3	0	3	20.35	20.36	-0.01	2.2151	2.2141
3	1	2	20.93	20.91	0.02	2.1563	2.1579
0	1	5	21.97	21.96	0.01	2.0590	2.0596
2	1	4	22.10	22.10	-0.00	2.0474	2.0474
2	2	3	22.43	22.43	0.00	2.0188	2.0189
2	0	5	23.93	23.92	0.00	1.8994	1.8997
2	3	2	24.84	24.84	0.00	1.8334	1.8335
0	0	6	25.81	25.82	-0.01	1.7692	1.7689

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.83392 2.6E-03  
c = 10.61327 1.4E-03

Volume de la maille =  $888.8598 \text{Å}^3$

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.68962 \text{Å}$  ;  $\alpha_R = 94.62^\circ$

**Table 6.14** : Indexation de  $\text{Cu}_{1.42}\text{Mo}_6\text{Se}_1\text{S}_7$  issue de  $\text{HTMo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$ 

H	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.61	6.62	-0.01	6.6918	6.6851
1	1	0	8.99	8.97	0.02	4.9295	4.9426
0	1	2	9.80	9.77	0.03	4.5256	4.5374
0	0	3	12.47	12.47	-0.00	3.5674	3.5672
2	0	2	13.33	13.32	0.01	3.3410	3.3425
2	1	1	14.40	14.40	-0.00	3.0974	3.0972
1	2	2	16.15	16.15	-0.00	2.7693	2.7688
1	0	4	17.55	17.56	-0.01	2.5546	2.5536
2	2	0	18.15	18.16	-0.01	2.4728	2.4713
1	3	1	19.40	19.41	-0.01	2.3191	2.3180
3	0	3	20.22	20.22	-0.00	2.2287	2.2284
3	1	2	20.79	20.79	0.00	2.1702	2.1703
0	1	5	21.78	21.78	0.00	2.0764	2.0764
2	1	4	21.94	21.94	0.00	2.0616	2.0619
2	2	3	22.30	22.28	0.02	2.0300	2.0314
2	3	2	24.69	24.70	-0.01	1.8441	1.8437
0	0	6	25.58	25.59	-0.01	1.7840	1.7836

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.88529 3.5E-03  
c = 10.70166 2.0E-03

Volume de la maille =  $905.6511 \text{Å}^3$

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.73038 \text{Å}$  ;  $\alpha_R = 94.51^\circ$

**Table 6.15** : Indexation de  $\text{Cu}_{2.32}\text{Mo}_6\text{Se}_8$  issue de  $\text{HTMo}_6\text{Se}_8$

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.55	6.55	-0.00	6.7527	6.7502
1	1	0	8.86	8.84	0.02	5.0011	5.0128
2	1	1	14.22	14.21	0.01	3.1357	3.1383
1	1	3	15.36	15.34	0.02	2.9080	2.9120
2	1	2	15.96	15.97	-0.01	2.8014	2.7997
1	0	4	17.46	17.49	-0.03	2.5673	2.5636
2	2	0	17.86	17.90	-0.04	2.5116	5.5064
3	1	1	19.12	19.14	-0.02	2.3517	2.3497
3	1	2	20.54	20.52	0.02	2.1954	2.1970
1	0	5	21.69	21.69	-0.00	2.0842	2.0838
2	1	4	21.78	21.77	0.01	2.0760	2.0772
2	2	3	22.05	22.04	0.01	2.0518	2.0528
3	2	1	23.15	23.16	-0.01	1.9593	1.9585
3	2	2	24.37	24.36	0.01	1.8668	1.8674
3	2	4	28.79	28.79	-0.00	1.5994	1.5994
5	1	1	29.95	29.94	0.01	1.5429	1.5432

245

	<b>PARAMETRES (Å)</b>	<b>ECARTS TYPES</b>
<b>Réseau Hexagonal :</b>	a = 10.02570	4.2E-03
	c = 10.73272	4.0E-02

Volume de la maille =  $934.2642 \text{ \AA}^3$

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.80470 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 94.90^\circ$

