



HAL
open science

Le mélange eutectique LiCl-KCl fondu : un nouveau milieu pour l'intercalation dans le graphite d'alcalino-terreux et de lanthanoïdes

Inass El Hajj

► **To cite this version:**

Inass El Hajj. Le mélange eutectique LiCl-KCl fondu : un nouveau milieu pour l'intercalation dans le graphite d'alcalino-terreux et de lanthanoïdes. Chimie. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT : 2022LORR0008 . tel-03765616

HAL Id: tel-03765616

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03765616v1>

Submitted on 31 Aug 2022

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

THÈSE

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Chimie

Par

Inass El Hajj

Le mélange eutectique LiCl-KCl fondu : un nouveau milieu pour l'intercalation dans le graphite d'alcalino-terreux et de lanthanoides

Thèse soutenue publiquement le 25 Février 2022 à Nancy devant le jury composé de :

| | | |
|------------------------|------------------------|--|
| Marc Dubois | Rapporteur | Professeur, ICCF, Université Clermont Auvergne |
| Guillaume Rogez | Rapporteur | Directeur de recherche CNRS, IPCMS, Université de Strasbourg |
| Nicolas Emery | Examineur | Chargé de recherche CNRS, ICMPE, Université Paris-Est Créteil |
| Claire Hérold | Présidente de jury | Directrice de recherche CNRS, IJL, Université de Lorraine |
| Sébastien Cahen | Directeur de thèse | Maître de conférences, IJL, Université de Lorraine |
| Lucie Speyer | Co-directrice de thèse | Maîtresse de conférences, IJL, Université de Lorraine |

Equipe 205, Institut Jean Lamour, UMR 7198, ARTEM - CS 50840-54011 Nancy Cedex

Université de Lorraine – Ecole doctorale : Chimie, Mécanique, Matériaux, Physique (C2MP)

Remerciement

Après trois années et demie, j'arrive finalement au bout !

Je tiens dans ce qui suit à remercier toutes les personnes qui m'ont soutenue durant mon parcours doctoral.

Tout d'abord, je ne peux qu'être reconnaissante à mon directeur de thèse Monsieur Sébastien Cahen qui a galéré dans les tâches administratives afin que je puisse voyager du Liban. Je n'oublierai pas son guide et son support durant les travaux expérimentaux grâce à son expertise dans le domaine des matériaux carbonés. De même, son bon humour et ses conseils ont rendu ces années de thèse plus légères et supportables de sorte que je peux sincèrement confirmer la parole « time flies so fast when you're with the right people ».

Egalement, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame Lucie Speyer. Nous avons toutes les deux découvert le monde complexe et fascinant des composés d'intercalation. Malgré toutes les complications, elle n'a jamais cessé de me soutenir. C'est sa réflexion, sa pertinence, sa convivialité et sa précision qui ont façonné mon parcours scientifique. Elle m'a consacré du temps, c'est le plus généreux de tous les gestes et cadeaux.

Cette thèse n'a pas pu évoluer sans le guide spirituel et académique des « Elderies », Monsieur Philippe Lagrange et la présidente du jury Madame Claire Hérold. Les discussions scientifiques enrichissantes, leur sagesse et leur vaste connaissance dans les domaines de cristallographie et des composés d'intercalation ont établi le pivot de ma thèse.

Je remercie pareillement les membres de jury, Messieurs Marc Dubois, Guillaume Rogez et Nicolas Emery pour l'attention et le temps qu'ils ont consacré à mes travaux, pour le débat enrichissant et leurs conseils.

Mes remerciements chaleureux à l'expert et le guide des manipulations radiocristallographiques, Monsieur Ghouti Medjahdi, pour son aide, ses conseils, le temps et le travail énorme qui l'a consacré pour mes mesures et analyses.

Je remercie Monsieur Pascal Berger, Chargé de Recherche au CNRS au laboratoire d'Etude des Eléments Légers à Saclay pour son assistance dans la technique d'analyse par faisceau d'ions ainsi que le traitement des données. Je tiens également à remercier Monsieur Gianco Lamura pour

Mes remerciements vont également à Messieurs Sébastien Hupont et Hervé Rinnert pour leur assistance dans les mesures Raman, Messieurs Lionel Aranda et Mickael Bolmont pour les mesures MEB, Monsieur Gianrico Lamura, Chargé de Recherche au CNR-SPIN à Gêne en Italie, pour les mesures magnétiques.

Mes vifs remerciements aux membres de l'équipe 205, surtout Monsieur Jean François Marêché qui, grâce à sa vaste connaissance dans le monde technique, a énormément facilité mes travaux expérimentaux. Je n'oublierai pas les personnes avec lesquels j'ai partagé mon bureau, Lilian Moumaneix pour les bons moments et les conseils des repas végétariens, Kilian Henry, Mauricio Pavia, Rabita Firdaus pour les conversations intellectuelles et culturelles et finalement Loris Rasgado, avec lequel j'ai partagé les pénibles jours de rédaction !

Je remercie également les stagiaires Lionel Herbuvaux, Thomas Collin, Tanguy Soudan, Romain Guillot et Yohann Vuillemard pour leurs travaux qu'ils ont apportés à la progression de cette thèse.

Toute ma reconnaissance aux membres de mon comité de suivi de thèse, Messieurs Bertrand Kierran et Cédric Carteret, pour leur sympathie et leur soutien.

Un grand merci pour tous les membres du laboratoire, les amis que j'ai rencontré et que j'eu l'opportunité de discuter avec eux, soit de la vie quotidienne ou scientifique.

Et les mots ne suffisent pas pour remercier ma seconde famille que j'ai rencontrée à Nancy, les amis avec lesquels j'ai partagé de précieux moments, surtout mon compagnon de thèse et de vie Fatme Trad, Dima Ghannoum, Baydaa Obeid et Fatima Hussein. Leur grand support, l'affectueuse amitié dont elles ont toujours fait preuve et les moments splendides que nous avons vécus ensemble restent à toujours une mémoire magnifique gravée dans mon cœur.

Je ne peux qu'exprimer mes chaleureuses gratitudes à ma famille au Liban, ma cousine et ma meilleure amie Bouchra El Hajj pour son voyage de l'autre bout de la méditerranée pour assister à ma soutenance de thèse, mon frère Mohammad et mes sœurs Aya et Alaa pour leur soutien

continu. Et Finalement, je dédie cette thèse à mes parents, Ali et Anissa, qui malgré la distance qui nous sépare, n'ont jamais cessé de me soutenir dès le début de mon itinéraire scientifique. Ils m'ont toujours encouragée à poursuivre mes rêves et sans eux, je ne serais pas là aujourd'hui.

*A mes parents,
qui m'ont toujours appris de poursuivre mes rêves et de les rendre
une réalité, que le futur songé débute par un premier pas dans l'inconnu*

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 12 |
| Chapitre 1 Généralités sur les composés d'intercalation graphite-donneurs d'électrons | 18 |
| 1. Généralités sur le carbone..... | 20 |
| 2. Le graphite..... | 21 |
| 3. Intercalation dans le graphite..... | 24 |
| 3.1. Principe des réactions d'intercalation..... | 24 |
| 3.2. Phénomène de stade | 25 |
| 3.3. Notion de commensurabilité..... | 27 |
| 4. Composés binaires graphite-métal..... | 27 |
| 4.1. Réactivité des alcalins sur le graphite | 28 |
| 4.1.1. Cas des alcalins lourds | 28 |
| 4.1.2. Cas des alcalins légers | 33 |
| 4.1.3. Supraconductivité des composés binaires à base de métaux alcalins | 35 |
| 4.2. Réactivité des alcalino-terreux sur le graphite | 36 |
| 4.3. Réactivité des lanthanoïdes sur le graphite | 40 |
| 5. Composés ternaires graphite-métal-tiers élément..... | 43 |
| 5.1. Composés graphite – métal – élément moyennement et fortement électronégatif..... | 44 |
| 5.2. Composés graphite – métal – métal faiblement électronégatif | 45 |
| 5.2.1. Graphite – lithium – métal | 45 |
| 5.2.2. Graphite – sodium – métal..... | 46 |
| 5.2.3. Graphite – potassium – métal | 47 |
| 5.2.4. Graphite – alcalino-terreux – métal | 48 |
| 6. Objectifs de la thèse | 49 |

Chapitre 2 Méthodes Expérimentales50

1. Méthode de synthèse52

1.1. Généralités sur les alcalino-terreux et les métaux des terres rares 52

1.2. Méthode de synthèse en milieu sels fondus 54

1.2.1. Comportement des métaux vis-à-vis de l'eutectique LiCl-KCl..... 54

1.2.2. Intercalation en milieu sels fondus LiCl-KCl..... 55

1.2.3. Protocole expérimental 58

1.2.3.1. Purification des réactifs 59

1.2.3.2. Protocole de synthèse..... 59

1.2.3.3. Récupération des échantillons 60

2. Méthodes de caractérisation61

2.1. Techniques de diffraction 61

2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)..... 61

2.1.1.1. Diffractogrammes $00l$ et $hk0$ 62

A. Profils de densité électronique 64

B. Théorie de Williamson-Hall..... 67

2.1.1.2. Méthode du cristal tournant 70

2.2. Analyse enthalpique différentielle..... 71

2.2.1. Principe 72

2.2.2. Appareillage 72

2.2.3. Expériences 73

2.3. Spectroscopie Raman 74

2.3.1. Principe 74

2.3.2. Spectroscopie Raman appliquée aux CIG..... 75

2.3.3. Appareillage 77

2.3.4. Conditions expérimentales..... 78

2.4. Analyses par faisceau d'ions H^+ 79

2.4.1. Principe et interactions mises en jeu 79

2.4.2. Conditions expérimentales..... 80

| | |
|--|----|
| 2.4.3. Techniques d'analyse utilisées..... | 83 |
| 2.4.3.1. La technique RBS ou PES | 83 |
| 2.4.3.2. Technique NRA | 85 |
| 2.4.4. Modélisation | 86 |

Chapitre 3 Synthèse et cristallographie des composés binaires MC_6 88

1. Composé binaire SrC_690

| | |
|--|-----|
| 1.1. Conditions de synthèse | 90 |
| 1.2. Etude structurale..... | 91 |
| 1.2.1. Etude de l'empilement le long de l'axe \vec{c} | 91 |
| 1.2.1.1. Arrangement structural le long de l'axe \vec{c} | 91 |
| 1.2.1.2. Taille des cristallites et contraintes par approche de Williamson et Hall.. | 94 |
| 1.2.2. Maille plane du composé SrC_6 | 97 |
| 1.2.3. Structure tridimensionnelle du composé SrC_6 | 99 |
| 1.3. Etude des propriétés chimiques de SrC_6 | 102 |
| 1.3.1. Analyse par faisceau d'ions | 102 |
| 1.3.2. Stabilité à l'air..... | 106 |

2. Composé binaire BaC_6108

| | |
|--|-----|
| 2.1. Conditions de synthèse | 108 |
| 2.2. Etude structurale..... | 109 |
| 2.2.1. Etude de l'empilement le long de l'axe \vec{c} | 109 |
| 2.2.1.1. Arrangement structural le long de l'axe \vec{c} | 109 |
| 2.2.1.2. Taille des cristallites et contraintes par approche de Williamson et Hall | 111 |
| 2.2.2. Maille plane du composé BaC_6 | 113 |
| 2.2.3. Structure tridimensionnelle du composé BaC_6 | 114 |
| 2.3. Etude des propriétés chimiques de BaC_6 | 118 |
| 2.3.1. Analyse par faisceau d'ions | 118 |
| 2.3.2. Stabilité à l'air..... | 122 |

| | |
|--|------------|
| 3. Etude du transfert de charge dans les composés binaires SrC₆ et BaC₆ | 125 |
| 3.1. Par analyse radiocristallographique..... | 125 |
| 3.2. Par spectroscopie Raman..... | 127 |
| 4. Composé binaire YbC₆ | 132 |
| 4.1. Conditions de synthèse..... | 133 |
| 4.2. Etude préliminaire par diffraction 00l..... | 133 |
| 4.3. Etude de la composition chimique par faisceau d'ions..... | 135 |
| 4.4. Etudes des propriétés magnétiques..... | 140 |
| 5. Essais d'intercalation du samarium | 142 |
| 6. Conclusion | 144 |
| | |
| Chapitre 4 Nouveaux composés du système graphite-Ba/LiCl-KCl | |
| | 146 |
| 1. Conditions de synthèse des nouvelles phases | 148 |
| 2. Phase β : Li_{0,2}K_{0,75}Ba_{0,6}C₆ | 149 |
| 2.1. Etude préliminaire par diffraction 00l..... | 149 |
| 2.2. Composition chimique de la phase β..... | 150 |
| 2.3. Arrangement structural le long de l'axe c̄..... | 153 |
| 2.4. Etude structurale bi- et tri-dimensionnelle..... | 158 |
| 2.4.1. Maille plane du composé Li _{0,2} K _{0,75} Ba _{0,6} C ₆ | 158 |
| 2.4.2. Etude radiocristallographique du transfert de charge..... | 162 |
| 2.4.3. Structure tridimensionnelle du composé Li _{0,2} K _{0,75} Ba _{0,6} C ₆ | 163 |
| 3. Phase α : Li_{0,2}K_{0,6}Ba_{0,35}C₆ | 165 |
| 3.1. Etude préliminaire par diffraction 00l..... | 165 |
| 3.2. Composition chimique de la phase α..... | 166 |
| 3.3. Arrangement structural le long de l'axe c̄..... | 170 |
| 3.4. Etude structurale bi- et tri-dimensionnelle..... | 173 |

| | |
|---|------------|
| 3.4.1. Maille plane du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$ | 173 |
| 3.4.2. Etude radiocristallographique du transfert de charge | 175 |
| 3.4.3. Structure tridimensionnelle du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$ | 177 |
| 4. Mécanisme d'intercalation : de BaC_6 vers la phase α | 179 |
| 5. Conclusion | 181 |
| Chapitre 5 Explorations du système graphite-Sr/LiCl-KCl | 182 |
| 1. Phase α : $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$ | 184 |
| 1.1. Etude préliminaire par diffraction $00l$ | 185 |
| 1.2. Composition chimique de la phase α | 186 |
| 1.3. Arrangement structural le long de l'axe \vec{c} | 189 |
| 1.4. Etude structurale bi- et tri- dimensionnelle | 193 |
| 1.4.1. Maille plane du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$ | 193 |
| 1.4.2. Structure tridimensionnelle du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$ | 196 |
| 2. Phase β : $\text{Li}_{0,4}\text{K}_{0,8}\text{Sr}_{0,7}\text{C}_6$ | 198 |
| 2.1. Etude préliminaire par diffraction $00l$ | 198 |
| 2.2. Analyse par faisceau d'ions..... | 200 |
| 3. Etude calorimétrique du milieu réactionnel Sr/LiCl-KCl | 208 |
| 3.1. Conditions de synthèse | 208 |
| 3.2. Etude de l'influence de la teneur en métal | 209 |
| 3.3. Etude radiocristallographique..... | 215 |
| 4. Conclusion | 218 |
| Conclusion générale | 220 |
| Annexes | 228 |
| Références bibliographiques..... | 244 |

Introduction générale

Les composés d'intercalation du graphite (CIG) constituent une classe de matériaux bidimensionnels d'intérêt pour diverses études théoriques et expérimentales. Ces composés ont suscité de nombreux travaux de la part de la communauté scientifique au regard de leurs propriétés particulières, notamment la supraconductivité à basse température pour certains d'entre eux. Les premiers CIG, à base de métaux alcalins ont été obtenus par action directe de la vapeur métallique sur le graphite dès 1926. Depuis lors, une très grande variété de composés a pu être obtenue en faisant varier la nature des espèces intercalées, et de nombreux travaux ont notamment concerné les systèmes graphite-donneur d'électrons. Certains composés ont trouvé des applications particulièrement importantes. Parmi ceux-ci, le composé LiC_6 mis en évidence par A. Hérold en 1955 est utilisé comme matériau d'électrode négative dans les batteries Li-ion. De même, le composé CsC_8 est employé en tant que piège dans les horloges atomiques à jet de césium. Le composé CaC_6 constitue également un matériau d'intérêt en raison de son caractère supraconducteur en-deçà de 11,5 K, température très supérieure à celles qui sont observées pour les autres CIG supraconducteurs.

Consécutivement à la méthode initialement utilisée, consistant à faire agir la vapeur d'un métal sur le graphite, d'autres procédés de synthèse ont été développés au fil des années pour pallier l'insuffisance de cette première technique pour l'intercalation de certaines espèces. Les alcalino-terreux et lanthanoïdes, notamment, ne s'intercalent que superficiellement par cette technique et pour ceux-ci, l'équipe a mis au point une nouvelle méthode de synthèse consistant à utiliser les alliages fondus à base de lithium afin de contourner cet écueil. Différents composés d'intercalation binaires et ternaires sous forme d'échantillons massifs ont alors pu être obtenus. Dans le cas du système graphite-Li-Ca, les composés $\text{Li}_{0,5}\text{Ca}_3\text{C}_6$, $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$, CaC_6 (ces deux derniers étant supraconducteurs) ont pu être préparés et caractérisés ; dans le système graphite-Li-Eu, le binaire EuC_6 et le ternaire $\text{Li}_{0,2}\text{Eu}_2\text{C}_6$ ont été isolés et la caractérisation de leurs propriétés magnétiques a pu être réalisée. Néanmoins, cette voie de synthèse témoigne de certaines limitations, en particulier pour l'obtention de composés binaires intercalés à cœur à partir de strontium ou de lanthanoïdes.

A ce titre, le recours à une chimie différente s'est avéré nécessaire pour assurer l'insertion de certains de ces métaux dans le graphite. Or, au début des années 90, A. Hérold teste l'inertie

du lithium vis-à-vis du l'eutectique fondu LiCl-KCl. Puis, il effectue des essais d'intercalation du lithium dans le graphite dans ce milieu, essais qui s'avèrent positifs. Ensuite, à la fin des années 90, les travaux de Hagiwara mentionnent la possibilité d'insérer des lanthanoïdes dans le graphite par cette méthode. C'est donc tout naturellement que l'équipe a voulu explorer les potentialités de cette approche. Des essais préliminaires révèlent qu'en effet, le lithium ajouté au milieu fondu LiCl-KCl s'intercale à cœur dans le graphite. En revanche, l'ajout de potassium dans le milieu eutectique conduit également à l'obtention du composé LiC_6 ! Il s'ensuit l'étude expérimentale raisonnée de la réactivité de différents métaux dans le graphite en milieu LiCl-KCl fondu. Finalement, l'efficacité de cette méthode est mise en évidence à travers la synthèse d'un composé binaire EuC_6 inséré à cœur. Dans ces travaux de thèse, l'exploration de ce milieu réactionnel inédit s'est poursuivie pour l'intercalation des alcalino-terreux et d'autres lanthanoïdes.

Ce mémoire s'organise en cinq parties.

La première partie est dédiée à des généralités sur le graphite et des rappels concernant l'intercalation des donneurs d'électrons dans ce réseau hôte. La synthèse et l'étude des propriétés structurales et physiques des composés binaires et ternaires des systèmes graphite-donneur d'électrons sont également présentées.

La deuxième partie présente les mécanismes rédox dictant la dissolution des métaux dans le milieu eutectique LiCl-KCl utilisé et décrit la méthode de synthèse employée tout au long de ce travail. Les différentes techniques de caractérisations structurales, chimiques, physiques et calorimétriques sont présentées d'une manière générale. Puis, elles sont détaillées par rapport à leur intérêt pour l'étude des CIG, et les conditions expérimentales appliquées sont également répertoriées.

Le troisième chapitre est focalisé sur les composés binaires MC_6 à base d'alcalino-terreux (AT : Sr, Ba) ou de lanthanoïdes (Ln : Yb, Sm). Les conditions optimales de préparation des échantillons massifs ATC_6 sont d'abord détaillées. Des études structurales complètes par diffraction des rayons X sont réalisées et permettent de confirmer les séquences d'empilement, les paramètres de maille et les groupes d'espaces et de ces composés. Des informations supplémentaires sur l'homogénéité chimique sont apportées grâce à l'analyse par faisceau d'ions, et enfin, des études relatives au transfert de charge dans ces composés sont reportées, réalisées soit par analyse radiocristallographique soit par spectroscopie Raman. Une dernière partie

de ce chapitre concerne les essais concernant la préparation de composés LnC_6 , qui sont également analysés par diffraction des rayons X, voire par analyse par faisceau d'ions, le tout étant complété par des études magnétiques.

Le chapitre suivant se concentre sur les nouvelles phases α et β du système graphite-Ba/LiCl-KCl obtenues au cours de ces travaux. Les conditions de synthèse de ces phases sont discutées. De même que dans le chapitre précédent, la diffraction des rayons X et l'analyse par faisceau d'ions ont conduit à la détermination des caractéristiques structurales de ces phases ainsi qu'à leur composition chimique. Enfin, un mécanisme d'intercalation a pu être proposé pour interpréter les transitions entre les différentes phases du système graphite-Ba/LiCl-KCl.

Le dernier chapitre consiste à étudier les nouveaux composés α et β du système graphite-Sr/LiCl-KCl. Les paramètres de synthèse optimaux de ces deux composés restent à déterminer, mais des études chimiques et structurales ont tout de même pu être effectuées. Devant le comportement particulier de ce système, ce chapitre est complété par les études calorimétriques afin de mieux appréhender le comportement du métal dans le milieu réactionnel utilisé.

Chapitre 1
Généralités sur les composés d'intercalation
graphite-donneurs d'électrons

1. Généralités sur le carbone

Le carbone est classé comme le quatrième élément le plus abondant dans l'Univers et le quinzième sur Terre. Il constitue la charpente des molécules organiques composant des êtres vivants et la base de la vie sur Terre. Cet élément a trouvé des applications dans des domaines assez variés tels que l'énergie, l'environnement et la médecine [1] [2]. Le carbone, de configuration électronique $[\text{He}] 2s^2 2p^2$, est capable de former des liaisons covalentes (simples, doubles ou triples) avec lui-même ou avec d'autres éléments du tableau périodique dans des combinaisons quasi-illimitées. La grande diversité des composés et des molécules se traduit par un large éventail de propriétés chimiques et physiques.

Le carbone cristallin pur existe dans la nature sous forme de deux variétés allotropiques principales, le diamant et le graphite. Le diamant est un minéral transparent qui possède une structure tridimensionnelle (3D) due à une hybridation sp^3 des atomes, et cristallisant dans un réseau cubique. D'autre part, le graphite, forme la plus stable du carbone à pression et température ambiantes, est un minéral dont les atomes s'organisent dans une structure bidimensionnelle (2D) hexagonale grâce à une hybridation sp^2 des atomes de carbone. Ces deux variétés possèdent des propriétés physiques propres. Le diamant, composé extrêmement dur, est un bon isolant électrique et conducteur thermique alors que le graphite, de plus faible dureté, est caractérisé par ses conductivités électrique et thermique élevées. Ces deux formes ont longtemps représenté les seuls allotropes cristallins de carbone connus. Ce n'est qu'en 1985 que de nouvelles structures carbonées ont pu être étudiées suite à l'avènement de la microscopie électronique en transmission (MET), qui a d'abord permis la découverte des fullerènes par Kroto *et al.* [3]. En lien avec leur géométrie sphérique, ces matériaux (de dimensionnalité 0) présentent une hybridation des atomes de carbone intermédiaire entre sp^2 et sp^3 , dénommée $sp^{2+\epsilon}$. Cette nouvelle découverte a marqué le début de la synthèse des allotropes artificiels du carbone. Ainsi, l'invention des nanotubes de carbone a été attribuée à Ijima en 1991 [4], ce qui reste débattu par la communauté. Ces composés, de dimensionnalité 1 et d'hybridation $sp^{2+\epsilon}$, présentent des conductivités électrique, thermique et une résistance mécanique remarquablement élevées [5]. En plus des nanotubes, le graphène, solide bidimensionnel parfait d'hybridation sp^2 , a été isolé en 2004 par exfoliation mécanique du graphite [6]. Sa particularité réside dans la combinaison de trois propriétés principales, la transparence, la flexibilité et la conductivité [7].

Les principales variétés allotropiques du carbone sont représentées Figure 1–1.

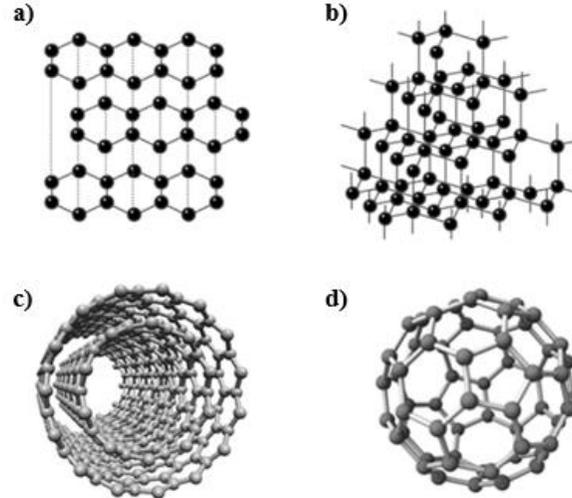


Figure 1–1. Représentations structurales de quelques allotropes du carbone :
a) graphite, b) diamant, c) nanotubes de carbone et d) fullerène

La suite de ce chapitre va présenter plus en détail la structure du graphite, qui constitue le matériau-hôte des réactions d'intercalation réalisées au cours de ce travail.

2. Le graphite

Le graphite a été d'abord exploité, dès le XVIII^e siècle, dans les mines britanniques de Seathwaite. Son premier usage était les mines de crayons de papier. Il était appelé « plombagine », en raison de sa ressemblance avec le plomb qui était utilisé pour écrire, cela jusqu'en 1779 où le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele l'a analysé et découvert qu'il s'agissait en fait d'une forme cristalline de carbone dépourvue de plomb. En 1789, le géologue allemand Abraham Gottlob Werner lui donne le nom de graphite, du grec « graphein » qui signifie « écrire ».

Le graphite possède une structure lamellaire due à l'empilement des feuillets de graphène selon l'axe \vec{c} . Dans chaque feuillet, les atomes de carbone, hybridés sp^2 , forment un réseau hexagonal dit en « nid d'abeille ». Au sein de ces feuillets, chaque atome de carbone est lié à trois voisins par trois liaisons covalentes fortes σ d'une longueur de 142 pm, formant entre elles des angles de 120° . L'orbitale p non hybridée porteuse du quatrième électron de valence de chaque atome de carbone forme, par recouvrement latéral, une orbitale moléculaire π délocalisée sur l'ensemble du feuillet. La cohésion entre les feuillets, distants de 335 pm, est assurée par des interactions

faibles de type Van der Waals. Cette anisotropie de structure génère également une anisotropie des propriétés physiques et chimiques.

Il existe deux formes allotropiques principales du graphite, dont la différence réside dans la séquence d'empilement des feuillets de graphène. La structure de la première variété, nommée α , a été résolue par Bernal en 1924 [8]. La structure cristalline, représentée Figure 1–2, adopte une maille hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ et contient quatre atomes de carbone. Les caractéristiques de la maille sont regroupées dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1. Paramètres structuraux de la maille élémentaire du graphite α [9]

| | | |
|----------------------|----------------------------|------------------------------|
| Symétrie | Hexagonale | |
| Groupe d'espace | $P6_3/mmc$ | |
| Paramètres de maille | $a = b = 246,4 \text{ pm}$ | $c = 671,1 \text{ pm}$ |
| Positions de Wyckoff | $2b (0, 0, 1/4)$ | $2c (1/3, 2/3, 1/4)$ |
| Distance C – C | 142 pm dans le plan (ab) | 335 pm selon l'axe \vec{c} |

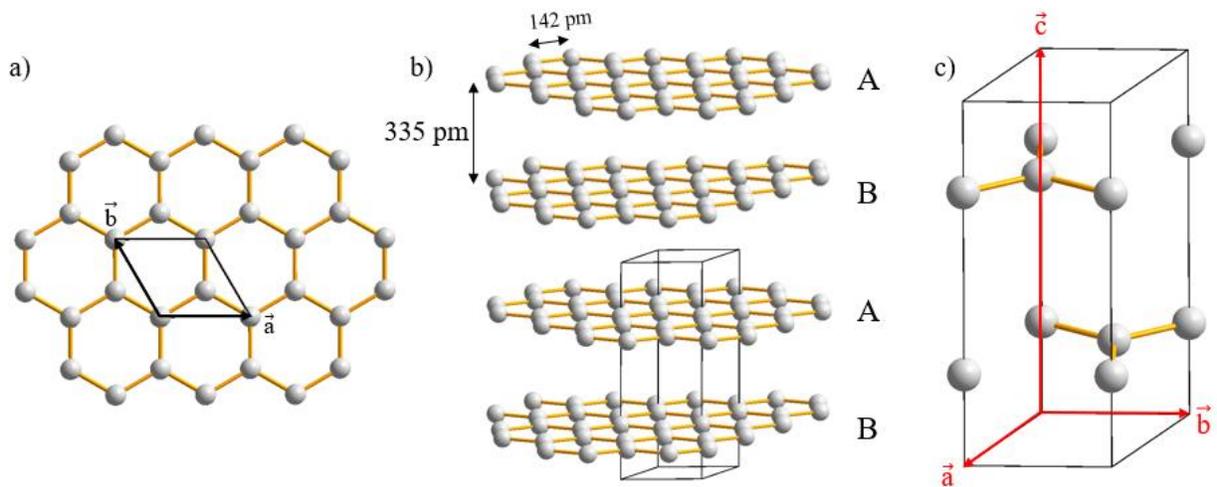


Figure 1–2. Représentation de a) la maille plane et b) en perspective de c) la maille élémentaire du graphite α de groupe d'espace $P6_3/mmc$ [9]

La séquence d'empilement des feuillets le long de l'axe \vec{c} est de type ABAB, le feuillet B étant traduit, parallèlement au plan, par rapport au feuillet A d'un vecteur $\vec{u} = 1/3 \vec{a} + 2/3 \vec{b}$, \vec{a} et \vec{b} étant

les vecteurs de la maille hexagonale du graphite, et donc décalé d'une longueur 142 pm (distance C – C) par rapport à A.

La structure cristalline de la deuxième forme du graphite, nommée β , a été établie par Lipson et Stokes [10]. Ce graphite cristallise dans une structure rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}m$ dont la maille renferme 2 atomes de carbone. Cette structure peut être également représentée, Figure 1–3, sous forme d'une maille hexagonale triple regroupant 6 atomes de carbone. Les caractéristiques des mailles, rhomboédrique et hexagonale, sont regroupées dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2. Paramètres structuraux de la maille élémentaire du graphite β [10]

| Symétrie | Rhomboédrique | |
|----------------------|--|---|
| Groupe d'espace | $R\bar{3}m$ | |
| Paramètres de maille | Maille rhomboédrique | Maille hexagonale |
| | $a = 363,5 \text{ pm}$ et $\alpha = 39,49^\circ$ | $a = b = 246,1 \text{ pm}$ $c = 1006,1 \text{ pm}$ |
| Positions de Wyckoff | $2c (\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6})$. | $6c (0, 0, \frac{1}{3})$ |
| Distance C – C | 142 pm dans le plan (ab) | 335 pm selon l'axe \vec{c} |

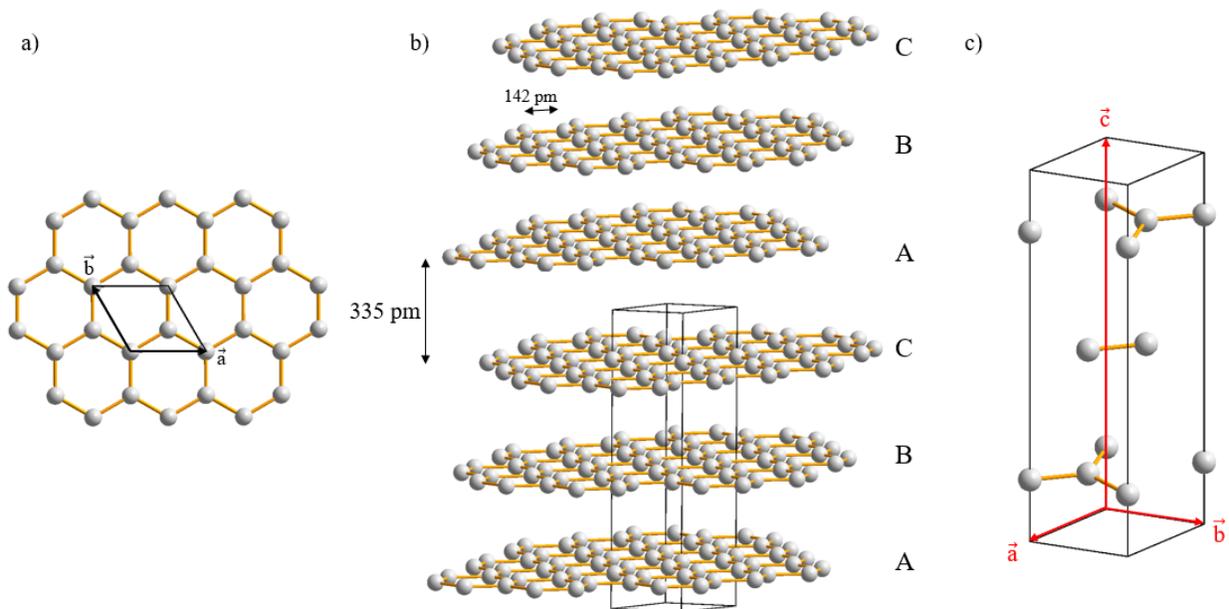


Figure 1–3. Représentation hexagonale de la maille rhomboédrique du graphite β de groupe d'espace $R\bar{3}m$
a) maille plane ou b) en perspective de c) élémentaire du graphite β [10]

Les feuillets sont empilés le long de l'axe \vec{c} selon une séquence ABCABC où la position du feuillet B est translatée du feuillet A suivant le vecteur \vec{u} , de même pour le feuillet C par rapport au feuillet B. Il faut noter que la forme hexagonale peut être partiellement convertie en variété rhomboédrique par broyage, et la transformation inverse peut être réalisée par un traitement thermique à une température supérieure à 1000°C.

Dans les années 90, Charlier *et al.* [11] réalisent une étude théorique sur l'énergie totale des phases α et β en employant la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ils démontrent que le graphite α est la phase la plus stable avec une énergie totale plus faible que celle du graphite β . La différence d'énergie n'est que de 0,11 meV/atome de carbone, ce qui explique l'existence de la variété métastable β . Ces résultats sont en accord avec les observations faites sur des graphites naturels constitués d'un mélange des deux phases avec un taux de graphite β variant entre 5 et 15%, selon l'origine du minerai.

Grâce à sa structure particulière et à la faiblesse des liaisons de Van der Waals entre ses feuillets, les plans de graphène sont capables de s'écarter pour recevoir divers types de molécules ou d'atomes dans les intervalles graphitiques. Ce phénomène est dénommé réaction d'intercalation et aboutit à la formation de composés d'intercalation du graphite (CIG) distingués par des propriétés chimiques et physiques variées.

3. Intercalation dans le graphite

3.1. Principe des réactions d'intercalation

La réaction d'intercalation dans le graphite est définie comme une réaction topotactique bidimensionnelle [12]. En effet, grâce à sa structure lamellaire et son caractère amphotère, le graphite peut accueillir dans ses espaces interfeuillets des réactifs donneurs d'électrons (éléments électropositifs tels les métaux alcalins, alcalino-terreux, lanthanoïdes et leurs alliages) ou bien des réactifs accepteurs d'électrons (oxydes, halogènes, halogénures de métaux de transition...). Chaque réaction d'intercalation s'accompagne donc d'un transfert électronique et se comporte comme une réaction d'oxydo-réduction conduisant ainsi à la formation de CIG. A la suite de ce phénomène, les feuillets de graphène conservent leur structure hexagonale et leur type d'hybridation (sp^2) avec une légère augmentation (donneurs d'électrons) ou diminution

(accepteurs d'électrons) des distances C-C intraplanaires. Dans la suite de ce travail, seule l'intercalation des donneurs d'électrons sera étudiée. Selon la nature des éléments insérés et les conditions expérimentales, les intervalles graphitiques ne sont pas tous occupés. Ce principe permet d'identifier une caractéristique remarquable des CIG : le phénomène de stades.

3.2. Phénomène de stades

La définition d'un stades s se réfère à l'arrangement périodique des couches d'intercalat entre les feuillets de graphène. En d'autres termes, il s'agit du nombre de feuillets de graphène séparant deux feuillets d'intercalat successifs. La distance séparant deux feuillets de graphène encadrant une couche insérée est définie comme étant la distance interplanaire d_i . Enfin, la distance séparant deux couches d'intercalat successif est appelée période d'identité I_C . Ces trois paramètres décrivant les composés d'intercalation du graphite sont reliés par la formule : $I_C = d_i + 335 (s - 1)$ pm où 335 pm représente la distance interplanaire du graphite vierge. Il faut noter que pour les composés d'intercalation, le paramètre c de la maille est un multiple entier de I_C en fonction de la séquence d'empilement respectée par les feuillets de graphène et d'insérat.

Le phénomène d'intercalation n'est pas aléatoire, l'insérat occupant les intervalles graphitiques selon une séquence d'empilement périodique des feuillets de graphène le long de l'axe \vec{c} . Une fois que tous les intervalles (ou galeries) sont occupés, un composé de premier stade est obtenu, dont la distance interplanaire se confond avec la période d'identité. Les plans de graphène ne sont généralement plus décalés les uns par rapport aux autres comme dans le graphite vierge (empilement ABAB...). Leur séquence d'empilement devient alors AAA... par simple glissement. Dans un modèle classique, les composés d'intercalation de premier et troisième stades sont représentés selon l'exemple de la Figure 1-4.

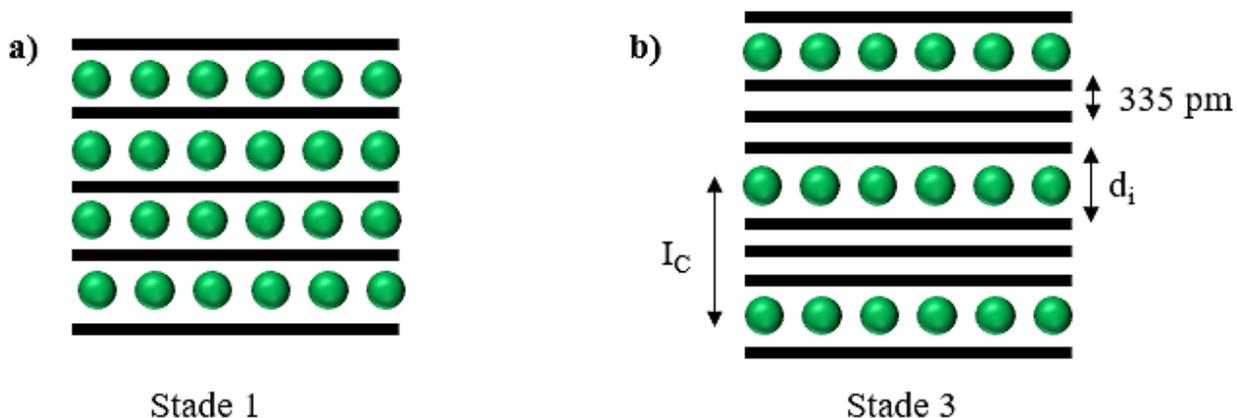


Figure 1–4. Représentation schématique selon le modèle classique de CIG du a) premier et b) troisième stades

En réalité, le modèle de la Figure 1–4.b n’illustre pas la structure réelle des composés d’intercalation, pour tout stade supérieur à 1. Daumas et Hérold [13] ont modifié la vision d’un modèle « classique » dans lequel les intervalles entre les feuillets de graphène sont soit uniformément peuplés d’insérat, soit vidés complètement, cela afin d’expliquer pour un CIG le passage continu d’un stade à un autre. Ils ont proposé un modèle de « feuillets plissés », représenté Figure 1–5, où tous les intervalles graphitiques sont occupés mais de façon partielle.



Figure 1–5. Représentation schématique de l’empilement selon \vec{c} d’un composé d’intercalation de stade 3
(a) modèle classique, (b) modèle de Daumas-Héroid

En raison des répulsions électrostatiques qui s’exercent entre les feuillets insérés, les zones occupées se situent en face des zones libres, conduisant ainsi à un ordre local qui restitue le stade du composé. Ce phénomène établit une réorganisation entre les zones insérées et les zones vides provoquant ainsi un plissement des feuillets.

3.3. Notion de commensurabilité

La caractérisation structurale d'un CIG ne passe pas que par l'étude de son organisation selon l'axe \vec{c} mais également par l'analyse de sa structure dans le plan (ab). Effectivement, suite à l'intercalation, le feuillet inséré peut témoigner d'une cohésion interne plus ou moins marquée. Dans le cas d'une forte cohésion interne, les contraintes de symétrie imposées par les plans de graphène sur le feuillet inséré sont refusées et ce dernier ne subit pas la symétrie du réseau hôte et peut conserver la « mémoire » du réactif initial. Ainsi, la maille est dite incommensurable avec les plans de graphène. Dans le cas opposé, où l'énergie de cohésion interne du feuillet inséré est faible, les plans de graphène imposent leur symétrie et la maille résultante est dite commensurable avec celle du graphite. Les symétries commensurables ne peuvent être qu'hexagonale, oblique ou rectangulaire [14].

4. Composés binaires graphite-métal

Après la découverte en 1926 [15] des premiers CIG avec les métaux alcalins, obtenus par action directe de la vapeur des métaux sur le graphite, de nombreux travaux se sont tournés vers l'étude des interactions graphite-donneur d'électrons. Parmi ces donneurs, seuls les plus réducteurs sont capables de réagir directement avec le graphite. C'est le cas des métaux alcalins, alcalino-terreux et de certains lanthanoïdes.

La structure selon l'axe \vec{c} des composés binaires graphite-métal est relativement simple, du fait que les feuillets intercalés sont constitués par des monocouches métalliques. Dans les composés de premier stade, où tous les intervalles graphitiques sont occupés, chaque feuillet intercalé est en épitaxie avec les couches de graphène adjacentes. Leur formule chimique est MC_8 dans le cas des métaux alcalins lourds (K, Rb et Cs) et MC_6 pour le lithium, les alcalino-terreux ainsi que les lanthanoïdes. Plusieurs méthodes de synthèse ont été mises en œuvre pour l'obtention de CIG binaires telles que la synthèse en phase vapeur, en milieux fondus, sous pression, par mécanosynthèse, par voie électrochimique [16]–[21].

4.1. Réactivité des alcalins sur le graphite

Les composés d'intercalation du graphite à base d'alcalins ont été amplement étudiés, en particulier pour leur conductivité électrique, leur caractère supraconducteur ou leur utilisation dans la technologie des batteries alcalin-ion [22].

Les alcalins ont été facilement intercalés dans le graphite et pu être observés jusqu'au stade un, à l'exception du sodium et du francium. En effet, le francium, élément le plus rare sur la planète après l'astate, est issu d'une désintégration de l'actinium et possède une durée de vie de 23 minutes, ce qui empêche toute tentative d'intercalation dans le graphite. Concernant le sodium, il présente une certaine difficulté à s'insérer entre les plans de graphène en raison d'interactions carbone-sodium tout à fait particulières.

4.1.1. Cas des alcalins lourds

En 1926 [15], Fredenhagen et Cadenbach ont réussi à synthétiser pour la première fois les composés d'insertion KC_8 , RbC_8 et CsC_8 par action directe de la vapeur des alcalins sur le graphite. Cette approche nécessite l'utilisation d'espèces à bas point de fusion et tension de vapeur élevée, pour autoriser l'intercalation du métal à une température de réaction suffisamment faible pour éviter la formation de carbures et la destruction du réseau graphitique. A la suite de ces travaux, la nature lamellaire de ces composés a été révélée en 1932 par Schleede et Wellmann par des études radiocristallographiques [23]. Il a été montré que les atomes de métal intercalé, formant une couche monoatomique, viennent se positionner au centre de sites prismatiques hexagonaux formés par deux hexagones de carbone rigoureusement superposés. Le phénomène d'intercalation s'accompagne ainsi d'un glissement des feuillets de graphène qui s'organisent selon une séquence de type AAA... le long de l'axe \vec{c} . La stœchiométrie MC_8 est respectée dès lors qu'est occupé un site prismatique sur quatre, faisant apparaître une maille plane hexagonale dénommée maille « octale », qui est quatre fois plus grande que celle du graphite. Les quatre sites distincts susceptibles d'accueillir l'espèce insérée dans cette maille notés α , β , γ et δ sont représentés Figure 1–6.

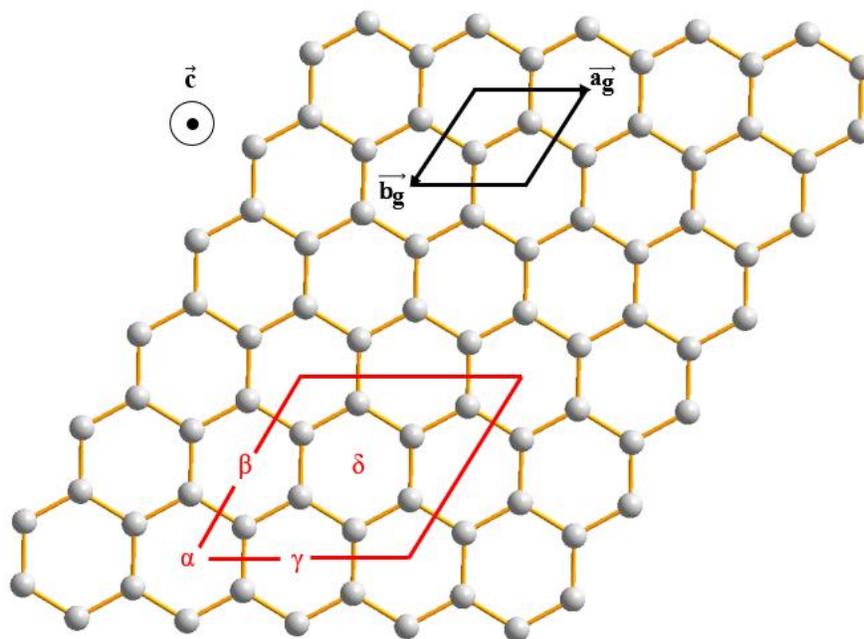


Figure 1-6. Localisation des quatre sites possibles présents dans la maille octale
(— maille plane du graphite et — , maille octale)

Dans les années 1950, Hérold [16] a mené des travaux plus avancés sur les composés d'intercalation graphite-potassium. Les expériences ont été menées sous vide, en phase vapeur dans un tube de verre portant deux boules aux extrémités. Le potassium est maintenu à une température constante de 250°C tandis que celle du graphite peut varier entre 250 et 600°C selon le stade du CIG visé. Ainsi, la tension de vapeur du potassium envahit tout le tube, conduisant à la réaction d'intercalation. De plus, aucun phénomène de condensation ne peut alors être observé à la surface du graphite, et le potassium en excès se recondense dans la zone la moins chaude. Des composés stœchiométriques KC_8 et KC_{24} ont ainsi pu être synthétisés. La Figure 1-7 illustre les conditions thermodynamiques d'obtention des CIG de différents stades graphite-potassium.