# **ANNEXE 7**

**INTERCALATION DE Ni<sup>2+</sup> DANS Mo<sub>6</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub>  
AU STADE MAXIMAL  
(-550 mV/ECS)**

**Table 7.1** : Indexation de Ni<sub>2.07</sub>H<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> issue de αMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	Observé	calculé
1	0	1	6.91	6.89	0.02	6.4026	6.4187
1	2	2	16.85	16.84	0.01	2.6574	2.6587
2	2	3	23.25	23.26	-0.01	1.9514	1.9506

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**  
**Réseau Hexagonal :** a = 9.49325 4.2E-02  
c = 10.27199 9.1E-02

Volume de la maille = 801.7054 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.46253 Å ; α<sub>R</sub> = 94.53°

**Table 7.2** : Indexation de Ni<sub>2.16</sub>H<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>1</sub>S<sub>7</sub> issue de αMo<sub>6</sub>Se<sub>1</sub>S<sub>7</sub>

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.86	6.87	-0.01	6.4491	6.4439
1	1	0	9.29	9.30	-0.01	4.7717	4.7690
0	0	3	12.98	12.97	0.01	3.4295	3.4334
2	1	1	14.95	14.94	0.01	2.9859	2.9878
1	2	2	16.76	16.77	-0.01	2.6713	2.6698
1	0	4	18.25	18.26	-0.01	2.4597	2.4583
2	2	0	18.85	18.85	0.00	2.3842	2.3845
1	3	1	20.16	20.15	0.01	2.2351	2.2363
3	0	3	21.02	21.02	0.00	2.1475	2.1480
3	1	2	21.60	21.59	0.01	2.0925	2.0932
0	1	5	22.67	22.67	0.00	1.9986	1.9988
2	1	4	22.81	22.82	-0.01	1.9870	1.9865
2	2	3	23.16	23.16	-0.00	1.9586	1.9585
3	2	1	24.40	24.41	-0.01	1.8647	1.8637

**PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES**  
**Réseau Hexagonal :** a = 9.53791 2.7E-03  
c = 10.30009 1.9E-02

Volume de la maille = 811.4800 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.48937 Å ; α<sub>R</sub> = 94.60°



**Table 7.3** : Indexation de  $\text{Ni}_{1.10}\text{H}_y\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$  issue de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.82	6.84	-0.02	6.4867	6.4652
1	1	0	9.27	9.29	-0.02	4.7819	4.7726
1	2	2	16.73	16.73	0.00	2.6759	2.6764
1	3	1	20.14	20.13	0.01	2.2374	2.2387
2	2	3	23.10	23.09	0.01	1.9636	1.9641
2	3	2	25.62	25.62	-0.00	1.7815	1.7811

	PARAMETRES (Å)	ECARTS TYPES
<b>Réseau Hexagonal :</b>	a = 9.54515	7.8E-03
	c = 10.37527	1.7E-02

Volume de la maille =  $818.6446 \text{ \AA}^3$

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.50620 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 94.37^\circ$

**Table 7.4** : Indexation de  $\text{Ni}_{0.65}\text{H}_y\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  issue de  $\alpha\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.76	6.78	-0.02	6.5440	6.5205
1	2	2	16.60	16.60	-0.00	2.6963	2.6959
1	0	4	17.88	17.87	0.01	2.5089	2.5098
1	3	1	20.01	20.02	-0.01	2.2511	2.2498
3	0	3	20.76	20.76	0.00	2.1732	2.1735
3	1	2	21.43	21.41	0.02	2.1083	2.1100
0	1	5	22.17	22.17	0.00	2.0413	2.0417
2	1	4	22.43	22.45	-0.02	2.0188	2.0171
2	2	3	22.91	22.90	0.01	1.9788	1.9796
2	3	2	25.47	25.47	0.00	1.7912	1.7913

	PARAMETRES (Å)	ECARTS TYPES
<b>Réseau Hexagonal :</b>	a = 9.58788	4.6E-03
	c = 10.53179	3.4E-03

Volume de la maille =  $838.4521 \text{ \AA}^3$

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.55490 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_R = 94.00^\circ$