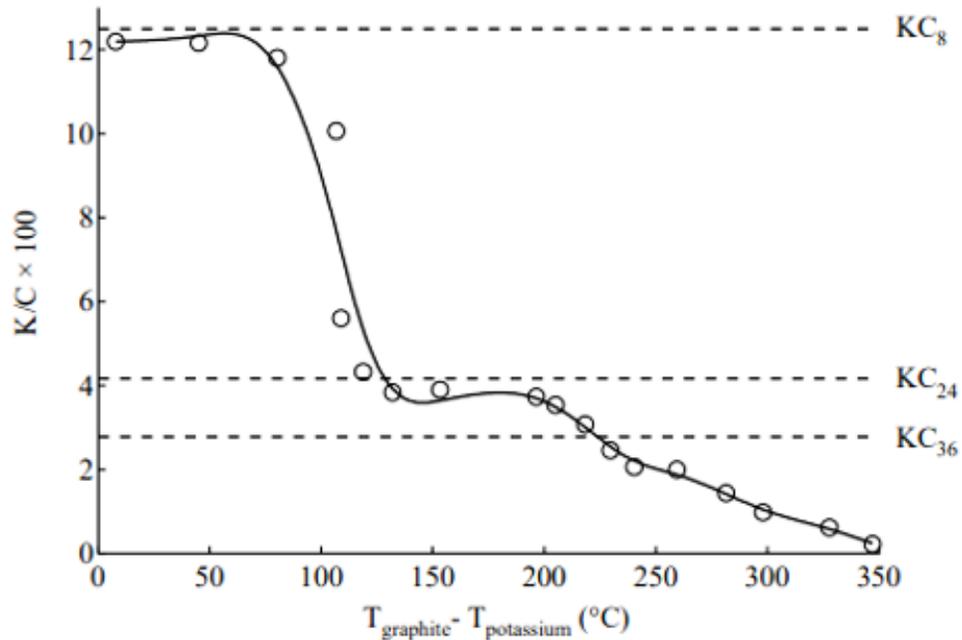


Figure 1-7. Composition des phases graphite-potassium obtenues en fonction de la différence de température entre le graphite et le potassium [16]

Des études structurales approfondies sur ces différents composés ont été effectuées par Rüdorff et Schulze [24], qui ont montré des compositions distinctes KC_8 , KC_{24} et KC_{36} liées à la formation des composés d'intercalation de premier, deuxième et troisième stades respectivement. Les séquences d'empilement des différents stades ont ensuite été caractérisées par Nixon et Parry [25] dans les années 1960. C'est en 1978 que la structure détaillée du composé binaire KC_8 , de couleur mordorée, a été complètement résolue par Lagrange *et al.* [26]. Le composé KC_8 , de période d'identité 535 pm, cristallise dans une maille octale de forme $[2 \times 2, R0]$. La maille élémentaire, renfermant 72 atomes, adopte une structure orthorhombique de groupe d'espace $Fddd$. Le paramètre de maille c correspond à 4 fois la distance interplanaire de KC_8 , ce qui signifie une occupation successive le long de l'axe \vec{c} des quatre sites disponibles α , β , γ et δ , soit une séquence d'empilement $A\alpha A\beta A\gamma A\delta \dots$ (Figure 1-8).

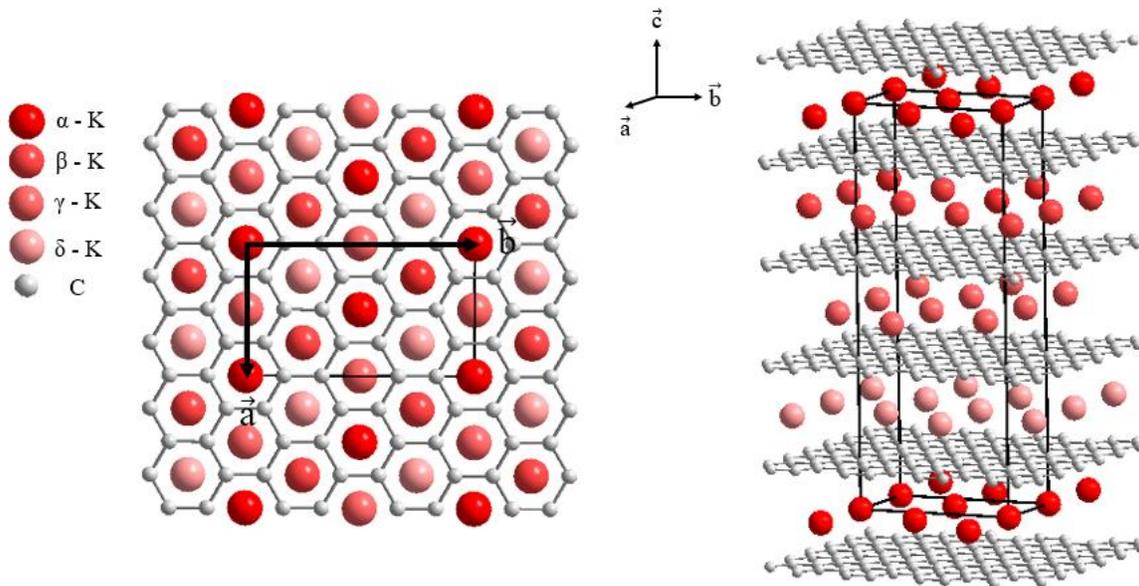


Figure 1-8. Structure cristalline du composé binaire de premier stade KC_8 de maille plane $[2 \times 2, R0]$ (à gauche) Maille élémentaire de groupe d'espace $Fddd$ et de paramètres $a = 492$ pm, $b = 852$ pm et $c = 2140$ pm (à droite) [26]

De même, Lagrange *et al.* [27] ont démontré que le composé RbC_8 adopte une structure similaire (groupe d'espace $Fddd$) à celle de KC_8 . Seul le paramètre de maille c ($c = 4I_C = 2247$ pm) augmente sensiblement en raison de l'accroissement de taille de l'ion inséré, soit un rayon de 152 pm pour Rb^+ contre 138 pm pour l'ion K^+ . La comparaison des structures cristallines de KC_8 et de RbC_8 est présentée dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3. Paramètres structuraux des mailles élémentaires de KC_8 et RbC_8 [26] [27]

| Groupe d'espace | $Fddd$ | |
|------------------------|---|---------------|
| | KC_8 | RbC_8 |
| Paramètres de maille | $a = 2a_g = 492$ pm | $a = 492$ pm |
| | $b = 2b_g \sqrt{3} = 852$ pm | $b = 852$ pm |
| | $c = 2140$ pm | $c = 2247$ pm |
| Positions de Wyckoff | K ou Rb 8a (0, 0, 0) | |
| | C1 32h $(\frac{1}{4}, \frac{1}{12}, \frac{1}{8})$ | |
| | C2 32h $(\frac{1}{4}, \frac{1}{12}, \frac{5}{8})$ | |
| Distance interplanaire | 535 pm | 562 pm |

En revanche, l'intercalation du césium conduit à un composé distinct. Même si le composé d'intercalation formé présente une formule similaire, CsC₈, la structure de ce dernier diffère. Guérard *et al.* [28] ont démontré que les atomes de césium intercalés occupent seulement 3 des sites prismatiques disponibles (au lieu de 4 dans KC₈ et RbC₈), α , β et γ , ce qui aboutit à un paramètre de maille c équivalant à 3 fois la distance interplanaire ($d_i = 592$ pm), soit 1776 pm. Ce composé peut être décrit par deux mailles hexagonales énantiomères appartenant aux groupes d'espace $P6_222$ et $P6_422$, différant par le sens de rotation de leur axe hélicoïdal sénaire. La maille élémentaire, représentée Figure 1-9, renfermant 27 atomes, est plus petite que celle de KC₈ et RbC₈. Les paramètres caractéristiques de la structure cristalline de CsC₈ sont reportés dans le Tableau 1-4.

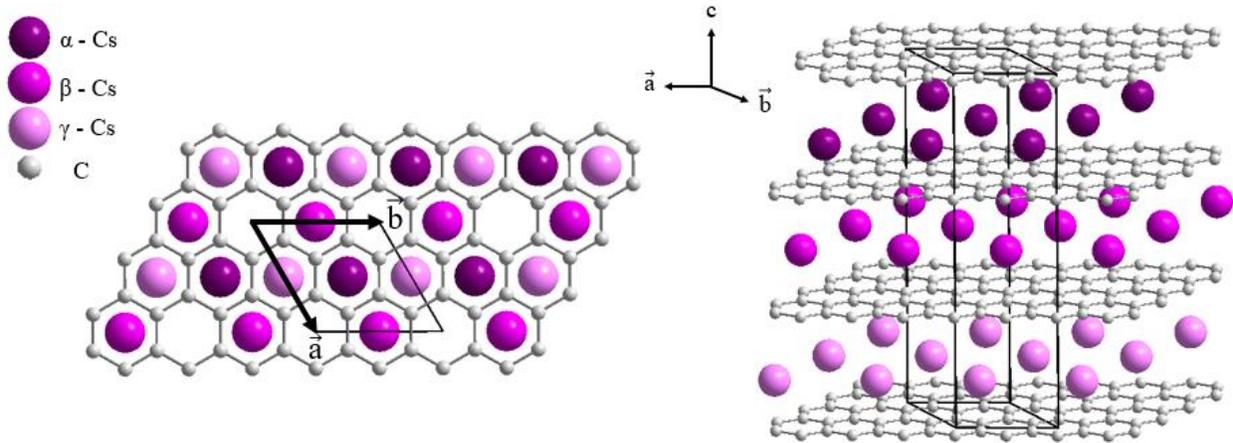


Figure 1-9. Structure cristalline du composé binaire de premier stade CsC₈ de maille plane [2 x 2, R0] (à gauche) Maille élémentaire de groupe d'espace $P6_222$ et de paramètres $a = b = 494$ pm et $c = 1776$ pm (à droite) [28]

Tableau 1-4. Paramètres structuraux de la maille élémentaire de CsC₈ [28]

| Groupe d'espace | $P6_222$ |
|------------------------|---|
| Paramètres de maille | $a = b = 2a_g = 494$ pm $c = 1776$ pm |
| Positions de Wyckoff | Cs 3d $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ C1 12k $(\frac{1}{6}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ C2 6i $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$ C3 6i $(\frac{1}{6}, \frac{1}{3}, 0)$ |
| Distance interplanaire | 592 pm |

En outre, des études ont mis en évidence des composés plus riches en métal alcalin, synthétisés à partir de réactions sous pression effectuées sur le composé KC_8 . Fuerst *et al.* [29] ont identifié deux nouvelles phases, $\text{KC}_{6 \times 1}$ et $\text{K}_2\text{C}_{8 \times 3}$. Le premier composé correspond à un stade un avec un sous-réseau $[\sqrt{3} \times \sqrt{3}, \text{R}30]$ [30] tandis que le deuxième a pu être indexé par un stade $3/2$ et présente une séquence d'empilement CKCCK. Dès une pression de 1,9 GPa, $\text{K}_2\text{C}_{8 \times 3}$ est remplacé par un stade deux de formule $\text{KC}_{6 \times 2}$. Frendenhagen et Cadenbagh [15] ont évoqué l'existence de composés plus riches en potassium, de formule KC_4 . De même des composés RbC_4 [31] et CsC_4 [32] ont pu être obtenus par des techniques de synthèse sous pression. Parmi ces trois composés, seul CsC_4 semble métastable sous conditions ambiantes. Une étude [33] a confirmé la structure orthorhombique de ce composé avec $c = 4I_C = 2348$ pm. Il est intéressant de signaler les travaux réalisés par Lagrange *et al.* [34] dans lesquels il a été démontré que l'ajout d'une faible quantité d'élément électro-négatif, tel l'oxygène, modifie la structure des composés MC_4 de façon que les alcalins lourds s'organisent sous forme de bicouches, par opposition aux composés MC_4 obtenus sous pression et renfermant une monocouche du métal alcalin lourd.

Après présentation des différents systèmes alcalins lourd-graphite, l'étude de la réactivité des alcalins légers (Li, Na) par rapport au graphite qui s'avère bien différente est présentée dans le paragraphe suivant.

4.1.2. Cas des alcalins légers

L'intercalation du lithium dans le graphite a été observée pour la première fois en 1955 [16] lorsque A. Hérold reporte l'obtention d'un composé de couleur jaune par action de la vapeur de lithium sur le graphite à 500°C . Le composé d'intercalation de premier stade, de formule générale LiC_6 , s'avère plus riche en métal que les composés MC_8 obtenus avec les alcalins lourds. En 1965, Juza et Wehle [35] décrivent trois CIG à base de lithium : LiC_6 jaune paille, LiC_{12} pourpre et LiC_{18} bleu, respectivement de stade 1, 2 et 3. En 1975, Guérard et Hérold [36] contredisent cette classification et annoncent que la phase pourpre est en fait un mélange des deux stades 1 et 2. Le composé d'intercalation LiC_6 a pour période d'identité 370 pm, et les atomes de lithium s'organisent dans une maille plane hexale d'expression $[\sqrt{3} \times \sqrt{3}, \text{R}30]$. Un seul site prismatique α parmi les 3 disponibles est systématiquement occupé, aboutissant ainsi à une séquence d'empilements $\text{A}\alpha\text{A}\alpha\dots$. Cet empilement implique que les atomes de lithium sont rigoureusement superposés le long de l'axe \vec{c} . Ainsi, le paramètre de maille c se confond avec la distance

interplanaire $d_i = 370$ pm. Il en découle que LiC_6 , représenté Figure 1–10, cristallise dans une structure hexagonale de groupe d'espace $P6/mmm$. Les caractéristiques de la maille sont représentées dans le Tableau 1-5.

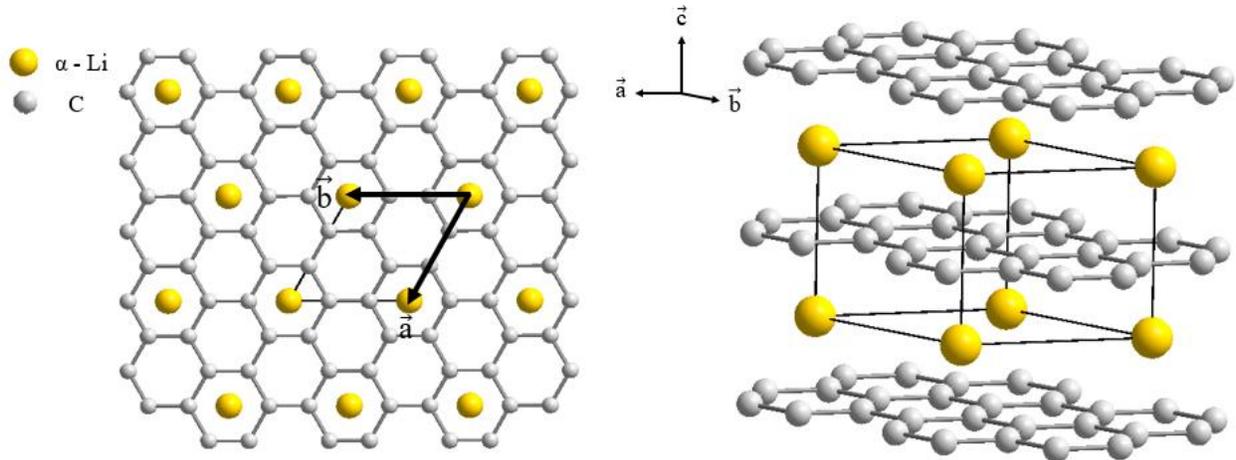


Figure 1–10. Structure cristalline du composé binaire de premier stade LiC_6 de maille plane $[\sqrt{3} \times \sqrt{3}, R30]$ (à gauche) Maille élémentaire de groupe d'espace $P6/mmm$ et de paramètres $a = b = 426$ pm et $c = 370$ pm (à droite) [36]

Tableau 1-5. Paramètres structuraux de la maille élémentaire de LiC_6 [36]

| | |
|------------------------|---|
| Groupe d'espace | $P6/mmm$ |
| Paramètres de maille | $a = b = a_g \sqrt{3} = 426$ pm $c = 370$ pm |
| Positions de Wyckoff | Li 1a (0, 0, 0) C 6k ($\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$) |
| Distance interplanaire | 370 pm |

Des phases plus riches en lithium ont été obtenues à partir de réactions effectuées sous fortes pressions. C'est le cas de LiC_2 préparé sous une pression de 8 kbar qui se décompose lentement en $\text{Li}_{21}\text{C}_{72}$ (formule empirique $\text{LiC}_{3,4}$) par relâchement de la pression exercée [37]. D'autres phases métastables, telles Li_7C_{24} , Li_9C_{24} et $\text{Li}_{11}\text{C}_{24}$, ont été observées par ces auteurs. Un composé stable plus dense que LiC_6 , de stœchiométrie LiC_3 , a par ailleurs été obtenu par mécanosynthèse [18].

Dans le cas du sodium, l'action directe de la vapeur du métal sur le graphite n'a permis de préparer que des composés de stade élevé 5, 6, 7 et 8 [38]. Leur composition respecte la stœchiométrie NaC_{8s} (s étant le stade). Sous pression, des composés graphite-sodium de premier stade ont pu être obtenus. Cependant, lors d'une diminution de la pression, ces phases riches en sodium se décomposent [39]. La question de la stabilité thermodynamique des composés NaC_x , surtout ceux riches en sodium, est encore sujette à controverse. Les hypothèses retenues pour ce comportement singulier sont liées principalement à la stabilité thermodynamique presque inexistante du composé de stade un du système graphite-sodium [40] [41]. Ceci est principalement dû à la valeur positive de son enthalpie de formation, expliquant alors son instabilité. Il existe également une controverse concernant la stœchiométrie du composé d'intercalation de premier stade, NaC_6 ou NaC_8 .

Comme dans le cas du lithium, des composés de premier stade riche en sodium, NaC_{2-3} et NaC_{3-4} , ont été obtenus par des synthèses sous haute pression [17] [42]. Ces phases sont instables sous conditions normales et se décomposent une fois la pression relâchée (moins de 20 kbar dans le cas de NaC_{2-3}).

4.1.3. Supraconductivité des composés binaires à base de métaux alcalins

Parmi les propriétés physiques des CIG, la supraconductivité s'avère l'une des plus remarquables. Des recherches ont confirmé le caractère supraconducteur de certains CIG obtenus à partir des métaux alcalins, et leur température critique sont reportées dans le Tableau 1-6.

Tableau 1-6. Température critique des principaux CIG à base de métaux alcalins

| Composé d'intercalation | Température critique (K) | Références |
|-------------------------|--------------------------|--|
| LiC ₂ | 1,9 | Belash <i>et al.</i> 1990 [43] |
| NaC ₄ | 2,8 | |
| NaC ₃ | 3,5 | |
| NaC ₂ | 5 | |
| KC ₈ | 0,13 – 0,55 | Hannay <i>et al.</i> 1965 [44] Koike <i>et al.</i> 1978 [45] Koike <i>et al.</i> 1980 [46] |
| KC ₆ | 1,5 | Avdeev <i>et al.</i> 1986 [47] |
| KC ₄ | ~ 5 | |
| KC ₃ | 3 | Belash <i>et al.</i> 1990 [43] |
| RbC ₈ | 0,02 | Kobayashi <i>et al.</i> 1985 [48] |

Plusieurs hypothèses sont à envisager pour expliquer la supraconductivité des CIG, la plus communément admise étant la théorie BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer). Elle s'appuie entre autres sur un couplage électron-phonon lié à l'interaction entre le métal et le réseau graphitique. Ce mécanisme permet l'appariement, à basse température, de deux électrons mobiles (paires de Cooper) physiquement responsables du phénomène de supraconductivité et de l'absence de résistivité électrique sous une température critique T_c [49].

4.2. Réactivité des alcalino-terreux sur le graphite

A la suite de la synthèse de nombreux CIG à partir des métaux alcalins, les recherches se sont orientées vers la réactivité des alcalino-terreux vis-à-vis du graphite.

A ce jour, l'intercalation des alcalino-terreux (Be, Mg) n'a pas encore été mise en évidence. Des études théoriques ont suggéré que la réactivité du béryllium vis-à-vis du graphite ne peut conduire qu'au carbure interstitiel Be₂C [50]. Concernant le magnésium, les calculs DFT opérés par Calandra *et al.* [51] ont montré l'instabilité thermodynamique du composé binaire MgC₆ pour lequel ils ont toutefois proposé une structure en s'appuyant sur ces calculs et en raisonnant par analogie avec la structure de CaC₆. Cette équipe a indiqué que MgC₆ cristalliserait dans

une structure rhomboédrique, similaire à celle de CaC_6 , de groupe d'espace $R\bar{3}m$ et de paramètres de maille $a_{\text{théorique}} = 435 \text{ pm}$ et $\alpha_{\text{théorique}} = 55,37^\circ$. Selon la même analogie, la distance interplanaire serait alors $d_i = 395 \text{ pm}$. Enfin, MgC_6 pourrait présenter des propriétés supraconductrices intéressantes en raison de la faible masse du magnésium et de ses faibles constantes de force, permettant ainsi un couplage électron-phonon important.

Dans le cas du calcium, les premiers essais ont été réalisés dans les années 80 par Guérard *et al.* [52]. L'action directe de la vapeur du métal sur des monocristaux de graphite n'entraîne qu'une intercalation limitée, extrêmement superficielle, à une température moyennement élevée (450°C). Toute augmentation de température conduit à la destruction du réseau graphitique et à la formation de l'acétylure de calcium. Ce n'est qu'en 2005 qu'Emery *et al.* [53] ont pu synthétiser le composé binaire de premier stade CaC_6 par la méthode alliage fondu [20] où le lithium a été employé comme vecteur d'intercalation, dans le but de préparer des échantillons massifs et insérés à cœur. Cette approche conduit à la diminution de la température de réaction, empêche la formation de carbures, et permet également de pré-écarter les plans de graphène par insertion de lithium. En faisant varier le rapport atomique Li/Ca , Emery *et al.* [53] sont parvenus à obtenir un composé CaC_6 quasi pur. Ce composé est synthétisé à partir d'un alliage riche en lithium ($3 < \text{Li}/\text{Ca} < 4$) et à une température de 350°C . L'équipe a montré que CaC_6 , par opposition aux autres binaires de type MC_6 , cristallise dans une structure rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}m$. Cette maille peut être représentée sous forme hexagonale avec une séquence d'empilement $A\alpha A\beta A\gamma\dots$, le CIG correspondant présentant une distance interplanaire voisine de 452 pm . La structure et les caractéristiques de la maille sont représentés respectivement Figure 1-11 et Tableau 1-7.

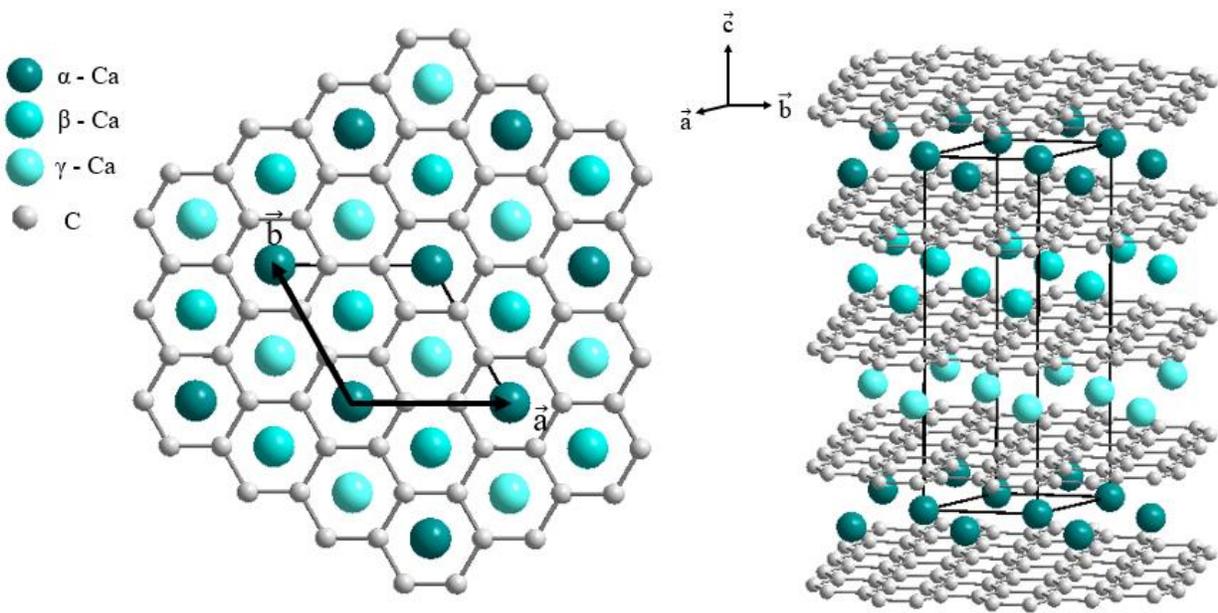


Tableau 1-7. Paramètres structuraux de la maille élémentaire de CaC_6 [53]

| Groupe d'espace | $R\bar{3}m$ | |
|------------------------|--|--|
| | Représentation rhomboédrique | Représentation hexagonale |
| Paramètres de maille | $a = 517 \text{ pm}$ $\alpha = 49,55^\circ$ | $a = b = 433 \sim a_g \sqrt{3}$ $c = 1357 \text{ pm}$ |
| Positions de Wyckoff | Ca 1a (0, 0, 0) C 6g ($1/6, 5/6, 1/2$) | Ca 3a (0, 0, 0) C 18g ($1/3, 0, 1/2$) |
| Distance interplanaire | 452 pm | |

De même que pour le calcium, plusieurs tentatives ont été effectuées afin d'intercaler le strontium et le baryum au sein du graphite. Les premières ont été menées par Guérard *et al.* [52] en utilisant la méthode en phase vapeur à 470°C et 500°C respectivement pour le strontium et le baryum. Les réactions restent très incomplètes, sauf si les particules de graphite sont extrêmement petites. A partir de ces échantillons faiblement intercalés, ces auteurs ont toutefois pu proposer des structures cristallines pour les composés binaires formés à partir du strontium

et du baryum, toutes deux hexagonales de groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec une séquence d'empilement $A\alpha A\beta\dots$. Un modèle dans le cas du composé SrC_6 est représenté Figure 1–12.

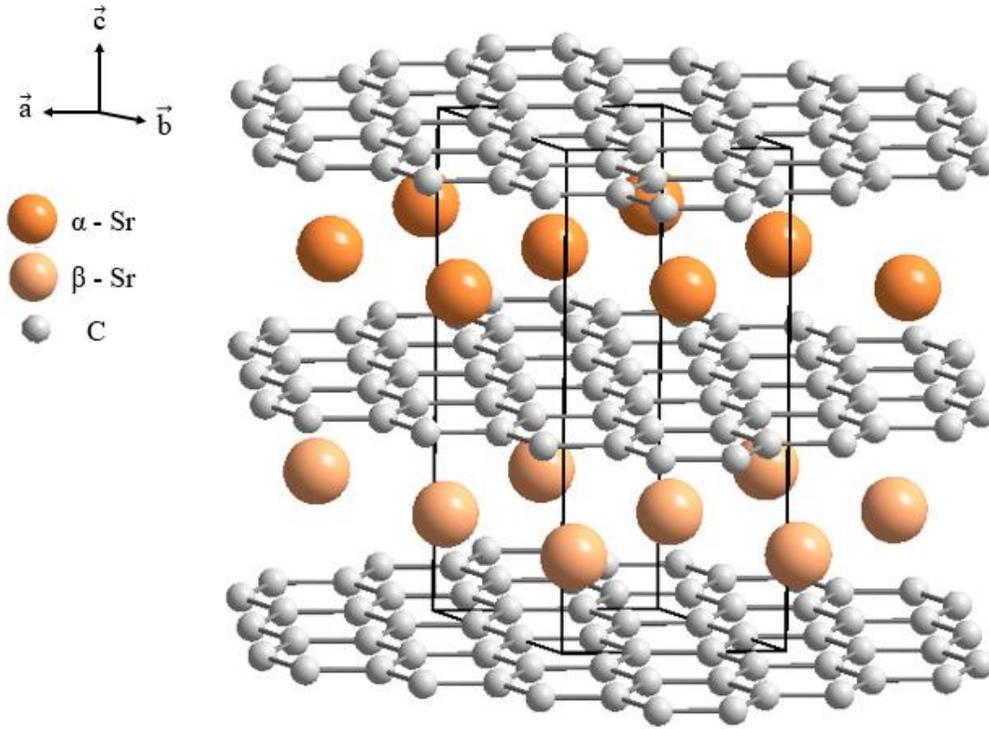


Figure 1–12. Structure cristalline du composé binaire SrC_6 de groupe d'espace $P6_3/mmc$ et de paramètres $a = 430$ pm et $c = 988$ pm [52]

Par la suite, Emery *et al.* [54] ont étudié l'efficacité de la méthode alliage fondu à base de lithium pour l'intercalation de ces deux métaux. Dans le cas du baryum, ils ont réussi à obtenir un composé BaC_6 pour une composition d'alliage présentant un rapport atomique $Li/Ba = 2/3$. Dans le cas du strontium, et même par modification des conditions expérimentales, le composé binaire correspondant n'a pas pu être synthétisé. Dans les années 2000, la littérature reporte également des réactions réalisées en phase vapeur afin d'élaborer des composés de premier stade, SrC_6 et BaC_6 , déclarés homogènes, en modifiant les conditions expérimentales [55]–[57]. Les résultats reportés sont contradictoires et mentionnent tout aussi bien des composés homogènes que la présence résiduelle de graphite vierge dans des quantités variables. De même, aucune donnée cristallographique n'est fournie pour étayer l'obtention des composés purs. A la vue des ambiguïtés qui subsistent, l'obtention d'échantillons massifs, homogènes et insérés à cœur de SrC_6 et de BaC_6 reste un objectif.

De même qu'avec les composés binaires à base de métaux alcalins, la supraconductivité des CIG à base de métaux alcalino-terreux a été étudiée. Ainsi, la découverte de la supraconductivité de CaC_6 , de température critique $T_c = 11,5 \text{ K}$ [58] a incité d'une part à étudier les propriétés physiques d'autres composés, tels SrC_6 ($T_c = 1,65 \text{ K}$ [49]) et BaC_6 ($T_c = 0,065 \text{ K}$ [57]) et d'autre part, a encouragé de nouvelles séries d'expériences afin d'évaluer l'influence de la pression sur la supraconductivité des CIG. En 2007, Gauzzi *et al.* [59] ont effectué des mesures de résistivité sur CaC_6 jusqu'à 16 GPa et ont mis en évidence l'augmentation de la température critique de 11,5 à 15,1 K sous une pression de 8 GPa. Au-delà, une transition structurale est détectée conduisant à l'instabilité du composé, à la diminution de la T_c et à la perte du caractère supraconducteur [51].

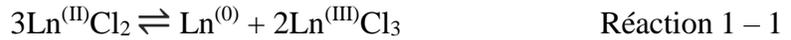
4.3. Réactivité des lanthanoïdes sur le graphite

Plusieurs études ont été réalisées concernant l'insertion des lanthanoïdes dans le graphite compte tenu des similarités de leurs propriétés avec celles des alcalino-terreux. Les tentatives initiales ont été effectuées par El Makrini *et al.* [60] en envisageant deux voies de synthèse : l'insertion par compression de poudres et l'action de la vapeur du métal sur le graphite. La méthode en phase vapeur impose la réalisation de la synthèse à une température inférieure à 600°C en raison du risque de formation de carbures, température qui doit toutefois être suffisante pour atteindre une tension de vapeur permettant d'assurer l'intercalation. Au regard de ces critères, seuls le samarium, l'euporium, le thulium et l'ytterbium ont en fait pu mener à des composés d'intercalation de premier stade de formule MC_6 . Toutefois, l'insertion de ces éléments reste superficielle et ne mène pas à des échantillons intercalés à cœur, constituant ainsi un facteur limitant pour des études approfondies sur de tels composés. Quelques données relatives à ces composés et à leurs conditions d'obtention sont présentées dans le Tableau 1-8.

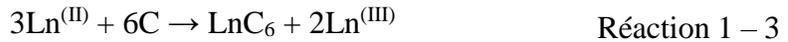
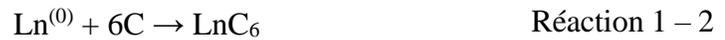
Tableau 1-8. Données relatives aux composés graphite-lanthanoïdes obtenus en phase vapeur à partir des morceaux de pyrographite [60]

| Composés de premier stade | EuC₆ | YbC₆ | SmC₆ | TmC₆ |
|--------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| T (°C) | 500 | 450 | - | - |
| Durée (jours) | 20 | 20 | - | - |
| Rendement d'intercalation (%) | 25 | 18 | 12,5 | < 12,5 |
| Distance interplanaire (pm) | 485 | 456 | 470 | 462 |

Par la suite, Hagiwara *et al.* [61] ont développé une nouvelle méthode de synthèse en utilisant un milieu sels fondus. Selon ces auteurs, de nouveaux LnC_6 ont pu être préparés ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}$ et Yb) par réaction des lanthanoïdes avec le graphite dans l'eutectique LiCl-KCl à 400°C , en présence de 1 à 2% molaire de LnCl_3 et d'un large excès de lanthanoïde métallique. Le rôle du trichlorure, ainsi que celui du métal en excès, serait principalement de stabiliser le lanthanoïde sous forme d'ion divalent dans le milieu eutectique. Dans ces conditions, ces auteurs suggèrent que le graphite réagit avec le lanthanoïde selon la réaction :



Ils sont ainsi proposés deux mécanismes expliquant l'intercalation dans le graphite :



En revanche, les travaux ne présentent aucune donnée cristallographique confirmant ces résultats. De plus, des complexes K_3LnCl_6 en surface sont systématiquement observés, ce qui interroge sur la qualité des échantillons obtenus.

La plupart des composés graphite-lanthanoïde adoptent une structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (Figure 1-12). Les caractéristiques de la maille des LnC_6 connus sont représentées dans le Tableau 1-9.

Tableau 1-9. Paramètres structuraux de la maille élémentaire de LnC_6

| Groupe d'espace | $P6_3/mmc$ |
|----------------------------------|--|
| Paramètres de maille | $a = b = a_g \sqrt{3}$ $c = 2l_c$ |
| Positions de Wyckoff | $\text{Ln } 2c \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$ $\text{C } 12i \left(\frac{1}{3}, 0, 0\right)$ |
| Empilement selon l'axe \vec{c} | $A\alpha A\beta A\alpha \dots$ |

En parallèle des travaux précédents, Molodtsov *et al.* [62]–[64] ont réalisé une pseudo-intercalation des lanthanoïdes bivalents (Eu, Yb) et trivalents ($\text{La}, \text{Gd}, \text{Dy}$) par dépôt

des métaux sur des substrats graphitiques monocristallins suivis de recuits effectués à des températures supérieures à 500°C. Des analyses ont été ensuite réalisées par spectroscopie photoélectronique résolue en angle (ARPES) confirmant le transfert de charge entre l'intercalat et le graphite. En revanche, en l'absence d'une étude structurale détaillée et de la confirmation de la stœchiométrie LiC_6 , apparenter ces matériaux à des CIG reste une question ouverte.

En 2010, Rida *et al.* [65] ont réussi à synthétiser, pour la première fois, un composé EuC_6 massif et intercalé à cœur par une réaction solide-liquide en milieu alliage fondu à base de lithium, voie déjà exploitée avec les alcalino-terreux [20] [53] [54]. L'échantillon est obtenu après 10 jours de réaction à une température de 350°C avec un alliage de composition $\text{Li}/\text{Eu} = 2,5$. Le mécanisme réactionnel, représenté Figure 1–13, révèle que, durant les premières heures, le lithium s'intercale entre les feuillets de graphène afin de former des phases LiC_x de stade élevé ($x > 1$).

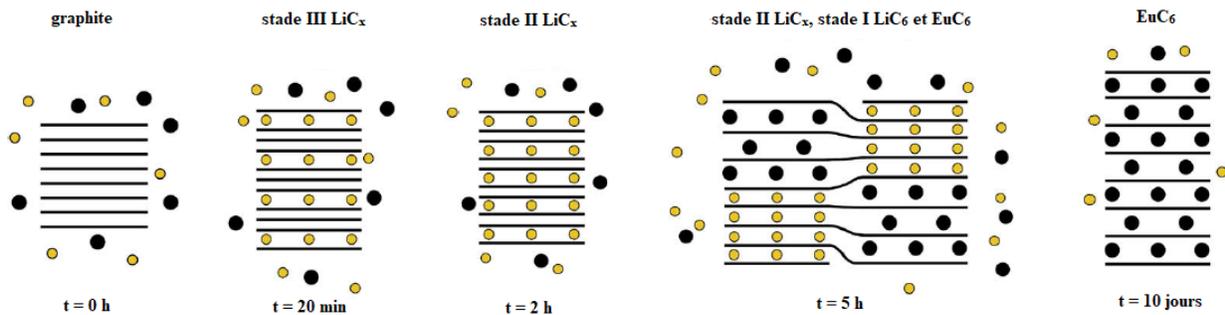


Figure 1–13. Représentation schématique du mécanisme de formation des composés binaires de premier stade dans un milieu alliage fondu à base de lithium [65]

Le lithium continue à s'intercaler et après quelques heures, le composé binaire LiC_6 apparaît. Finalement, une substitution progressive du lithium par l'euprécium a lieu pour obtenir après 10 jours un échantillon massif de EuC_6 de distance interplanaire $d_i = 487$ pm. Les atomes contenus dans ce composé s'organisent de façon à décrire une maille hexale d'expression $[\sqrt{3} \times \sqrt{3}, R30]$. Ce CIG cristallise ainsi dans une maille de groupe d'espace $P6_3/mmc$ de paramètres $a = 430$ pm et $c = 974$ pm.

En 2018, Bolmont *et al.* [21] ont également réussi à synthétiser un échantillon massif de EuC_6 de bonne qualité, mais en utilisant un milieu sels fondus inspiré des travaux de Hagiwara *et al.* [61].

Cette approche est celle qui sera suivie dans la suite de ce travail et sera explicitée plus en détail dans le Chapitre 2.

Les composés graphite-lanthanoïde ont continué d'intéresser la communauté scientifique étant donné leurs propriétés physiques remarquables. En effet, Mori *et al.* [66] ont mis en évidence la présence d'une interaction antiferromagnétique à une température inférieure à 4 K pour des composés d'intercalation à base de gadolinium. Ces composés, dont la nature exacte reste à déterminer, sont synthétisés par dépôt d'une couche épaisse de gadolinium par évaporation thermique sur un substrat en graphite suivi d'un recuit jusqu'à 1100°C. De même, plusieurs études ont confirmé la transition antiferromagnétique de EuC_6 à une température de Néel de 40 K [21] [67]. Enfin, des recherches ont confirmé le caractère supraconducteur de YbC_6 avec une température critique $T_c = 6,5$ K [49], la plus élevée parmi les composés d'intercalation graphite-lanthanoïde.

Les différentes méthodes susmentionnées ont permis l'intercalation de certains métaux dans le graphite, conduisant dans quelques cas à des échantillons massifs, insérés à cœur et d'excellente qualité. Ces réactions sont souvent menées dans des milieux réactionnels complexes, permettant alors l'obtention de différents composés binaires.

5. Composés ternaires graphite-métal-tiers élément

Les différentes méthodes précitées ont également conduit à l'intercalation simultanée de deux éléments différents afin de synthétiser des composés ternaires graphite – métal – tiers-élément. La nature du métal se limite à deux familles, les alcalins et les alcalino-terreux ; concernant le tiers-élément, plusieurs cas peuvent être envisagés en fonction de son électronégativité :

- les éléments très faiblement électronégatifs tels les métaux alcalins, les alcalino-terreux et les métaux des terres rares (électronégativité $\chi < 1,5$ sur l'échelle de Pauling),
- les éléments moyennement électronégatifs tels le mercure, le thallium, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth ($\chi \sim 2$),
- les éléments fortement électronégatifs tels les chalcogènes et les halogènes ($\chi > 2$).

Dans tous les cas, l'intercalation est réalisée par l'intermédiaire d'un métal alcalin, en raison de son caractère fortement réducteur. En effet, l'alcalin est capable de s'insérer facilement entre les feuillets de graphène, augmentant ainsi la taille des gaps de Van der Waals et permettant la co-intercalation des éléments non-insérables ou s'intercalant difficilement seuls. Malgré les recherches assez pléthoriques dans ce domaine, les phases ternaires graphite – métal – élément fortement et moyennement électronégatif ne seront que peu discutés dans ce manuscrit du fait de leur éloignement de l'objet de ce travail de thèse.

5.1. Composés graphite – métal – élément moyennement et fortement électronégatif

Certains éléments, tels que le mercure, le thallium, l'arsenic, l'antimoine ou le bismuth, dont l'électronégativité est proche de 2, sont incapables de s'insérer seuls entre les plans de graphène. Ils ont dès lors besoin d'éléments électropositifs pour assurer leur intercalation dans le graphite. Par conséquent, les composés ternaires résultants s'organisent sous formes de feuillets insérés poly-couches, en respectant une séquence d'empilement où les éléments les plus électropositifs se trouvent à proximité des feuillets de graphène chargés négativement [68]. La structure complète est difficile à résoudre sauf pour certains composés, KHgC_4 par exemple, dans le cas desquels elle a pu être déterminée. Pour cet exemple, la structure du composé est représentée Figure 1–14.

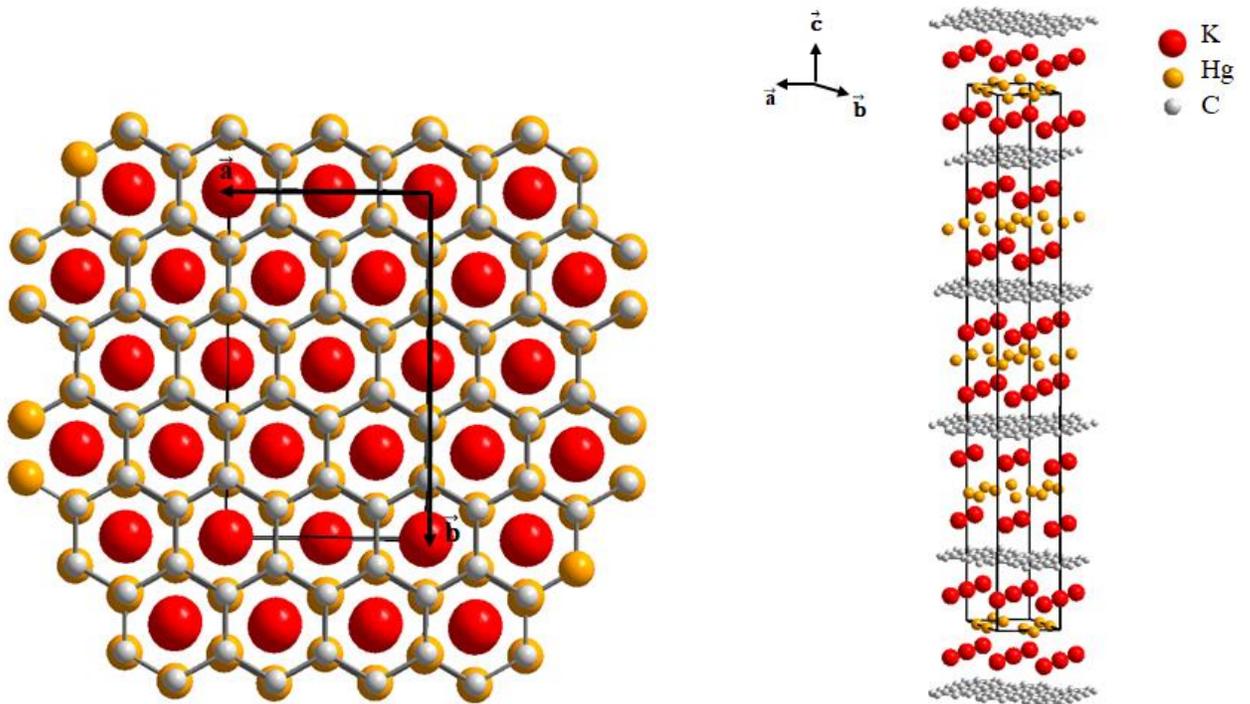


Figure 1–14. Structure cristalline du composé ternaire de premier stade KHgC_4 de maille plane (à gauche) ; maille élémentaire de groupe d'espace $Fddd$ et de paramètres $a = 492$ pm, $b = 852$ pm et $c = 4064$ pm (à droite) [69]

De même, les éléments fortement électronégatifs, l'oxygène, le soufre, le sélénium ou le tellure, peuvent s'insérer dans le graphite une fois associés à un métal alcalin lourd. Dans la majorité des cas, les composés ternaires obtenus contiennent des quantités importantes de tiers-élément. L'empilement selon l'axe \vec{c} de ces composés est généralement tricouche de sorte que l'élément électronégatif occupe le plan central. Un tableau détaillé présentant les composés ternaires correspondants, graphite-métal-élément moyennement ou fortement électronégatif figure en Annexe 1.