**Table 7.5** : Indexation de Ni<sub>0.48</sub>H<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>6</sub>S<sub>2</sub> issue de αMo<sub>6</sub>Se<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

h	k	L	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	Observé	calculé
1	0	1	6.70	6.70	-0.00	6.6043	6.6003
1	1	0	9.20	9.21	-0.01	4.8180	4.8129
2	0	2	13.49	13.50	-0.01	3.3021	3.3001
1	2	2	16.45	16.44	0.01	2.7207	2.7217
1	3	1	19.91	19.92	-0.01	2.2620	2.2609
3	0	3	20.51	20.49	0.02	2.1985	2.2001
3	1	2	21.25	21.25	0.01	2.1249	2.1256
2	2	3	22.64	22.64	-0.00	2.0011	2.0009
0	0	6	25.32	25.32	-0.00	1.8011	1.8009

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.62577 3.1E-03  
c = 10.80542 2.4E-03

Volume de la maille = 867.0475 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.62255 Å ; α<sub>R</sub> = 93.28°

**Table 7.6** : Indexation de Ni<sub>0.66</sub>H<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>S<sub>1</sub> issue de αMo<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>S<sub>1</sub>

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.62	6.62	-0.00	6.6818	6.6805
2	1	1	14.71	14.71	-0.00	3.0336	3.0333
3	0	0	16.07	16.09	-0.02	2.7828	2.7798
1	2	2	16.29	16.30	-0.01	2.7462	2.7445
1	0	4	16.95	16.92	0.03	2.6422	2.6460
2	2	0	18.66	18.66	-0.00	2.4076	2.4074
1	3	1	19.90	19.88	0.02	2.2631	2.2648
0	1	5	20.90	20.93	-0.03	2.1593	2.1563
2	2	3	22.42	22.40	0.02	2.0197	2.0211
3	2	1	24.10	24.11	-0.01	1.8865	1.8857
2	3	2	25.18	25.19	-0.01	1.8105	1.8098
3	2	4	29.24	29.22	0.02	1.5770	1.5779

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.62948 5.1E-03  
c = 11.16082 5.0E-03

Volume de la maille = 896.2558 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.68950 Å ; α<sub>R</sub> = 92.07°

**Table 7.7** : Indexation de Ni<sub>0.75</sub>H<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> issue de αMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

h	k	l	THETA			d	
			donné	calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.69	6.68	0.01	6.6122	6.6206
1	2	2	16.44	16.45	-0.01	2.7218	2.7208
1	3	1	20.05	20.05	-0.00	2.2468	2.2466
2	2	3	22.63	22.61	0.02	2.0019	2.0034
1	2	5	25.28	25.28	-0.00	1.8038	1.8037
3	2	4	29.50	29.51	-0.01	1.5643	1.5639

	PARAMETRES (Å)	ECARTS TYPES
<b>Réseau Hexagonal :</b>	a = 9.55305	5.1E-03
	c = 11.04028	5.0E-03

Volume de la maille = 872.5590 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.63050 Å ; α<sub>R</sub> = 92.17°

**Table 7.8** : Indexation de Ni<sub>0.1</sub>H<sub>y</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> issue de βMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

h	k	L	THETA			d	
			donné	Calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.84	6.85	-0.01	6.4678	6.4586
2	1	1	15.53	15.54	-0.01	2.8770	2.8757
1	2	2	17.02	17.02	0.00	2.6317	2.6319
2	2	0	19.83	19.83	0.00	2.2707	2.2710
0	1	5	20.77	20.75	0.02	2.1722	2.1742
1	3	1	21.08	21.07	0.01	2.1417	2.1424
2	1	4	22.07	22.08	-0.01	2.0501	2.0492
0	0	6	24.11	24.12	-0.01	1.8860	1.8853

	PARAMETRES (Å)	ECARTS TYPES
<b>Réseau Hexagonal :</b>	a = 9.08400	4.7E-03
	c = 11.31170	2.6E-03

Volume de la maille = 808.3753 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :** a<sub>R</sub> = 6.45937 Å ; α<sub>R</sub> = 89.36°