5.2. Composés graphite – métal – métal faiblement électronégatif

5.2.1. Graphite – lithium – métal

Par opposition aux autres métaux alcalins, le lithium présente des caractéristiques uniques rendant ses propriétés chimiques et physiques assez particulières. En effet, le lithium, tout en possédant les propriétés typiques communes aux alcalins, se différencie par sa position dans le tableau périodique, présentant ainsi certaines propriétés analogues avec le magnésium et les alcalino-terreux. Ce comportement particulier du lithium est dû au fait que le rapport charge/taille de Li^+ , dont le rayon est le plus petit parmi les cations alcalins, est élevé, ce qui lui confère un pouvoir polarisant important. Pour cette raison, le lithium n'est pas miscible avec les autres métaux alcalins et par conséquent ne forme pas des composés ternaires avec les alcalins mais seulement avec les alcalino-terreux et les lanthanoïdes.

Dans le but de synthétiser des composés ternaires, Pruvost *et al.* [20] ont initié en 2003 l'insertion des alliages fondus à base de lithium. Ainsi, l'immersion d'une plaquette de pyrographite dans un alliage de composition atomique $\text{Li}/\text{Ca} = 1$ à une température de 300°C pendant 10 jours mène à la formation d'un composé à feuillets insérés pentacouches $\text{Li}_{0,5}\text{Ca}_3\text{C}_6$ ($d_i = 776$ pm). L'enrichissement en lithium de l'alliage réactionnel ($\text{Li}/\text{Ca} \sim 2$, 350°C pendant 10 jours) favorise la synthèse d'un composé ternaire à feuillets insérés heptacouches supraconducteur ($T_c = 11,15$ K [70]) de stœchiométrie $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ ($d_i = 970$ pm) [71] [72]. Les séquences d'empilement de ces phases sont représentées Figure 1–15. L'équipe a également exploré les systèmes graphite-Li-Sr et graphite-Li-Ba en utilisant la même approche, mais

les différentes investigations n'ont conduit qu'au binaire BaC_6 ainsi qu'à des composés d'intercalation graphite-lithium de stade 1 et 2.

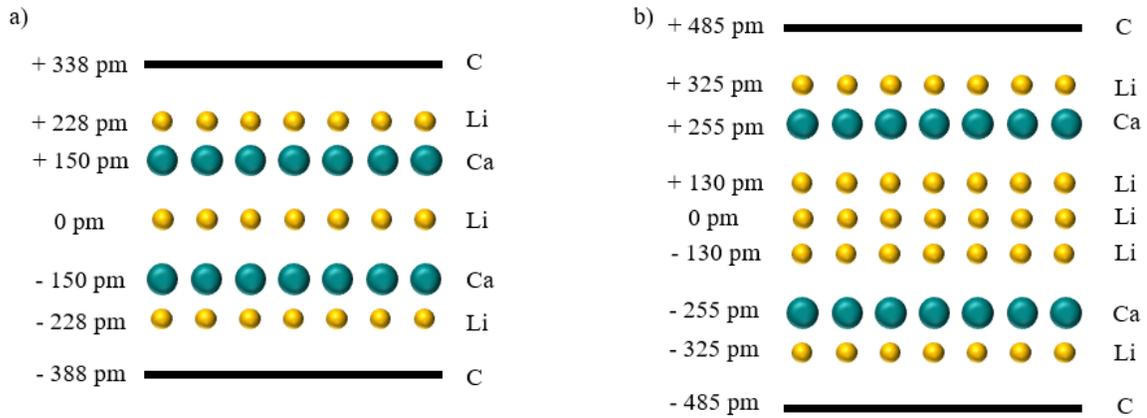


Figure 1-15. Séquence d'empilement le long de l'axe \vec{c} des composés a) $\text{Li}_{0.5}\text{Ca}_3\text{C}_6$ et b) $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$

Les travaux se sont également orientés vers l'étude de la réactivité d'alliages lithium-lanthanoïde vis-à-vis du graphite dans le but de former de nouveaux composés ternaires. En raison de son analogie avec le calcium (électronégativité et rayon atomique voisins, possibilité d'existence d'un état divalent), l'euporium a constitué un sujet d'étude important. En employant la méthode alliage fondu à base de lithium, les deux métaux ont servi à la préparation d'un alliage riche en lithium ($\text{Li}/\text{Eu} = 3$) où est immergée une plaquette de pyrographite pendant 10 jours à 400°C . Un composé de stœchiométrie $\text{Li}_{10,2}\text{Eu}_2\text{C}_6$ ($d_i = 800$ pm), dénommé phase α , a été synthétisé et constitue la seule phase ternaire connue à ce jour associant le lithium et un lanthanoïde [73]. L'étude des propriétés physiques de ce composé a révélé un comportement magnétique complexe avec des transitions ferromagnétiques (à 225 K et au-dessous de 45 K) et antiferromagnétiques (entre 200 et 125 K) [74].

5.2.2. Graphite – sodium – métal

Les composés ternaires graphite – sodium – métal ont été étudiés dans les années 70 par Hérold *et al.* [75] en s'inspirant des recherches déjà effectuées sur les métaux alcalins lourds. Avec ces derniers, les premiers composés ternaires graphite – métal 1 – métal 2 ont pu être mis en évidence par réaction d'alliages d'alcalins (K, Rb ou Cs) sur du graphite, conduisant à des composés d'intercalation ternaires de premier stade de formule $\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{C}_8$ ($0 \leq x \leq 1$).

Leur distance interplanaire est intermédiaire entre celle des composés binaires MC_8 et $M'C_8$ mais sans suivre directement la loi de Végard. Des études similaires ont été réalisées avec les éléments (Na, K et Cs), aboutissant à des composés de stœchiométrie $M_xNa_{1-x}C_8$. Ces ternaires n'existent que dans un domaine de composition restreint, correspondant à des valeurs de x supérieures à 0,7. Ces composés sont métastables, une immersion prolongée du graphite dans l'alliage entraînant un enrichissement progressif en potassium ou en césium, ce qui conduit à une désinsertion quasi-totale du sodium.

5.2.3. Graphite – potassium – métal

Dans le cas du potassium, Takamoto *et al.* [76] ont reporté l'existence des ternaires de formule $Eu_xK_{1-x}C_y$. Pour ce faire, ces auteurs mettent en œuvre un processus en deux étapes successives. La première consiste en une co-intercalation du métal alcalin et du lanthanoïde, par un transport chimique en phase vapeur, afin de former un ternaire graphite – potassium – europium. La seconde, effectuée dans une ampoule sous vide à une température de décomposition adaptée, vise à désintercaler exclusivement le potassium (élément le plus volatil) afin d'obtenir des CIG de stade supérieur à 1, mais ne contenant que de l'euporium. Toutefois, ce traitement thermique ne permet pas d'éliminer la totalité du potassium, ce qui aboutit notamment à l'obtention d'un composé de stœchiométrie $Eu_{0,75}K_{0,25}C_y$. Celui-ci présente des propriétés magnétiques similaires à celles du composé EuC_6 , avec toutefois deux anomalies magnétiques détectées à des températures de 30 et 80 K, restant non élucidées [77]. Plus récemment, Nguyen *et al.* [78] ont étudié les composés graphite-potassium-calcium en utilisant la méthode solide-liquide en milieu alliage fondu à base de lithium. L'alliage métallique (Li-Ca + K) est chauffé à 300°C aboutissant à des composés $Ca_xK_{1-x}C_y$ ($0 < x < 1$) parmi lesquels $Ca_{0,6}K_{0,4}C_8$ a été l'objet d'une étude approfondie. L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X a révélé une structure similaire à la maille orthorhombique de KC_8 (Figure 1–8). Pour ce composé, les études magnétiques ont montré un caractère supraconducteur avec une température critique $T_c = 9,6$ K à pression atmosphérique, valeur intermédiaire entre celle des binaires correspondants ($T_c(KC_8) = 0,136$ K [46] et $T_c(CaC_6) = 11,5$ K [58]). Par accroissement de la pression, le caractère supraconducteur évolue pour atteindre une température $T_c = 11,6$ K à 3,3 GPa [78] tout en restant inférieure à celle de CaC_6 sous pression (15,1 K à 8 GPa [59]).

5.2.4. Graphite – alcalino-terreux – métal

Par analogie, le système graphite – calcium – césium a été exploré [79]. Par chauffage à 350°C et par utilisation d'un alliage Li-Ca-Cs, différents CIG de formule générale $\text{Ca}_x\text{Cs}_{1-x}\text{C}_y$ sont reportés, et particulièrement une phase $\text{Ca}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{C}_8$. Ce composé cristallise dans une maille hexagonale similaire à celle de CsC_8 avec un empilement $A\alpha A\beta A\gamma\dots$. La température critique peut être amplifiée de 7,4 K sous pression ambiante à 11,7 K sous 9,3 GPa, valeur de pression au-delà de laquelle la T_c diminue à nouveau. La même équipe a encore étudié le système graphite-strontium-calcium en utilisant une méthode identique [80]. Différentes phases résultent de ces travaux, et notamment $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{C}_6$. Les études révèlent que l'organisation structurale de ce composé est similaire à celle de SrC_6 . Ainsi, la structure est hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec les paramètres de maille $a = 431$ pm et $c = 985$ pm. Cette structure et les valeurs de paramètres de maille s'expliquent par l'augmentation du rayon ionique de Sr^{2+} par rapport à celui de Ca^{2+} , imposant ainsi la structure de SrC_6 . Par application d'une pression, la température critique peut être accrue de 3,2 K sous pression ambiante à 5,7 K sous 8,3 GPa. A noter qu'un certain nombre de composés $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_y$ de composition variable ($0 < x < 1$) semblent exprimer un caractère supraconducteur. Enfin, toujours dans le but de découvrir de nouvelles phases binaires ou ternaires présentant des propriétés supraconductrices, la préparation des composés $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{C}_y$ a été envisagée, mais les rares essais préliminaires évoqués par ces auteurs ne permettent que d'aboutir aux composés binaires correspondants CaC_6 et YbC_6 [80].

Ainsi, malgré les progrès réels réalisés concernant la synthèse des composés ternaires, plusieurs compositions graphite – métal – métal restent à étudier, que le métal soit un alcalin, alcalino-terreux ou lanthanoïdes.

6. Objectifs de la thèse

Cette étude bibliographique montre la difficulté de synthétiser des CIG massifs et intercalés à cœur, qu'ils soient binaires ou ternaires. Au sein de l'équipe « Matériaux Carbonés », différentes voies de synthèse ont été explorées en débutant par la préparation des échantillons en phase vapeur, suivie par le développement de la voie de synthèse solide-liquide en milieu alliage fondu, pour s'orienter ces dernières années sur la synthèse en milieux sels fondus. Ces différentes méthodes de synthèse ont contribué à la préparation de nombreux composés originaux, qu'ils soient binaires (KC_8 , LiC_6 , CaC_6 ...) ou ternaires ($\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$, $\text{Li}_{0,2}\text{Eu}_2\text{C}_6$...). Parmi les systèmes graphite-métaux, nombreux restent encore à étudier, dans le but d'une part de synthétiser des composés binaires insérés à cœur non obtenus jusqu'alors (cas des alcalino-terreux légers et des lanthanoïdes), mais aussi afin de préparer de nouvelles phases ternaires inédites.

Ce travail de thèse s'intéresse donc à l'intercalation de certains alcalino-terreux et lanthanoïdes entre les feuillets de graphène par l'intermédiaire du milieu eutectique fondu LiCl-KCl afin d'obtenir des CIG massifs, insérés à cœur et de grande qualité cristalline. Malgré les travaux déjà menés sur les systèmes graphite- Sr/LiCl-KCl et graphite- Ba/LiCl-KCl , l'homogénéité des composés binaires obtenus reste sujet à des améliorations potentielles et certains phénomènes réactionnels (chimie des milieux fondus, mécanisme d'intercalation) demeurent encore méconnus, ce qui a conduit à consacrer une partie importante de ce travail de thèse. En plus des composés binaires, des phases synthétisées pour la première fois ont été obtenues durant ce travail. Ces composés, plutôt quaternaires, ont été explorés afin de déterminer leurs propriétés structurales et chimiques. De même, les difficultés reportées dans la littérature concernant les systèmes graphite-ytterbium et graphite-samarium ont conduit à entreprendre de nombreuses expériences concernant ces systèmes.

Ainsi, le présent travail porte sur l'optimisation des conditions expérimentales (quantité de métal, durée, température, homogénéisation du milieu réactionnel) de synthèse des composés de ces systèmes ainsi que la caractérisation des propriétés structurales, chimiques et physiques des composés binaires connus. L'étude des propriétés chimiques et structurales des nouvelles phases de ces systèmes est également réalisée. Un mécanisme réactionnel est suggéré pour expliquer l'obtention de tels composés. Enfin, une étude calorimétrique du milieu s'est avérée nécessaire afin de mieux appréhender la chimie des milieux sels fondus.

Chapitre 2

Méthodes Expérimentales

1. Méthode de synthèse

1.1. Généralités sur les alcalino-terreux et les métaux des terres rares

Les alcalino-terreux (AT), de configuration $[GR]ns^2$, appartiennent au deuxième groupe du tableau périodique. Porteurs de deux électrons de valence, les alcalino-terreux forment facilement les ions divalents correspondants AT^{2+} . Ce sont des métaux qui possèdent un éclat brillant à l'état pur mais qui se ternissent facilement suite à une exposition à l'air, particulièrement dans le cas des éléments les plus électropositifs du groupe. Bons conducteurs électroniques, ces métaux possèdent des températures de fusion et d'ébullition faibles par comparaison aux lanthanoïdes mais plus élevées que celles des alcalins.

Les lanthanoïdes (Ln), aussi dénommés métaux des terres rares, sont une famille du tableau périodique composée des éléments de numéro atomique allant de 57 (La) jusqu'à 71 (Lu). Ces métaux, comme les alcalino-terreux, sont brillants et s'oxydent rapidement par exposition à l'air. Ils présentent des températures de fusion assez élevées et se caractérisent par des propriétés chimiques voisines comme par exemple la possibilité de former aisément des cations trivalents Ln^{3+} . Certains lanthanoïdes peuvent également stabiliser un degré d'oxydation +II ou +IV, ce qui, pour les lanthanoïdes divalents, conduit à des analogies possibles avec les alcalino-terreux. Par exemple, les rayons ioniques du calcium ($r_{Ca^{2+}} = 100$ pm) et de l'ytterbium divalent ($r_{Yb^{2+}} = 102$ pm) sont similaires, tout comme ceux du strontium ($r_{Sr^{2+}} = 118$ pm), du samarium ($r_{Sm^{2+}} = 119$ pm) et de l'euprium ($r_{Eu^{2+}} = 117$ pm). Certaines propriétés physico-chimiques des alcalino-terreux et de quelques lanthanoïdes sont présentées dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1. Propriétés physico-chimiques des alcalino-terreux et des lanthanoïdes formant des ions divalents [81] [82]

| Elément | Be | Mg | Ca | Sr | Ba | Sm | Eu | Tm | Yb |
|---|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|
| Type structural | HC | HC | CFC | CFC | CC | R | CC | HC | CFC |
| Température de fusion (°C) | 1287 | 650 | 842 | 777 | 727 | 1072 | 822 | 1545 | 824 |
| Electronégativité ($\chi_{Pauling}$) | 1,57 | 1,31 | 1 | 0,95 | 0,89 | 1,17 | 1,2 | 1,25 | 1,1 |
| Rayon M^{2+} (pm) | 45 | 72 | 100 | 118 | 135 | 119 | 117 | 104 | 102 |
| Pression de vapeur ($\times 10^{-4}$ mbar à 450°C) | $\times 10^{-10}$ | 214 | 0,91 | 9,29 | 0,29 | 8,58 | 0,67 | 1,52 | 62,6 |
| | | | | | | $\times 10^{-3}$ | | $\times 10^{-4}$ | |

Le comportement des alcalino-terreux et des lanthanoïdes concernant leur intercalation dans le graphite présente également des similitudes. En effet, ces deux groupes de métaux n'ont montré qu'une faible réactivité en phase vapeur vis-à-vis du graphite, conduisant à une intercalation superficielle sous forme de composés de formule MC_6 et de graphite vierge dans le cœur des échantillons [52] [83]. L'utilisation de la méthode alliage fondu à base de lithium présente des résultats encourageants, mais témoigne cependant de certaines limitations [20] [54]. Dans le cas des alcalino-terreux, l'intercalation à cœur du calcium sous forme de composés binaire et ternaires a été réalisée [53] [71] [72]. Le composé binaire BaC_6 a également pu être synthétisé par le biais de cette méthode. Dans le cas du strontium, aucun autre composé d'intercalation que LiC_6 n'a pu être isolé [54]. Enfin, dans le cas de l'intercalation des lanthanoïdes en milieu alliage fondu à base de lithium, seul l'euporium a montré une forte affinité vis-à-vis du graphite avec la formation des composés de premier stade binaire EuC_6 et ternaire $Li_{0,2}Eu_2C_6$ insérés à cœur [65] [73].

Ainsi, le recours à une nouvelle voie de synthèse s'avère nécessaire pour réussir l'insertion de certains de ces métaux dans le graphite. Ces dernières années au laboratoire, une nouvelle méthode solide-liquide a été développée et s'appuie sur l'emploi d'un milieu eutectique fondu LiCl-KCl.

1.2. Méthode de synthèse en milieu sels fondus

1.2.1. Comportement des métaux vis-à-vis de l'eutectique LiCl-KCl

Il est important de décrire le comportement des métaux alcalino-terreux et lanthanoïdes introduits dans le milieu eutectique LiCl-KCl afin de mieux comprendre les mécanismes chimiques qui régissent leur intercalation ultérieure dans le graphite. Un important travail expérimental de revue est reporté par Bard à ce sujet [84]. Pour appréhender la chimie de ce milieu, des mesures électrochimiques permettant d'accéder au potentiel standard des couples M^{n+}/M ont été réalisées en utilisant comme référence une électrode de platine, une électrode d'argent, ou plus rarement une électrode gazeuse au dichlore. Les limites anodique et cathodique dans l'eutectique fondu sont associées d'une part à l'oxydation des ions Cl^- , et d'autre part à la réduction des ions Li^+ . Pour ces mesures électrochimiques, la température du milieu ne doit pas dépasser $550^{\circ}C$, d'une part pour éviter la volatilisation de KCl, et d'autre part pour empêcher le ramollissement du pyrex utilisé comme réacteur. Ainsi, la plupart des mesures ont été réalisées à la température de $450^{\circ}C$ [84].

Les travaux reportés dans la littérature mentionnent parfois des valeurs de potentiel précises. Dans d'autres cas, la mesure s'est avérée délicate, et seule est faite mention la réduction (ou non) des ions Li^+ en lithium métallique. Si cette réaction a lieu, c'est que le métal introduit est plus réducteur que le lithium lui-même. L'ensemble des données permet de tracer l'axe des potentiels standard (à $450^{\circ}C$) présenté Figure 2-1, où sont reportés les couples liés à certains métaux alcalins, alcalino-terreux et lanthanoïdes.

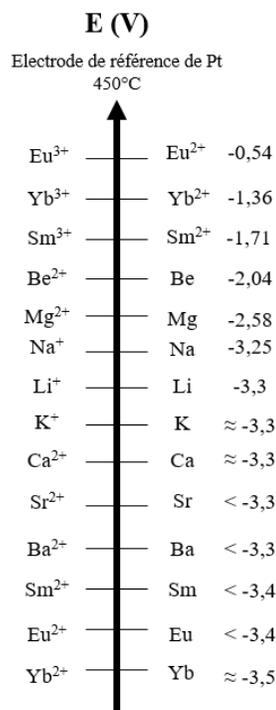


Figure 2–1. Echelle de potentiels standard de différents couples oxydant/réducteur déterminés par rapport à une électrode de référence de platine en milieu LiCl-KCl fondu à 450°C [84]

Un métal comme le magnésium n'est donc pas suffisamment réducteur pour réagir avec les ions Li⁺. Aucune réaction redox n'a lieu et le magnésium ne se dissout pas dans le milieu. En revanche, les alcalino-terreux comme le strontium et le baryum, ou encore les lanthanoïdes susceptibles de stabiliser un degré +II sont eux suffisamment réducteurs. Ils pourront donc se dissoudre selon la réaction :



Ultérieurement, lors des réactions d'intercalation dans le graphite, le lithium jouera le rôle de réducteur vis-à-vis du graphite, ainsi que de pré-écarteur des feuillets permettant dans un second temps l'intercalation de l'élément M comme cela va être explicité par la suite.

1.2.2. Intercalation en milieu sels fondus LiCl-KCl

Comme précédemment énoncé, les sels fondus offrent la possibilité de réaliser des réactions d'intercalation en milieu liquide à température modérée. Au cours de ce travail, le système pseudo-binaire LiCl-KCl a été utilisé (Figure 2–2).

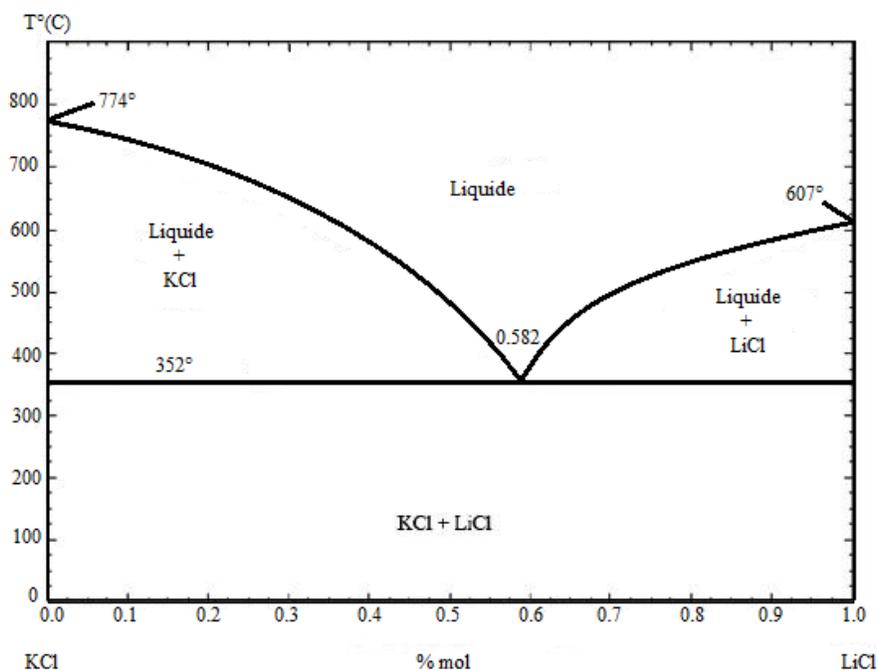


Figure 2-2. Diagramme de phases LiCl-KCl [85]

Celui-ci présente un point eutectique pour une température de fusion assez basse ($352^{\circ}C$) et une composition molaire 58,2% LiCl et 41,8% KCl [85].

Les métaux alcalino-terreux et lanthanoïdes utilisés dans ce travail possèdent des températures de fusion élevées, comme reportées dans le Tableau 2-1. Ainsi, l'intercalation de ces métaux dans le graphite par transport en phase vapeur nécessiterait, soit une réaction à haute température pouvant engendrer la carburation du métal et la destruction du réseau graphitique, soit une réaction incomplète à température modérée due à la faible pression de vapeur du métal. En revanche, l'utilisation d'un milieu eutectique dans lequel les métaux seraient solubles doit permettre de réaliser des réactions à plus basse température tout en favorisant le phénomène d'intercalation du fait de la plus haute activité chimique du métal en milieu liquide. Ainsi, en 1992, A. Hérold *et al.* [86] ont démontré que le graphite reste inerte vis-à-vis du mélange LiCl-KCl mais que son immersion dans l'eutectique après introduction de lithium métallique conduit à la synthèse du composé de premier stade LiC_6 .

Une étude plus avancée de l'intercalation des métaux dans le graphite en milieu LiCl-KCl a ensuite été publiée en 1996 par Hagiwara *et al.* [61] [87]. Leurs travaux, concernant

l'intercalation de certains lanthanoïdes dans le graphite en utilisant un mélange Ln+LnCl₃ dans l'eutectique fondu LiCl-KCl ont abouti à la formation de différents composés d'intercalation LnC₆, en mélange avec des chlorures K₃LnCl₆. Selon Hagiwara, l'ajout du lanthanoïde et de son trichlorure permettrait la stabilisation de l'ion lanthanoïde divalent dans l'eutectique de chlorures fondus selon la réaction :



La présence dans le milieu fondu des ions Ln²⁺ faciliterait finalement l'obtention des composés LnC₆ correspondants. Cette hypothèse semble cohérente car il a été démontré par spectroscopie Mössbauer ¹⁵¹Eu dans le cas du composé EuC₆ que l'euporium se trouvait à l'état divalent [88].

En s'inspirant de ce travail, l'étude de l'intercalation des métaux alcalins, alcalino-terreux et lanthanoïdes en milieu eutectique a été poursuivie au laboratoire, avec toutefois quelques différences de procédure par rapport au travail d'Hagiwara *et al.* Notamment, la réactivité du graphite vis-à-vis des lanthanoïdes métalliques a été évaluée, en l'absence de tout trichlorure. En effet, comme cela a été évoqué précédemment, l'immersion d'un lanthanoïde métallique dans le milieu LiCl-KCl doit conduire à l'oxydation du métal et à la formation de l'ion Ln²⁺. De plus, plutôt que d'utiliser du graphite sous forme de poudre, le matériau hôte utilisé dans ces travaux se présente sous la forme d'une plaquette de pyrographite fixée sur un porte-échantillon en tungstène. Ceci permet d'une part une récupération facilitée de l'échantillon pour l'extraire du milieu chlorures fondus. D'autre part, le CIG obtenu se présente sous forme d'une plaquette, ce qui facilite grandement des études structurales approfondies.

Ainsi, il a été montré que cette méthode de synthèse permet l'intercalation des métaux au sein du graphite, comme vérifié pour la synthèse du composé binaire EuC₆ inséré à cœur [89]. Un mécanisme, présenté Figure 2-3, a alors été proposé afin d'expliquer la formation des composés MC₆ dans ce milieu.

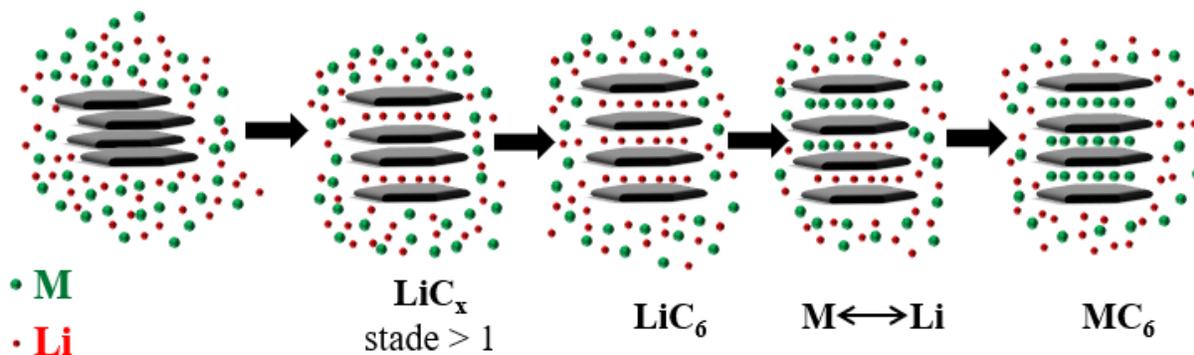


Figure 2-3. Représentation schématique du mécanisme de formation des composés binaires de premier stade dans le milieu eutectique LiCl-KCl [89]

La première étape se traduit par une réduction du chlorure de lithium LiCl par le métal M, libérant ainsi les ions M^{2+} correspondants et formant du lithium métallique. L'étape suivante est la réduction du graphite par le lithium et l'intercalation des ions Li^+ entre les feuillettes de graphène, ce qui donne naissance à des composés d'intercalation graphite-lithium de stades élevés puis finalement au composé de premier stade LiC_6 . Enfin, les ions M^{2+} se substituent aux ions Li^+ pour former le composé MC_6 correspondant.

1.2.3. Protocole expérimental

Les synthèses menées au cours de ce travail sont exécutées à partir de plaquettes de pyrographite PGCCCL (PyroGraphite Comprimé Carbone Lorraine) de dimensions moyennes $1 \times 0,3 \times 0,05 \text{ cm}^3$. Ce type de graphite, hautement orienté, présente une faible mosaïcité. Les axes \vec{c} des cristallites, de grandes dimensions latérales (de l'ordre de $5 \mu\text{m}$), sont parallèles entre eux alors que les plans (ab) des différentes cristallites sont totalement désorientés les uns par rapport aux autres [90]. Ainsi les CIG obtenus à partir de pyrographite se présentent comme des monocristaux selon l'axe \vec{c} , et comme des poudres dans le plan (ab). Cette anisotropie rend ce type d'échantillons particulièrement intéressant pour les études structurales approfondies.

Le cœur de ce travail de thèse se concentre sur l'intercalation de métaux, donneurs d'électrons. Différents métaux alcalino-terreux et lanthanoïdes ont été au cœur de cette étude : le strontium, le baryum, le samarium et l'ytterbium. Ces éléments étant extrêmement sensibles à l'air, les expériences sont réalisées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon purifié. La boîte utilisée est constituée d'une enceinte hermétique en acier inoxydable reliée à une unité

de purification. Le gaz utilisé est fourni par un réseau d'argon alphagaz 1 (pureté globale 99,999% ; $\text{H}_2\text{O} < 3 \text{ ppm}$; $\text{O}_2 < 2 \text{ ppm}$; $\text{C}_n\text{H}_m < 0,5 \text{ ppm}$). Le système de purification comprend deux réacteurs : le premier, maintenu à température ambiante, contient une zéolite permettant de piéger l'humidité résiduelle de l'argon ; le deuxième, chauffé à une température de 80°C , comprend des copeaux de cuivre capables de s'oxyder et ainsi de capter l'oxygène résiduel contenu dans l'argon distribué par le réseau du laboratoire. L'ensemble est lui-même connecté à des détecteurs d'oxygène et d'eau pour contrôler la pureté de l'environnement de travail (teneur en O_2 et $\text{H}_2\text{O} < 0,1 \text{ ppm}$).

1.2.3.1. Purification des réactifs

Les sels LiCl (Acros Organics, 99%) et KCl (Prolabo, 99%) étant très hygroscopiques, ils sont placés dans des ampoules en Pyrex puis dégazés sous vide secondaire (10^{-7} mbar) à une température de 240°C . Ils sont ensuite introduits et conservés dans la boîte à gants.

Le strontium (Alfa Aesar, 99,95%), le baryum (Aldrich, 99,9%) et le samarium sont fournis sous formes de pièces dendritiques alors que l'ytterbium (Alfa Aesar, 99,9%) se trouve sous forme de lingots. Ces métaux, fournis dans des ampoules sous argon, ne subissent pas de purification préalable à leur manipulation.

1.2.3.2. Protocole de synthèse

En boîte à gants, une masse totale de 4g du mélange eutectique LiCl-KCl de composition molaire 58,2% LiCl et 41,8% KCl est pesée [85]. La quantité d'eutectique est choisie de façon à immerger complètement la plaquette de pyrographite de hauteur 1 cm dans le milieu fondu. Le mélange est ensuite introduit dans un réacteur en acier inoxydable et chauffé à une température de 450°C dans un four adapté pour assurer la fusion de l'eutectique. Ensuite, entre 2%_{at.} et 4%_{at.} de copeaux du métal sont ajoutés au milieu fondu, puis l'ensemble est homogénéisé par agitation manuelle. Dans le cas de l'ytterbium, les lingots sont limés de manière à obtenir une poudre plus facilement dissoute dans le milieu eutectique, dans le but d'augmenter la réactivité de cet élément vis-à-vis du graphite. Finalement, une plaquette de pyrographite est immergée dans le réacteur. Afin d'éviter que le pyrographite ne flotte à la surface du liquide, la plaquette est attachée à un support en tungstène avec des fils de même nature. Une description schématique du dispositif utilisé en boîte à gants et des premières étapes de la synthèse est représentée Figure 2-4.

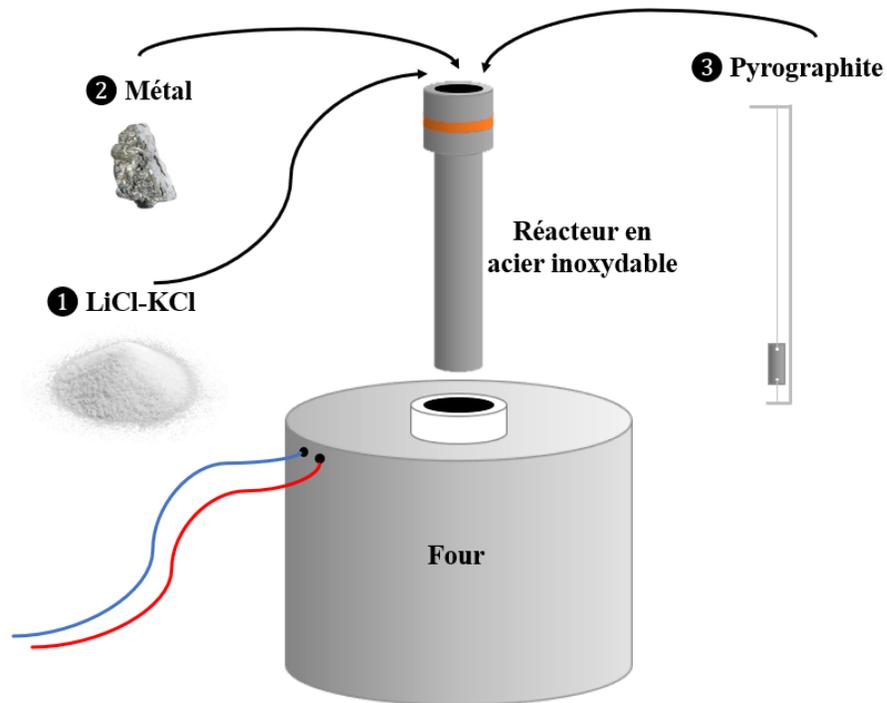


Figure 2-4. Schéma représentant les premières étapes de la synthèse de CIG en milieu LiCl-KCl

Le réacteur est ensuite hermétiquement fermé à l'aide d'un bouchon de type Swagelok® (bouchon et joint d'étanchéité en acier inoxydable), puis placé dans une enceinte métallique de protection remplie d'argon (un morceau de zirconium est également introduit dans l'enceinte métallique en guise de piège vis-à-vis de tout oxygène résiduel), qui permet de réaliser la réaction hors de la boîte à gants. Cette enceinte est placée dans un four incliné, porté à la température désirée pendant plusieurs jours. Des oscillations manuelles du four peuvent être effectuées pour faciliter l'homogénéisation du milieu réactionnel en cours de réaction.

1.2.3.3. Récupération des échantillons

Une fois la réaction terminée, le réacteur est à nouveau introduit dans la boîte à gants. Il est ouvert puis chauffé à 450°C pour fondre le mélange et permettre l'extraction de l'échantillon. Après séparation des fils de tungstène, l'échantillon est gratté à l'aide d'un scalpel pour enlever tout excès de sels. Il est ensuite placé dans un capillaire en verre fermé à la graisse à vide, puis exporté hors de la boîte pour être scellé au chalumeau. L'échantillon ainsi conditionné peut ensuite être analysé par diffraction des rayons X, ce qui constitue la première étape de sa caractérisation.

2. Méthodes de caractérisation

Les échantillons synthétisés sont caractérisés par plusieurs méthodes afin de déterminer leur structure, leur composition chimique et leurs propriétés physiques. Pour chaque technique mise en œuvre, un conditionnement différent doit être réalisé au regard de la sensibilité des matériaux et des contraintes liées à l'appareillage de mesure.

2.1. Techniques de diffraction

2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Suite à leur découverte en 1895, les rayons X (longueur d'onde de l'ordre de 10^{-10} m) ont montré leur importance dans le cadre de différentes techniques d'analyses telles que la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. En 1912, Laue eut l'idée d'utiliser un cristal comme réseau de diffraction et ce n'est qu'en 1913 que W. H. et son fils W. L. Bragg ont réussi à déterminer les premières structures cristallines (NaCl...), ce qui leur vaudra le prix Nobel de physique en 1915.

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive fondée sur l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière, donnant ainsi naissance à des interférences constructives et destructives dans les différentes directions de l'espace. La diffusion par la matière entraîne alors une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde, dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière.

Dans ce travail, les échantillons ont été synthétisés à partir des plaquettes de pyrographite. Comme déjà mentionné, l'anisotropie de ce type d'échantillon les rend utiles pour des analyses structurales approfondies. Ils se comportent comme des monocristaux selon l'axe \vec{c} , et comme des poudres dans le plan (ab), les réflexions $00l$, $hk0$ et hkl des CIG peuvent donc être enregistrées de façon totalement séparée. Ainsi, l'analyse structurale d'un CIG est réalisée en trois étapes, les deux premières consistent en l'étude des diffractogrammes $00l$ et $hk0$, et la troisième en l'étude des réflexions hkl via un cliché obtenu par la méthode dite du cristal tournant.

Pour réaliser ces analyses, deux diffractomètres à anticathode de molybdène ont été utilisés. Cette anticathode émet un faisceau de rayons X après bombardement par un flux d'électrons

fortement accélérés. Ce faisceau traverse un monochromateur formé permettant d'isoler de façon sélective le rayonnement $K_{\alpha 1}$ de longueur d'onde $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 0,70926 \text{ \AA}$.

2.1.1.1. Diffractogrammes $00l$ et $hk0$

L'enregistrement des diffractogrammes $00l$ et $hk0$ se fait au moyen d'un diffractomètre Brüker D8 Advance Molybdène en configuration transmission (θ , 2θ) en mode Bragg-Brentano. Il est muni d'un détecteur Lynxeye, remplacé en cours de thèse par un détecteur Dectris Eiger 2R 500K (détecteur 2D à pixels hybrides). Ce dernier apporte plusieurs avantages tels que la suppression presque totale du bruit, la multitude des modes de mesure (0D, 1D et 2D), l'augmentation de la fréquence d'acquisition des diagrammes... Toutes les mesures sont effectuées avec une fente de diamètre 1,2 mm et une fente de Soller de divergence $2,5^\circ$, placée au niveau de la source et assurant ainsi l'obtention de pics étroits et symétriques.

L'échantillon est placé sur une tête goniométrique de sorte qu'il reste fixe tandis que la source et le compteur subissent l'un et l'autre une rotation d'un angle θ autour de l'axe goniométrique. Lorsque la sphère d'Ewald est traversée par un nœud hkl du réseau réciproque, chaque famille de plans (hkl), en position de diffraction, est définie par la distance réticulaire d_{hkl} obtenue à l'aide de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2 - 1)$$

où θ est l'angle de Bragg, λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé et n est l'ordre de diffraction.

Pour étudier les réflexions $00l$, il suffit de placer l'échantillon de sorte que son axe \vec{c} coïncide avec la bissectrice de l'angle formé par le compteur et la source, comme représenté Figure 2-5.

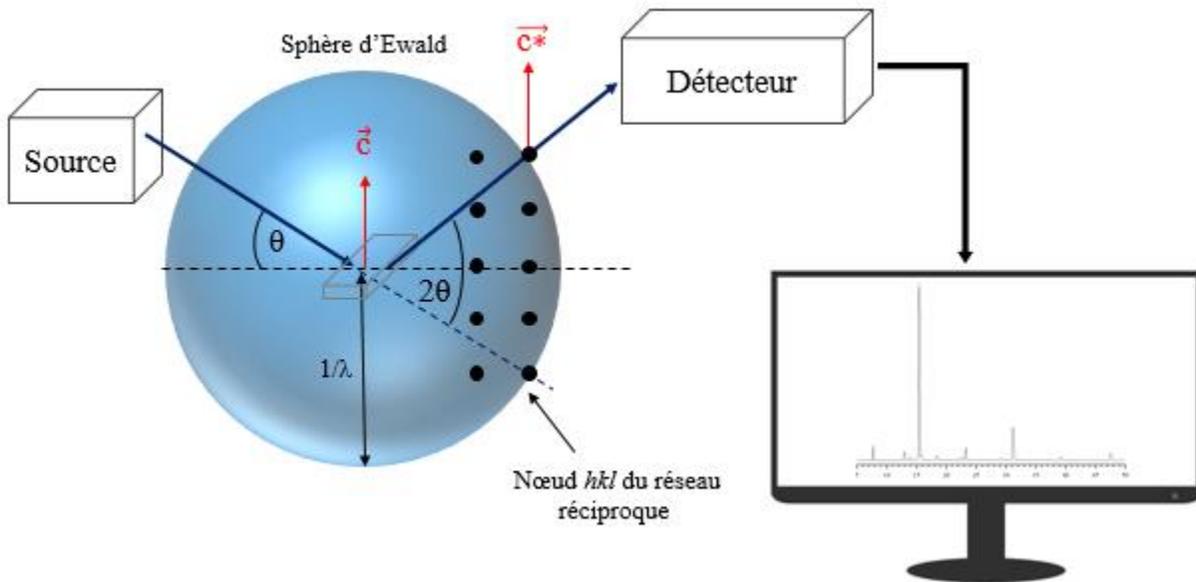


Figure 2–5. Dispositif employé pour enregistrer un diffractogramme $00l$

Le montage, considéré en mode réflexion, permet ainsi d’enregistrer les réflexions $00l$ une fois que le nœud correspondant traverse la sphère d’Ewald. Le diffractogramme $00l$ est alors enregistré en balayant l’ensemble des angles θ .

Le diagramme ainsi obtenu permet de déterminer la période d’identité I_C caractéristique du composé d’intercalation étudié. Elle est reliée à la distance interplanaire d_i et au stade s par la relation $I_C = d_i + 335 (s - 1)$ (en pm) donnée dans le chapitre 1. Ces diffractogrammes permettent également l’étude des profils de densité électronique unidimensionnels ainsi que la détermination des tailles de cristallites dans la direction \vec{c} à l’aide d’une approche Williamson-Hall décrite ultérieurement, préférée à l’approche classique de Scherrer.

L’enregistrement du diffractogramme $hk0$ est effectué avec le même diffractomètre, sauf que l’échantillon subit au préalable une rotation d’un angle de 90° par rapport à la position de l’échantillon en conditions de diffraction $00l$. Le montage, en mode transmission, est représenté Figure 2–6.

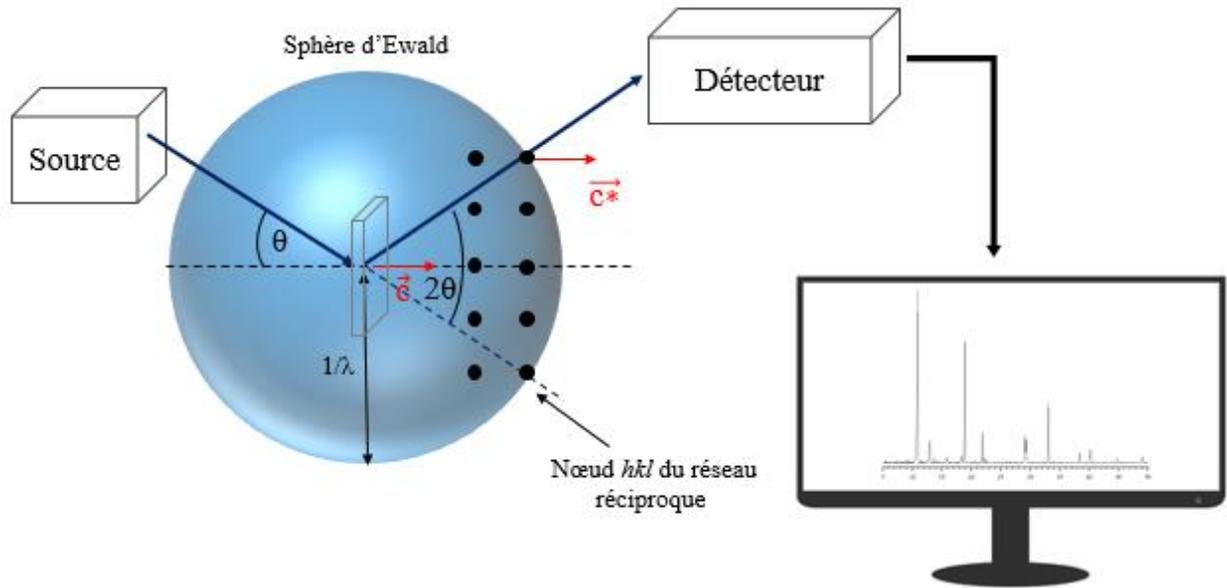


Figure 2-6. Dispositif employé pour enregistrer un diffractogramme $hk0$

Comme dans le cas des réflexions $00l$, l'enregistrement du diffractogramme $hk0$ est effectué en balayant l'ensemble des valeurs de θ . Cette étude permet de déterminer la maille plane de l'échantillon étudié et calculer ses paramètres de maille plane a et b .

A. Profils de densité électronique

Les intensités expérimentales sont extraites des diffractogrammes $00l$ afin de calculer les facteurs de structure correspondants, et ainsi d'accéder par transformée de Fourier au tracé de la densité électronique le long de l'axe \vec{c} . Un modèle de répartition des couches atomiques selon l'axe \vec{c} est établi et permet ainsi de calculer les intensités théoriques des réflexions $00l$ qui pourront être comparées avec les intensités expérimentales [91].