**Table 7.9** : Indexation de  $\text{Ni}_{1.54}\text{H}_y\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$  issue de  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{S}_6$ 

h	k	L	THETA			d	
			donné	Calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.79	6.79	-0.00	6.5152	6.5133
1	1	0	9.16	9.17	-0.01	4.8388	4.8314
0	0	3	12.87	12.87	-0.00	3.4583	3.4580
2	1	1	14.74	14.75	-0.01	3.0267	3.0254
1	2	2	16.56	16.57	-0.01	2.7026	2.7005
1	0	4	18.12	18.12	0.00	2.4768	2.4773
2	2	0	18.57	18.59	-0.02	2.4183	2.4157
1	3	1	19.89	19.88	0.01	2.2642	2.2649
3	0	3	20.80	20.78	0.02	2.1692	2.1711
3	1	2	21.33	21.32	0.01	2.1177	2.1185
0	1	5	22.50	22.49	0.01	2.0129	2.0139
2	2	3	22.89	22.89	-0.00	1.9804	1.9804
2	3	2	25.34	25.33	0.01	1.7998	1.8005
0	0	6	26.44	26.46	-0.02	1.7300	1.7290

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.66284 3.8E-03  
c = 10.37414 2.1E-03

Volume de la maille = 838.8657 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.56366 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 94.80^\circ$

**Table 7.10** : Indexation de  $\text{Ni}_{1.12}\text{H}_y\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  issue de  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	Calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.78	6.78	-0.00	6.5248	6.5225
1	1	0	9.22	9.24	-0.02	4.8076	4.7960
2	0	2	13.67	13.66	0.01	3.2594	3.2613
2	1	1	14.84	14.83	0.01	3.0076	3.0089
1	2	2	16.60	16.60	0.00	2.6963	2.6968
1	0	4	17.87	17.87	-0.00	2.5103	2.5102
1	3	1	20.02	20.01	0.01	2.2500	2.2507
3	0	3	20.75	20.75	-0.00	2.1742	2.1742
3	1	2	21.41	21.40	0.01	2.1102	2.1108
0	1	5	22.16	22.16	-0.00	2.0422	2.0420
2	1	4	22.44	22.44	-0.00	2.0180	2.0176
2	2	3	22.90	22.89	0.01	1.9796	1.9802
3	2	1	24.24	24.25	-0.01	1.8762	1.8753
2	3	2	25.46	25.46	0.00	1.7919	1.7920

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.59191 2.5E-03  
c = 10.53301 2.1E-03

Volume de la maille = 839.2547 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.55709 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 94.01^\circ$

**Table 7.11** : Indexation de  $\text{Ni}_{0.48}\text{H}_y\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$  issue de  $\beta\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$ 

h	k	l	THETA			d	
			donné	Calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.68	6.70	-0.02	6.6220	6.6003
1	1	0	9.21	9.20	0.01	4.8128	4.8178
2	0	2	13.51	13.50	0.01	3.2973	3.3002
2	1	1	14.75	14.74	0.01	3.0255	3.0272
1	2	2	16.44	16.43	0.01	2.7218	2.7226
2	2	0	18.65	18.65	0.00	2.4088	2.4089
1	3	1	19.88	19.90	-0.02	2.2652	2.2629
3	0	3	20.50	20.49	0.01	2.1996	2.2001
3	1	2	21.23	21.23	-0.00	2.1272	2.1268
0	1	5	21.63	21.64	-0.01	2.0897	2.0888
2	1	4	22.07	22.07	-0.00	2.0501	2.0497
2	2	3	22.64	22.64	0.00	2.0011	2.0013
2	2	3	22.64	22.64	0.00	2.0011	2.0013
2	3	2	25.26	25.28	-0.02	1.8051	1.8041
3	2	4	29.59	29.57	0.02	1.5600	1.5611

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.63551 3.7E-03  
c = 10.78733 3.7E-03

Volume de la maille = 867.3498 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.62399 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 93.32^\circ$

**Table 7.12** : Indexation de  $\text{Ni}_{0.53}\text{H}_y\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$  issue de  $\text{HTMo}_6\text{Se}_4\text{S}_4$ 

h	k	L	THETA			d	
			donné	Calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.76	6.78	-0.02	6.5440	6.5245
1	1	0	9.26	9.24	0.02	4.7870	4.7986
2	1	1	14.82	14.83	-0.01	3.0115	3.0104
1	1	3	15.75	15.78	-0.03	2.8378	2.8334
1	2	2	16.58	16.59	-0.01	2.6995	2.6979
1	0	4	17.86	17.87	-0.01	2.5116	2.5101
1	3	1	20.00	20.00	-0.00	2.2522	2.2519
3	0	3	20.75	20.74	0.01	2.1742	2.1748
3	1	2	21.39	21.39	-0.00	2.1121	2.1117
0	1	5	22.17	22.16	0.01	2.0413	2.0419
2	1	4	22.45	22.44	0.01	2.0171	2.0180
2	2	3	22.89	22.88	0.01	1.9804	1.9809
3	2	1	24.23	24.24	-0.01	1.8769	1.8763
2	3	2	25.44	25.45	-0.01	1.7932	1.7929
3	2	4	29.94	29.92	0.02	1.5434	1.5444

**Réseau Hexagonal :** PARAMETRES (Å) ECARTS TYPES  
a = 9.59725 4.0E-03  
c = 10.53213 3.1E-03

Volume de la maille = 840.1177 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.55953 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 94.03^\circ$

**Table 7.13** : Indexation de  $\text{Ni}_{0.46}\text{H}_y\text{Mo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$  issue de  $\text{HTMo}_6\text{Se}_6\text{S}_2$ 

h	k	L	THETA			d	
			donné	Calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.67	6.68	-0.01	6.6319	6.6200
2	0	2	13.46	13.46	0.00	3.3093	3.3100
2	1	1	14.69	14.68	0.01	3.0376	3.0400
1	1	3	15.47	15.47	-0.00	2.8879	2.8870
1	2	2	16.37	16.38	-0.01	2.7331	2.7321
1	0	4	17.46	17.45	0.01	2.5673	2.5681
2	2	0	18.57	18.56	0.01	2.4188	2.4198
1	3	1	19.80	19.81	-0.01	2.2744	2.2727
3	0	3	20.43	20.43	-0.00	2.2068	2.2067
3	1	2	21.15	21.15	0.00	2.1349	2.1351
0	1	5	21.62	21.63	-0.01	2.0907	2.0901
2	1	4	22.03	22.03	0.00	2.0536	2.0541
2	2	3	22.57	22.56	0.01	2.0070	2.0078
2	3	2	25.16	25.17	-0.01	1.8118	1.8115

**Réseau Hexagonal :**      **PARAMETRES (Å)**      **ECARTS TYPES**  
 a = 9.67928                      2.5E-03  
 c = 10.79147                     2.0E-03

Volume de la maille = 875.5834 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.6480 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 93.47^\circ$

**Table 7.14** : Indexation de  $\text{Ni}_{0.56}\text{H}_y\text{Mo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$  issue de  $\text{HTMo}_6\text{Se}_7\text{S}_1$ 

h	k	L	THETA			d	
			donné	Calculé	diff.	observé	calculé
1	0	1	6.63	6.65	-0.02	6.6717	6.6565
1	1	0	9.20	9.19	0.01	4.8180	4.8214
2	0	2	13.39	13.38	0.01	3.3263	3.3283
2	1	1	14.71	14.71	0.00	3.0336	3.0344
1	2	2	16.33	16.33	-0.00	2.7396	2.7390
1	0	4	17.12	17.12	0.00	2.6167	2.6170
1	3	1	19.86	19.87	-0.01	2.2674	2.2666
3	1	2	21.16	21.15	0.01	2.1340	2.1353
2	2	3	22.46	22.47	-0.01	2.0163	2.0156
2	3	2	25.19	25.19	-0.00	1.8098	1.8096

**Réseau Hexagonal :**      **PARAMETRES (Å)**      **ECARTS TYPES**  
 a = 9.64284                      3.2E-03  
 c = 11.02344                     4.1E-03

Volume de la maille = 887.6813 Å<sup>3</sup>

**Réseau Rhomboédrique :**  $a_R = 6.6706 \text{ Å}$  ;  $\alpha_R = 92.57^\circ$

## RESUME :

Des réactions topotactiques d'intercalation ont été menées par électrochimie dans des matrices à clusters de Molybdène plus connues sous le nom de phases de Chevrel.