L'intensité diffractée par une réflexion hkl s'écrit :

$$I_{hkl} = \frac{|F_{hkl}|^2 m(Lp) e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}}{V^2} \quad (2-2)$$

avec

F_{hkl} : facteur de structure de la réflexion considérée

m : multiplicité de la réflexion

L_p : facteur de Lorentz-polarisation

B : facteur d'agitation thermique, considéré égal à 1 par défaut et défini par $B = 8.\pi^2 \langle Z^2 \rangle$
(Z étant l'incertitude le long de l'axe \vec{c})

θ : angle de Bragg

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé

V : volume de la maille étudiée

La relation liant directement les intensités des réflexions 00l aux facteurs de structure est alors simplifiée sous la forme :

$$I_{00l} = K L p |F_{00l}|^2 \quad (2-3)$$

Soit

$$F_{00l} = \sqrt{\frac{I_{00l}}{K L p}} \quad (2-4)$$

Avec : I_{00l} l'intensité de la réflexion 00l

F_{00l} son facteur de structure

K un facteur d'échelle (constant et égal à 1 dans cette étude)

Le facteur de structure obtenu à partir des intensités expérimentales des différentes réflexions 00l est le facteur de structure normalisé $|F_{00l}^{obs}|$. Le facteur de Lorentz L représente la vitesse de passage du nœud 00l à travers la sphère d'Ewald. Pour le modèle employé, son expression est de la forme :

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (2-5)$$

Pour le montage utilisé, le faisceau passe à travers un monochromateur en germanium. Ceci intervient dans l'expression du facteur de polarisation p :

$$p = \frac{1 + \cos^2(2\alpha) \cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\alpha)} \quad (2-6)$$

où α est l'angle de réflexion du monochromateur ($\alpha = 10^\circ$)

Par ailleurs, le facteur de structure F_{hkl} est la résultante des ondes diffusées par l'ensemble des atomes de la maille et peut être recalculé à partir de l'expression générale :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2i\pi (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2-7)$$

h , k et l sont les indices de Miller, coordonnées du nœud dans l'espace réciproque.

f_j est le facteur de diffusion du $j^{\text{ème}}$ atome de coordonnées réduites (x_j , y_j , z_j) d'expression :

$$f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{(-b_i \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2})} + c \quad (2-8)$$

où a_i , b_j et c sont les coefficients d'approximation analytique des facteurs de diffusion donnés dans les tables internationales de cristallographie [92].

Pour une étude unidimensionnelle, l'analyse quantitative n'est réalisée que sur les réflexions $00l$, le facteur de structure s'écrit alors :

$$F_{00l} = \sum_j f_j e^{2i\pi lz_j} \quad (2-9)$$

De plus, dans les modèles étudiés, les couches insérées sont déclarées comme étant des couches monoatomiques et réparties de façon symétrique par rapport au centre de l'insérat qui devient centre de symétrie. L'expression du facteur de structure peut donc se simplifier :

$$F_{00l} = 2 \sum_m n_m f_m \cos(2\pi lz_m) \quad (2-10)$$

où n_m est le nombre d'atomes constituant cette couche, f_m est le facteur de diffusion atomique des atomes correspondants et z_m représente la coordonnée réduite de la couche considérée. Le facteur de structure ainsi obtenu est le facteur de structure calculé F_{00l}^{calc} .

Les facteurs de structure expérimentaux $|F_{00l}^{\text{obs}}|$ obtenus à partir des intensités des réflexions $00l$ des diffractogrammes $00l$ peuvent être comparés aux facteurs de structure calculés F_{00l}^{calc} à partir des modèles établis dans ce travail. La validité du modèle d'empilement sera entre autre évaluée à partir des facteurs résiduels définis comme suit :

$$R_F = \frac{\sum | |F_{00l}^{\text{obs}}| - |F_{00l}^{\text{calc}}| |}{\sum |F_{00l}^{\text{obs}}|} \quad (2-11)$$

$$(2-12)$$

$$R_I = \frac{\sum |I_{00l}^{obs} - I_{00l}^{calc}|}{\sum I_{00l}^{obs}}$$

Il est également possible de tracer le profil de densité électronique le long de l'axe \vec{c} à partir des données expérimentales et de le comparer par superposition à celui obtenu à partir du modèle. Ce profil de densité électronique ρ est obtenu à partir de la transformée de Fourier du facteur de structure, unidimensionnel dans ce cas, tel que :

$$\rho_z = \frac{1}{d_i} \sum_l F_{00l} \cos(2\pi lz) \quad (2-13)$$

où d_i est la distance interplanaire du composé et z , la coordonnée réduite d'une couche monoatomique. Dans cette dernière expression, la norme $|F_{00l}^{obs}|$ peut être obtenue à partir des intensités des réflexions $00l$, le signe de F_{00l}^{obs} sera choisi identique à celui de F_{00l}^{calc} .

B. Théorie de Williamson-Hall

Selon l'approche de Williamson et Hall, l'analyse des élargissements des réflexions $00l$ et $hk0$ peut contribuer à la détermination des tailles des cristallites ainsi qu'à la détection des micro-distorsions et d'autres propriétés élastiques. De nombreuses approches peuvent être utilisées pour effectuer ces études, et notre choix s'est porté sur la méthode de Williamson-Hall (WH). Cette démarche recourt à la mesure de l'élargissement à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum), plus simple d'accès qu'une approche par transformées de Fourier privilégiée par d'autres méthodes d'estimation telles que celles de Balzar et de Warren-Averbach [93].

L'élargissement des pics de diffraction n'est pas en lien seulement avec la qualité cristalline d'un échantillon, mais également avec les contraintes internes qu'il subit. Ainsi, l'élargissement intégral β_{hkl} de chaque réflexion de l'échantillon étudié, considérée de profil lorentzien, est corrigé de la largeur intégrale instrumentale selon l'expression :

$$\beta_{hkl} = \beta_{mesuré} - \beta_{instrumental} \quad (2-14)$$

$$\text{Soit } \beta_{mesuré} = \frac{S}{H} \quad (2-15)$$

avec S , la surface du pic étudié et H , sa hauteur.

Cet élargissement intégral est représenté Figure 2-7.

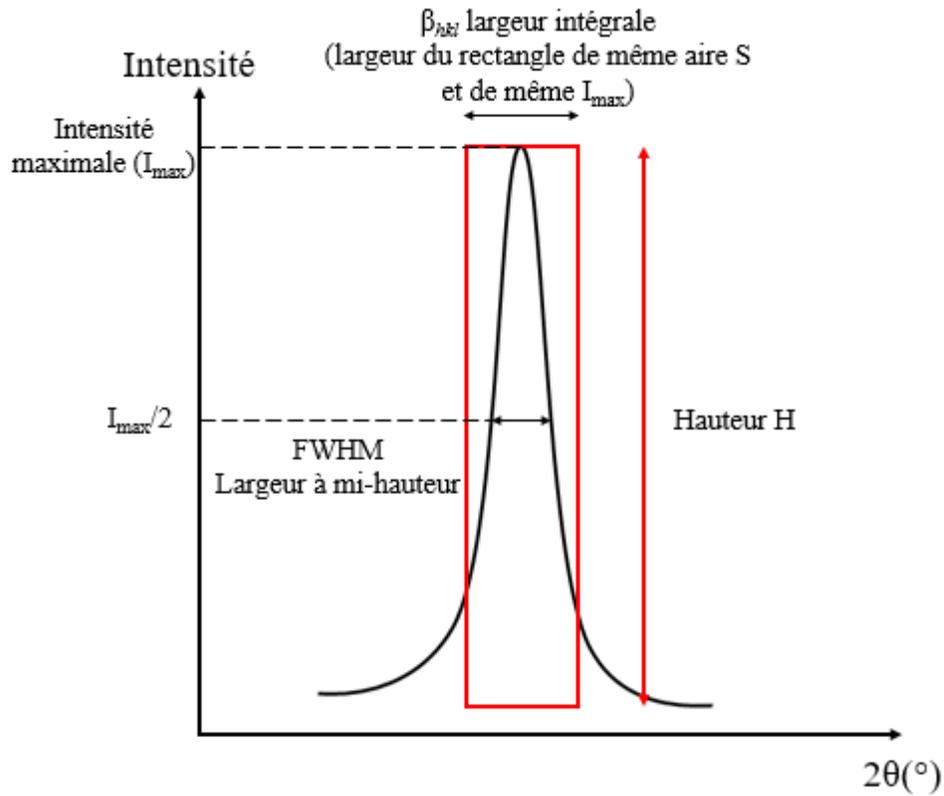


Figure 2-7. Représentation schématique de la largeur intégrale d'un pic lorentzien

La taille moyenne de cristallite peut ensuite être calculée en utilisant la formule de Scherrer en fonction de l'angle de Bragg θ et de l'élargissement de pic dû à la taille d'une cristallite β_L :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_L \cos \theta} \quad (2-16)$$

où D : longueur de cohérence ou taille d'une cristallite

K : facteur de forme (1)

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé

Par ailleurs, la déformation due aux défauts cristallins et aux micro-contraintes peut être calculée en fonction de l'élargissement de pic dû à la contrainte β_e :

$$\varepsilon = \frac{\beta_e}{4 \tan \theta} \quad (2-17)$$

En considérant que la taille des cristallites et l'effet de contraintes possèdent chacun des comportements différents et sont indépendants l'un de l'autre, la largeur intégrale observée β_{hkl} sera obtenue à partir de la combinaison linéaire des équations (2 – 16) et (2 – 17) :

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (2 - 18)$$

Cette équation traduit donc la somme de β_L et β_e [94] :

$$\beta_{hkl} = \beta_L + \beta_e \quad (2 - 19)$$

L'équation (2 – 18) peut également s'écrire :

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (2 - 20)$$

La relation (2 – 20) est une fonction linéaire connue sous le nom UDM (Uniform Deformation Model). Il faut noter que l'étude des tracés Williamson et Hall s'applique à une famille hkl donnée, la famille $00l$ dans cette étude. Un exemple d'exploitation des données selon l'approche de Williamson et Hall est tracé Figure 2–8.

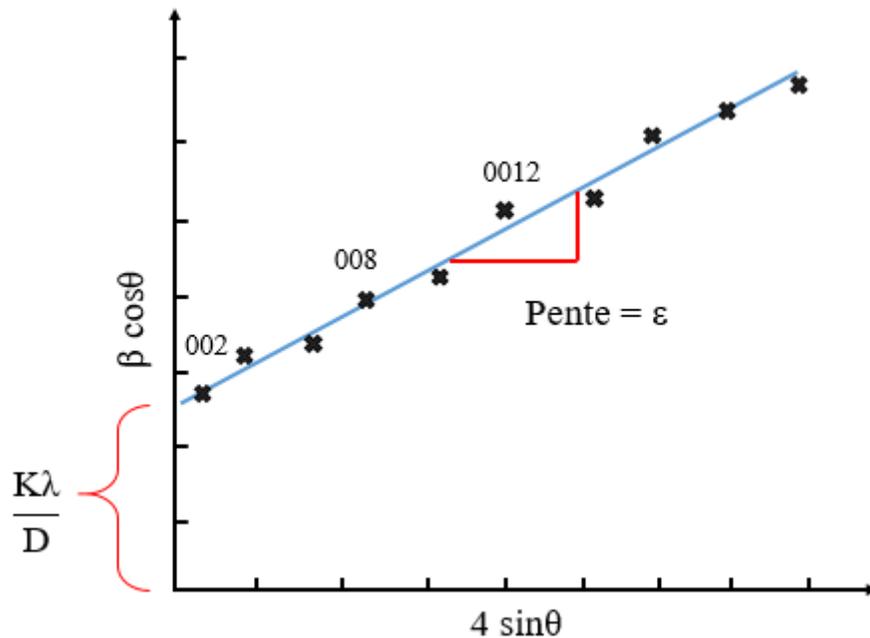


Figure 2–8. Schéma représentatif du tracé Williamson-Hall

L'ordonnée à l'origine fournit une information sur la taille moyenne des cristallites tandis que la pente de cette droite donne accès aux contraintes subies par l'échantillon dans la direction

de la famille de plans étudié. L'origine de l'effet de contrainte est souvent attribuée à l'expansion ou à la contraction du réseau, ce qui contribue à la naissance de plusieurs défauts au sein du réseau atomique.

Ainsi, l'approche de Williamson et Hall appliquée aux réflexions $00l$ dans le cas des CIG permettra d'une part d'estimer les effets de contraintes dans la direction de l'axe \vec{c} qui pourraient être reliés à un phénomène de pression chimique exercée sur l'insérat. La détermination des longueurs de cohérence permettra quant à elle d'évaluer l'homogénéité du phénomène d'intercalation.

2.1.1.2. Méthode du cristal tournant

L'enregistrement des clichés de cristal tournant est effectué à l'aide d'un diffractomètre Brüker Kappa APEX Duo. Equipé d'un détecteur de type CCD (Charge Coupled Device) APEX II et d'une micro-source de rayons X fournie par une anode à molybdène, il permet une acquisition rapide des données à haute résolution. Il est équipé d'un monochromateur à lame de graphite permettant de sélectionner la radiation $K_{\alpha 1}$ du molybdène. Un goniomètre Kappa à quatre cercles permet la rotation du cristal autour de trois axes (ω , χ , ϕ) amenant ainsi les plans réticulaires en position de diffraction dans le plan du détecteur. L'axe ϕ permet une rotation de l'échantillon sur lui-même, alors que ω et χ permettent d'incliner l'échantillon suivant les axes vertical et horizontal respectivement. Le détecteur est installé de façon à tourner autour d'un axe vertical 2θ afin d'ajuster sa position avant l'acquisition d'un diffractogramme.

La méthode du cristal tournant consiste à placer un échantillon de petite dimension (quelques μm) de façon à ce que son axe \vec{c} soit perpendiculaire au faisceau incident. Puis, en tournant l'échantillon autour de cet axe, les nœuds du réseau réciproque viennent successivement couper la sphère d'Ewald et faire apparaître les taches de diffraction correspondantes. Les différentes strates $hk0$ et hkl ainsi que les différentes rangées $00l$ sont alors identifiables. Le diagramme obtenu permet ensuite de déterminer la séquence d'empilement hôte-insérat le long de l'axe \vec{c} , à partir de la période d'identité I_C du composé obtenue par diffraction $00l$. Dans certains cas, la structure cristalline peut être complètement résolue. Une description schématique du montage employé est représentée Figure 2–9.

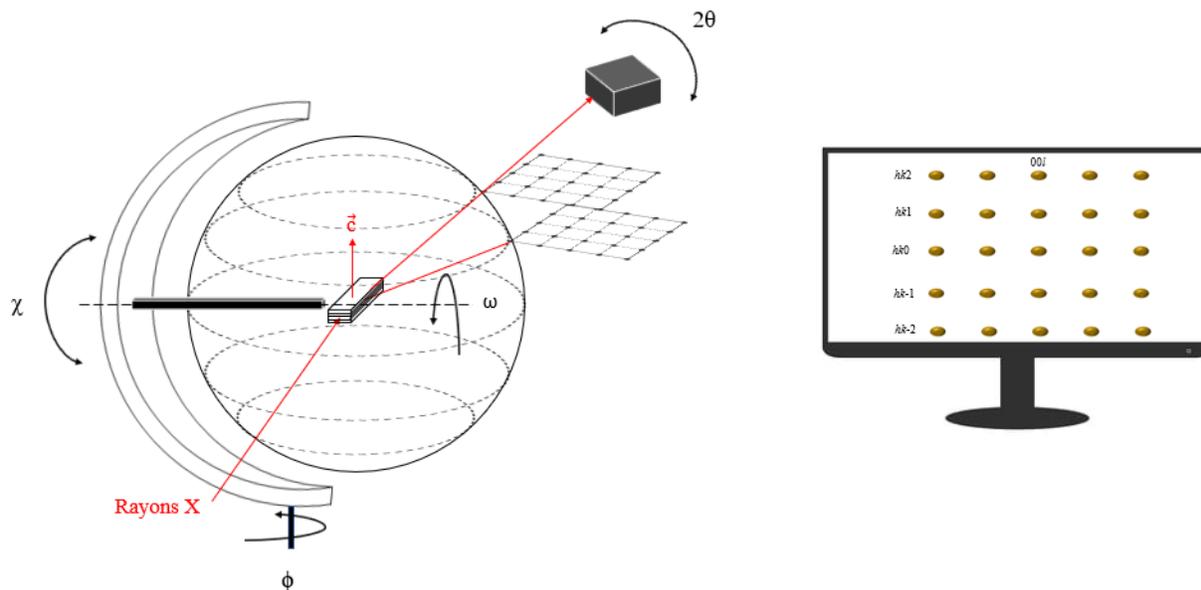


Figure 2–9. Schéma représentant le diffractomètre 4 cercles avec l'échantillon et un exemplaire du cliché obtenu

Dans le cas d'un monocristal, la mise en rotation constante de l'échantillon autour d'un de ses axes cristallographiques est nécessaire ; dans le cas particulier des composés d'intercalation du graphite préparés à partir de pyrographite, il suffit de positionner l'échantillon (fixé dans un capillaire en verre de Lindemann de diamètre 0,5 mm) de sorte que l'axe \vec{c} des cristallites soit perpendiculaire au faisceau incident (Figure 2–9.), l'échantillon étant polycristallin dans le plan (ab). En revanche, une rotation pas par pas reste nécessaire pour obtenir un ensemble de clichés dont seul le meilleur est conservé.

2.2. Analyse enthalpique différentielle

En 1899 [95], Sir W. Roberts-Austen a développé les premières analyses thermiques différentielles (ATD) par disposition symétrique de deux creusets de même nature, l'un contenant un échantillon et l'autre servant de référence, chauffés par application d'un programme commun de température. Ce n'est qu'en 1964 que Watson *et al.* [96] décrivent pour la première fois un instrument d'analyse enthalpique différentielle (AED, ou DSC en anglais pour Differential Scanning Calorimetry). Cette technique s'inspire de l'ATD et se distingue surtout par sa capacité

à mesurer directement les grandeurs thermodynamiques des échantillons étudiés telle que l'enthalpie de fusion ou de cristallisation.

2.2.1. Principe

Deux creusets sont utilisés, l'un sert de référence et l'autre renferme l'échantillon à analyser. Ils sont placés sur une canne et chauffés dans une enceinte sous flux de gaz contrôlé dont la température suit un programme de chauffe donné. Un thermocouple permet de suivre les températures de l'échantillon (T_E) et de la référence (T_R) en fonction du temps et de la température du four. Le montage doit être parfaitement symétrique pour assurer la même répartition en énergie thermique autour de l'échantillon et de la référence, permettant ainsi la détermination précises des quantités de chaleur absorbée ou émise par l'échantillon.

2.2.2. Appareillage

L'appareil utilisé pour réaliser ces mesures est un LabSys evo TGA/DSC dont le schéma de principe est donné Figure 2–10.

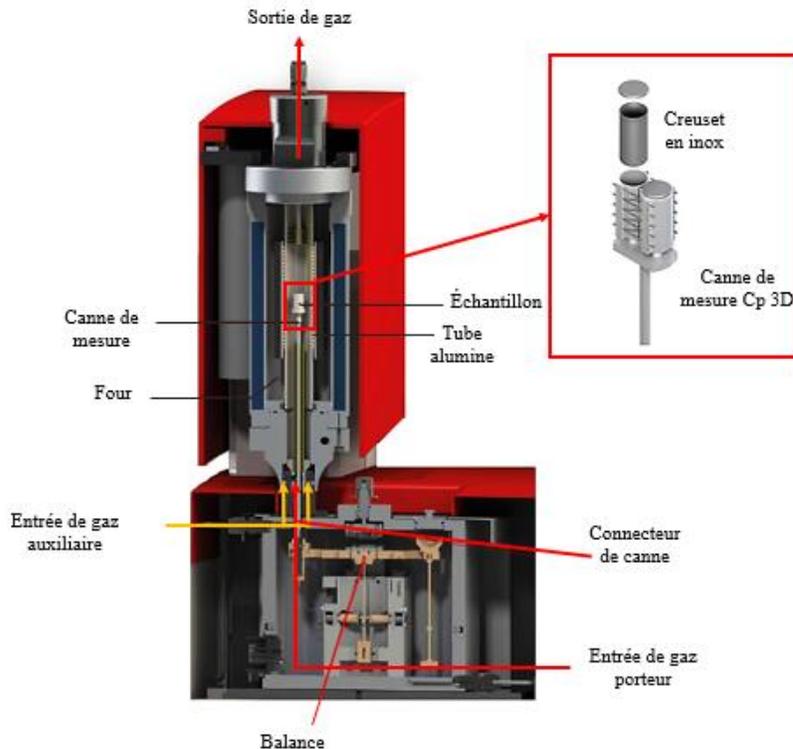


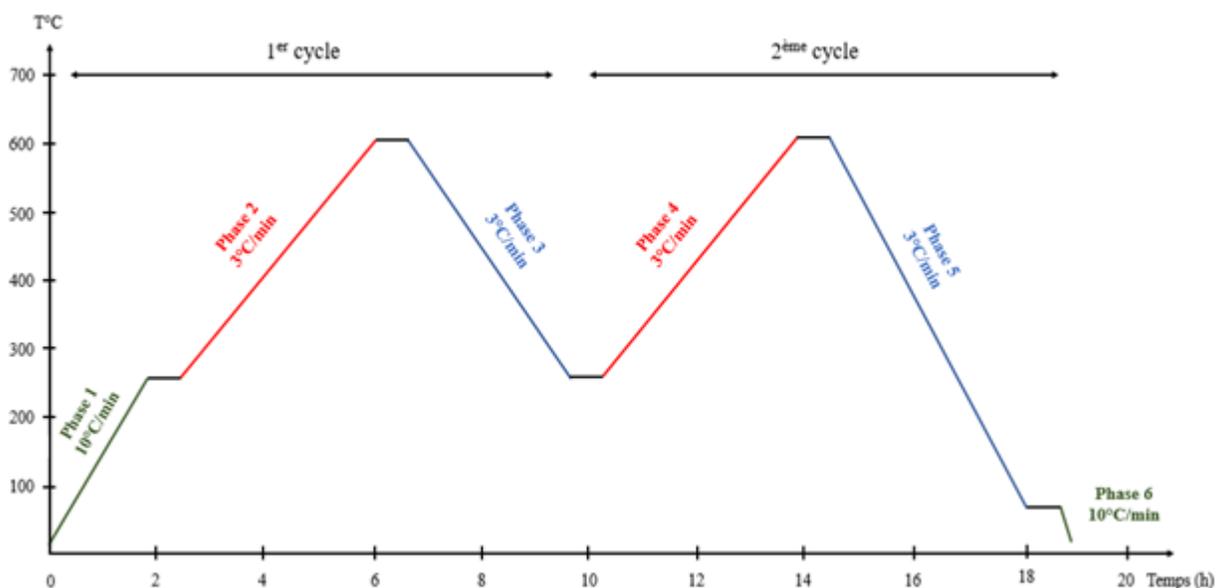
Figure 2–10. Appareil d'analyse enthalpique différentielle LabSys evo TGA/DSC utilisé dans ce travail

Il comporte :

- un four permettant d'atteindre une température de 1600°C,
- un système de contrôle des flux de gaz,
- une canne de mesure dite Cp 3D équipée de 18 thermocouples qui entourent l'intégralité du creuset, permettant d'augmenter la sensibilité de la mesure sur des volumes de creusets importants.