Dans une première partie, l'intercalation électrochimique de Zinc, Cadmium, Cuivre et Nickel a été réalisée dans trois séries de binaires  $\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  : les phases  $\alpha$  issues de la désintercalation des ternaires  $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ , les phases  $\beta$  issues d'un traitement thermique (470 - 700°C) des phases  $\alpha$ , et les phases HT obtenues par synthèse directe.

Les variations des paramètres de maille et mesures du taux d'intercalat ont été déterminées pour chaque matrice et chaque cation. Les phases  $\alpha$  témoignent de capacité d'accueil supérieure aux autres structures hôtes en liaison avec l'existence de sites d'accueil totalement vacants. Les binaires  $\beta$  de formule générale  $\text{Mo}_y[\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x]$  présentent une réactivité électrochimique et des taux d'intercalation voisins de ceux des phases HT, pour un cation donné et un taux de Soufre fixé. La présence de Molybdène dans les cavités 2 altèrent la diffusion des cations dans les canaux. Les 1.18 atomes de Molybdène présents dans la cavité 1 de la phase  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  rendent rédhibitoire l'insertion de cations.

Dans une seconde partie, le comportement électrochimique de couches minces ternaires  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  préparées par ablation laser a été étudié. Des traitements de désinsertion suivis d'insertion peuvent être effectués par voltampérométrie. L'intégrité du réseau hôte est globalement maintenue malgré les faibles épaisseurs (de 300 à 1200 Å). Les caractéristiques des films (épaisseur et stœchiométries) varient logiquement avec l'opération pratiquée. La basse dimensionnalité des films entraîne une réactivité supérieure à celle des cristallites (intercalation de Plomb à température ambiante). La mise en œuvre de la spectrométrie d'impédance électrochimique a permis d'accéder à la détermination de coefficient de diffusion du Cuivre dans le réseau hôte  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  et au contrôle de l'épaisseur des films.

**MOTS CLES :** Phases de Chevrel ; Cristallites ; Films minces ; Electrochimie ; Intercalation ; Contrôle cristallographique ; Spectrométrie d'impédance électrochimique ; Coefficient de diffusion

## SUMMARY :

Topotactic reactions of intercalation were carried out by electrochemistry in matrix with Molybdenum clusters more known under the name of Chevrel phases.

In a first part, the electrochemical intercalation of Zinc, Cadmium, Copper and Nickel was carried out in three series of binary  $\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  : the  $\alpha$  phases resulting from the desintercalation of ternary  $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ , the  $\beta$  phases from a thermal processing (470 - 700°C) of  $\alpha$  phases, and the HT phases obtained by direct synthesis. The variations of the cell parameters and measurements of the rate of intercalat were given for each matrix and each cation. The  $\alpha$  phases showed an accommodation capacity higher than the other structures hosts in connection with the existence of completely vacant sites. The  $\beta$  binaries (general formula  $\text{Mo}_y[\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{S}_x]$ ) have an electrochemical reactivity and rates of intercalation close to those of phases HT, for a given cation and a fixed Sulphur rate. The presence of Molybdenum in cavities 2 limite the diffusion of the cations in the channels. The 1.18 Molybdenum atoms present in cavity 1 of the  $\beta\text{Mo}_6\text{S}_8$  phase make impossible the insertion of cations.

In a second part, the electrochemical behavior of ternary thin films  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  prepared by laser ablation was studied. Processing of desinsertion followed of insertion can be carried out by voltamperometry. The integrity of the network host is maintained in spite of the low thicknesses (from 300 to 1200 Å). The characteristics of the films (thickness and stoichiometries) vary logically with the practised operation. The low dimensionality of films involves a reactivity higher than that of crystallites (Lead intercalation at ambient temperature). The implementation of the electrochemical spectrometry of impedance gave access the determination of coefficient of diffusion of Copper in the network  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  host and the depth control of films.