2.2.3. Expériences

Dans ce travail, cet appareil a principalement été utilisé en mode DSC pour mieux appréhender le milieu réactionnel métal/LiCl-KCl, notamment les changements d'état et les interactions entre les constituants du milieu. Les échantillons sont préparés en boîte à gants en mélangeant une masse déterminée d'eutectique LiCl-KCl (entre 110 et 120 mg) avec une quantité précise du métal étudié, variant entre 2 et 30 % atomique de métal dans l'eutectique. L'ensemble est placé dans un creuset en inox serti en boîte à gants à l'aide d'un joint en nickel, afin de ne pas exposer les réactifs à l'air. Les manipulations sont réalisées sous argon par le biais de deux cycles successifs de chauffage et de refroidissement avec des vitesses rapide (10 °C/min) ou lente (3°C/min). La loi de chauffe, représentée Figure 2–11, permet de distinguer six phases.



La première phase consiste en un chauffage rapide (10 °C/min) de la température ambiante jusqu'à 250°C, compte tenu de l'absence de tout phénomène durant cet intervalle. Un palier isotherme est effectué à 250°C pour thermaliser l'échantillon. Au-delà, une vitesse de chauffe plus lente (3 °C/min) est utilisée pour permettre une étude précise des échanges de chaleur se déroulant dans la gamme de températures allant de 250 à 600°C. Un autre palier isotherme est réalisé à 600°C suivi par une diminution de température jusqu'à 250°C. Le deuxième cycle est une répétition du premier, afin d'examiner la réversibilité des phénomènes détectés.

2.3. Spectroscopie Raman

En 1928 [97], les physiciens Sir C.V. Raman et K. S. Krishnan ont découvert un phénomène optique dénommé diffusion Raman. Ce principe physique d'interactions rayonnement-matière permet d'analyser les modes vibrationnels dans la matière par spectroscopie Raman.

2.3.1. Principe

Lorsqu'un faisceau laser d'énergie incidente $h\nu_0$ irradie le composé étudié, une énergie $h\nu$ sera réémise. Cette dernière peut être égale à celle du faisceau incident, ou d'énergie différente. Le phénomène de diffusion ainsi détecté peut être :

- de type élastique, dénommée diffusion Rayleigh, où la lumière diffusée est de même longueur d'onde que la diffusion excitatrice ;
- de nature inélastique, dénommée diffusion Raman, où la lumière diffusée est de longueur d'onde différente.

La diffusion Raman peut se manifester selon deux types de contributions, reliées à la fréquence du photon diffusé. Si cette dernière est inférieure à celle du photon excité, le phénomène est dénommé déplacement de Stokes ; si elle est plus grande, il s'agit d'un déplacement anti-Stokes. La spectroscopie Raman consiste en l'étude du décalage énergétique entre le faisceau incident et le faisceau diffusé, exprimé en cm^{-1} .

2.3.2. Spectroscopie Raman appliquée aux CIG

La spectroscopie Raman permet d'étudier les bandes de vibration caractéristiques du graphite et des CIG fournissant notamment des renseignements sur la qualité structurale des échantillons et la séquence d'empilement de l'insérat le long de l'axe \vec{c} . Le spectre Raman du graphite massif est donné Figure 2-12, permettant d'identifier deux bandes vibrationnelles intenses.

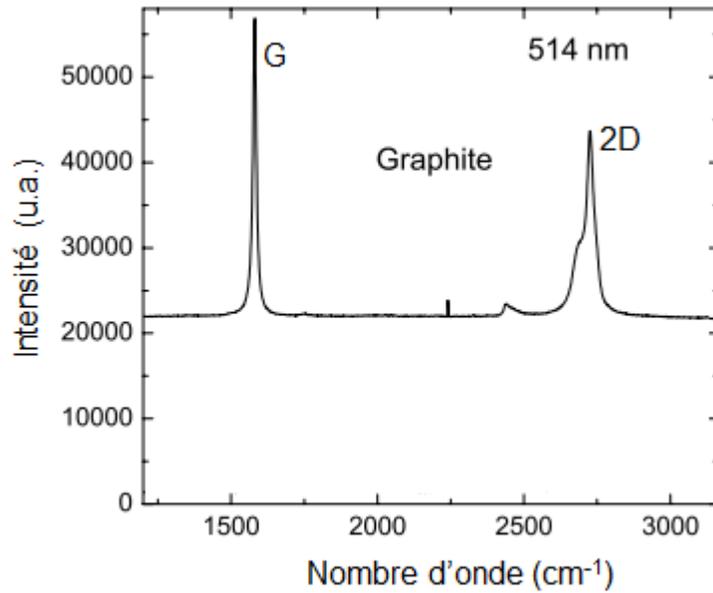


Figure 2-12. Spectre Raman du graphite massif [98]

La bande G, vers 1590 cm^{-1} , toujours active, correspond à des vibrations tangentielles des atomes dans le plan comme représenté Figure 2-13.

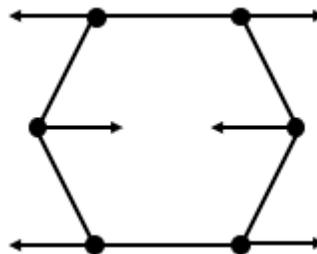


Figure 2-13. Schéma des modes de vibrations atomiques relatives au mode de vibration G [99]

La bande 2D, vers 2680 cm^{-1} , donne des informations sur l'ordre d'empilement des plans de graphène.

Dans le cas où le graphite présente des défauts structuraux dans le plan, notamment des joints de grain, une bande D apparaît vers 1350 cm^{-1} et correspond à un mode de vibration dit de respiration [98].

Dans le cas d'un composé d'intercalation du graphite, le spectre Raman évolue considérablement, du fait de la présence d'un insérat d'une part, et de l'apparition du phénomène de stades d'autre part. Dean *et al.* reportent une étude expérimentale comparant différents composés de premier stade MC_6 [100], dont les spectres sont représentés Figure 2–14.

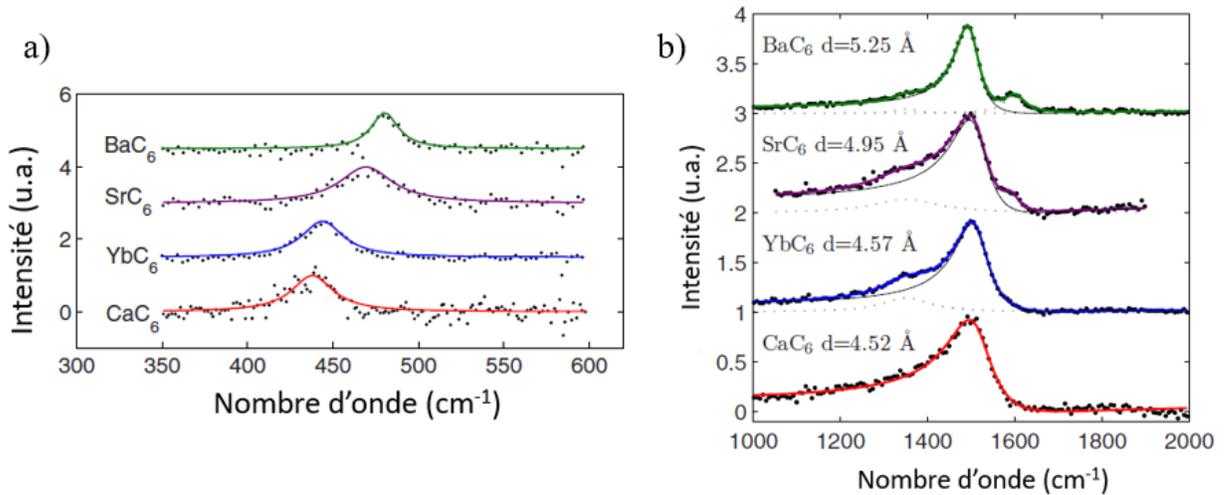


Figure 2–14. Spectres Raman des modes a) C_z et b) C_{xy} des composés BaC_6 , SrC_6 , YbC_6 et CaC_6 [100]

Les bandes C_z , correspondant à un mode de vibration métal-carbone-métal entre les plans et n'existant donc que dans un composé de premier stade [100], présentent un décalage progressif vers les nombres d'onde élevés (438 cm^{-1} pour CaC_6 , 480 cm^{-1} pour BaC_6) lorsque la distance interplanaire croît. Hormis l'augmentation de la distance interplanaire, ce déplacement semble également lié au transfert de charge entre l'insérat et les plans de graphène. Or, il est admis que celui-ci décroît en passant de CaC_6 à BaC_6 , en accord avec la diminution de la température critique ($11,5\text{ K}$ pour CaC_6 et $0,065\text{ K}$ pour BaC_6) [49] [57] [58].

La bande C_{xy} résulte quant à elle d'un mode de vibration dans le plan dû au couplage entre les plans de graphène et l'insérat. Elle se présente sous forme d'une très large bande lorentzienne

asymétrique, qui peut être modélisée à l'aide d'une fonction Breit-Wigner-Fano (BWF) dont la position est centrée vers 1510 cm^{-1} [100]. Cette bande est caractéristique des composés de premier stade, et certaines de ses caractéristiques (largeur à mi-hauteur et asymétrie) peuvent également fournir d'autres informations concernant le transfert de charge.

Enfin, la bande 2D présente dans le cas du graphite vierge n'apparaît plus sur les spectres Raman des composés de stade 1 en raison de la présence de l'insérat dans tous les intervalles graphitiques.

Au cours de ce travail, la spectroscopie Raman a été mise en œuvre afin de confirmer le stade des CIG synthétisés mais aussi pour évaluer le transfert de charge induit par la présence de différents insérats. Il s'agit de mesures qui n'ont jamais été réalisées jusqu'alors au laboratoire, et qui ont nécessité un travail d'optimisation des conditions expérimentales qui vont être détaillées ci-après.

2.3.3. Appareillage

Les expériences sont réalisées via un spectromètre Jobin Yvon Horiba LabRAM HR. Un laser à gaz He/Ne qui émet dans le rouge un rayonnement stable de longueur d'onde $632,81 \text{ nm}$ est utilisé comme source de lumière. Un microscope optique x 50 à grande distance focale est utilisé pour focaliser le faisceau laser sur l'échantillon à analyser, comme celui-ci est placé dans une cellule en quartz. L'excitatrice peut être filtrée avant que la lumière diffusée ne soit dirigée vers l'entrée du spectromètre qui est équipé d'un détecteur CCD refroidi à -70°C . La lumière diffusée par l'échantillon suit le même chemin que le laser incident grâce à l'utilisation d'une géométrie confocale. Le fonctionnement du spectromètre est représenté par le biais du trajet optique (Figure 2–15).

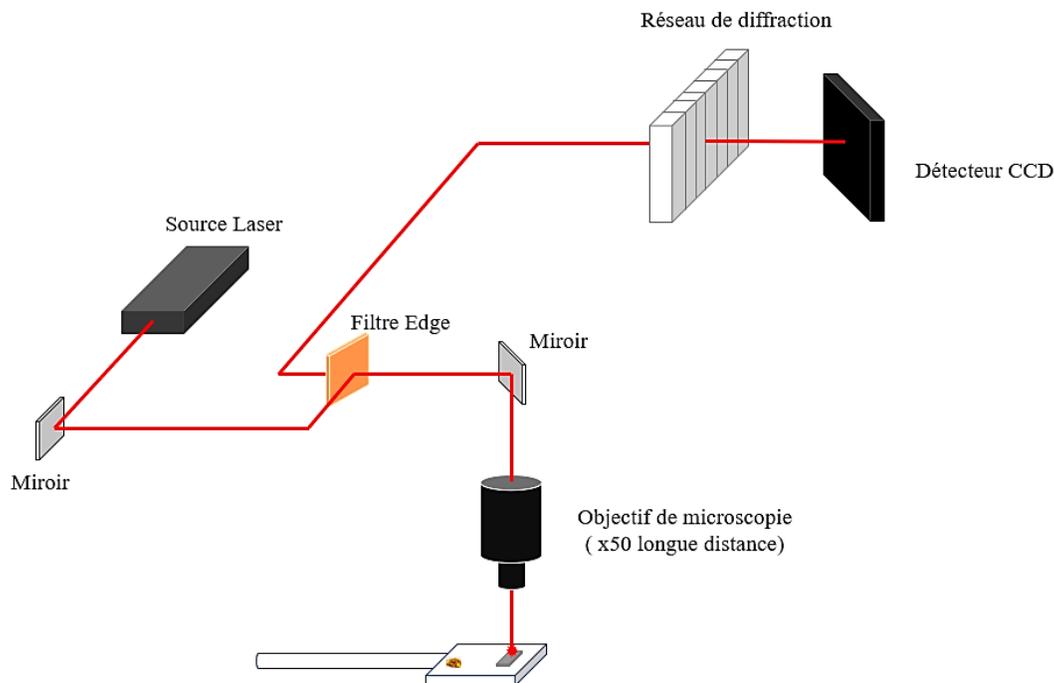


Figure 2–15. Représentation schématique du fonctionnement d'un spectromètre Raman

2.3.4. Conditions expérimentales

Du fait de leur sensibilité à l'air, les échantillons, préalablement grattés et dont une partie est réduite en poudre, sont placés, en boîte à gants, à l'intérieur d'une cellule en quartz. Celle-ci est sortie de la boîte à gants, mise sous vide secondaire, puis une faible pression d'hélium est introduite dans la cellule (100-200 mbar) afin de limiter l'échauffement de l'échantillon lors de son exposition au faisceau laser. Une petite quantité de poudre de KC_8 est également placée dans la cellule afin de jouer le rôle de piège à oxygène.

Le domaine spectral sondé initialement est fixé entre 400 et 2800 cm^{-1} afin de détecter les modes caractéristiques des composés étudiés. Par la suite, trois régions sont spécifiquement analysées afin de minimiser les temps d'acquisition des spectres :

- entre 380 et 600 cm^{-1} pour détecter le mode C_z ,
- entre 1000 et 1800 cm^{-1} pour enregistrer la bande C_{xy} ,
- entre 2600 et 2800 cm^{-1} pour vérifier l'absence de la bande 2D uniquement présente dans le graphite et les CIG de stades élevés.

2.4. Analyses par faisceau d'ions H^+

L'usage d'un faisceau de protons pour déterminer la composition chimique d'un échantillon a été proposé pour la première fois par Cookson *et al.* en 1972 [101]. Dès lors, cette technique a suscité une attention toute particulière de la communauté scientifique.

L'analyse par faisceau d'ions est une technique non destructive capable de mesurer simultanément les éléments légers et lourds, et de fournir une analyse élémentaire quantitative (même pour les traces d'éléments) ainsi que des informations sur les répartitions élémentaires latérale ou en profondeur de ces éléments. Elle s'avère d'importance pour l'analyse des composés d'intercalation du graphite, d'autant qu'elle est quantitative pour le carbone et qu'elle permet de détecter des traces atomiques, y compris pour les éléments très légers comme le lithium.

L'analyse par faisceau d'ions des CIG a été accomplie en collaboration avec P. Berger, au moyen de la microsonde nucléaire du Laboratoire d'Etude des Eléments Légers (LEEL, UMR CEA/CNRS NIMBE n°3685, CEA-SACLAY).

2.4.1. Principe et interactions mises en jeu

Cette méthode est fondée sur la détection des interactions d'un microfaisceau d'ions légers ($^1H^+$, $^2H^+$, $^3H^+$, $^4He^+$), d'une énergie incidente de l'ordre de quelques MeV, avec les atomes constituant la cible (l'échantillon analysé). Les interactions rayonnement-matière qui en découlent sont de deux natures : électroniques et nucléaires. Elles permettent diverses caractérisations à partir de plusieurs techniques d'analyse. On présente ci-après celles utilisées dans ce travail.

En cas d'excitation des électrons en couche profonde, l'atome ainsi modifié émet un rayonnement X caractéristique. L'analyse de ce rayonnement, nommée **PIXE** (Proton Induced X-ray Emission), s'appuie donc sur des interactions électroniques. Elle est plus particulièrement sensible pour les éléments dont le numéro atomique est supérieur à 12. La spécificité de cette technique réside dans le fait que le fond continu est plus faible que celui obtenu à la microsonde électronique ou encore par EDXS, ainsi elle peut être jusqu'à 100 fois plus sensible que ces dernières. Ces caractéristiques font du PIXE une méthode particulièrement adaptée au dosage des éléments mineurs ou présents à l'état de traces.

1) Si le choc noyau incident-noyau cible est élastique, la particule incidente est diffusée.

Ce phénomène, nommé rétrodiffusion Rutherford (ou **RBS** pour Rutherford Back Scattering),

résulte d'interactions nucléaires plus spécifiquement coulombiennes. L'énergie de la particule réémise est fonction du noyau diffusant et de la profondeur où a eu lieu l'interaction. Cette méthode est d'autant plus sensible que les éléments analysés sont lourds (intensité proportionnelle au carré du numéro atomique). En raison d'un manque de sensibilité pour les éléments légers, une méthode complémentaire dite **PES** (Particle Enhanced Scattering) peut dans certains cas être employée en utilisant un faisceau de protons. **PES** et **RBS** sont très similaires : la différence réside dans le fait que les éléments légers confrontés à un faisceau de protons ne suivent pas les conditions Rutherford (interaction élastique sans intervention des forces nucléaires).

- 2) En cas de collision inélastique, l'interaction est une réaction nucléaire. Ce type d'interaction génère l'émission de fragments de noyaux qui, selon leur nature, peut s'accompagner de différentes techniques d'analyse. La première, **NRA** (Nuclear Reaction Analysis), est mise en œuvre si les fragments émis sont des particules chargées (de nature différente de la particule incidente) alors que la deuxième, **PIGE** (Particule Induced Gamma-ray Emission), est employée si ces corpuscules sont des rayonnements électromagnétiques γ . Ces deux techniques sont les plus favorables pour quantifier les éléments légers, de l'hydrogène jusqu'au soufre. Dans ce travail, seules les réactions nucléaires de type NRA ont été analysées.

2.4.2. Conditions expérimentales

Les échantillons sont bombardés par un faisceau de protons $^1\text{H}^+$ (produits par une source plasma de H_2 excité) de dimensions $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ et d'énergie approximative de 3000 keV. Ces protons sont extraits puis portés à une certaine énergie par un accélérateur de type Van de Graaff avec des tensions d'accélération de l'ordre du MV. Les ions formés sont ensuite transportés dans une ligne de faisceau puis focalisés à l'aide d'un doublet de lentilles électromagnétiques dans la chambre d'analyse. L'aimant d'analyse effectue un tri en énergie des particules sortant de l'accélérateur afin de ne laisser passer que celles possédant l'énergie choisie ($\Delta E/E \sim 5 \cdot 10^{-4}$). La voie à 90° est utilisée dans ce travail, celle à 45° étant réservée aux échantillons radioactifs. Le schéma de la Figure 2-16 représente la microsonde nucléaire installée au laboratoire NIMBE.

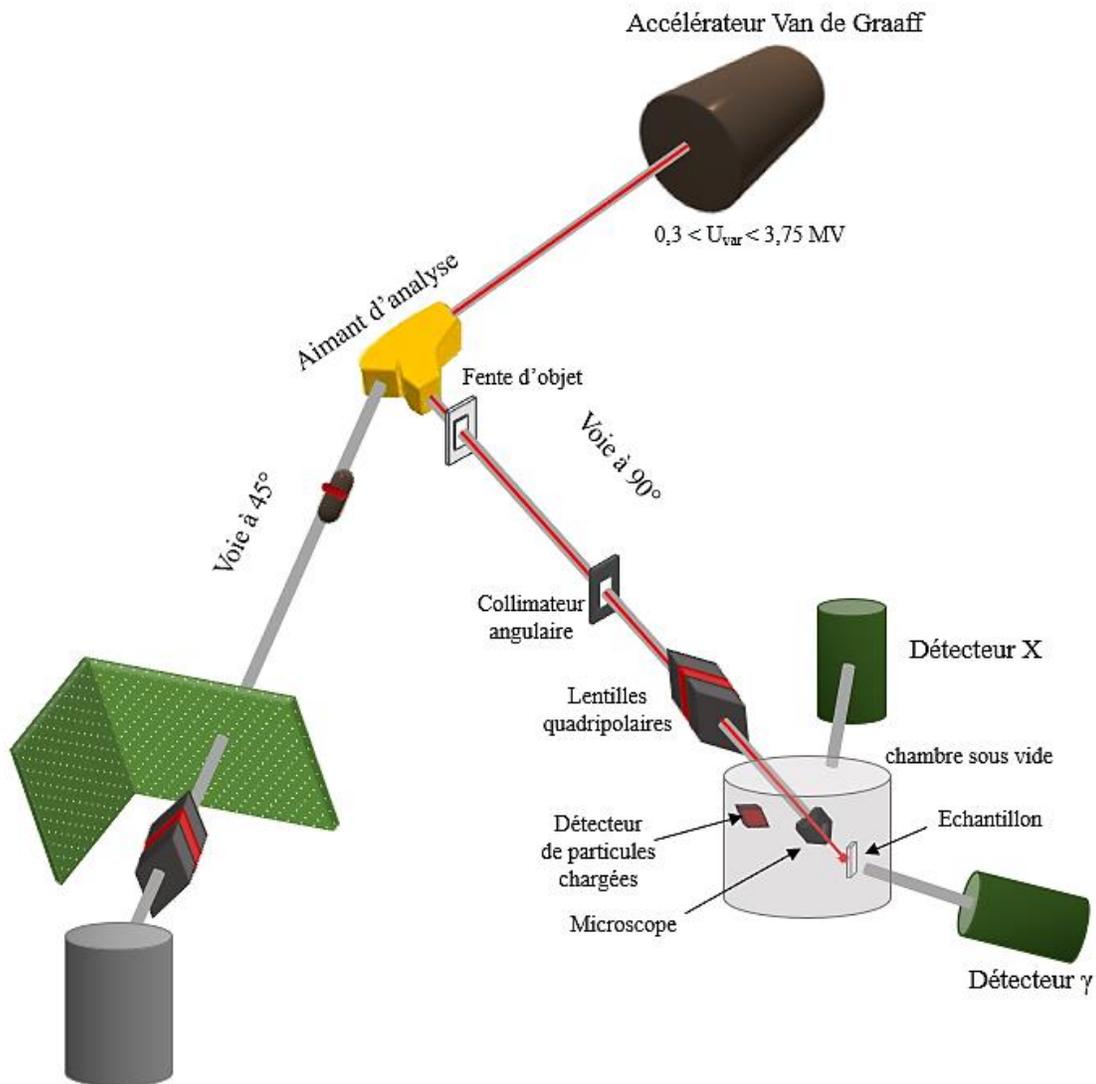


Figure 2–16. Représentation schématique de la microsonde nucléaire

Au regard de la sensibilité des échantillons à l'air, il est nécessaire de les transférer dans la chambre d'analyse en respectant certaines précautions. Ainsi, dans un sac à gants sous hélium, les échantillons sont extraits de leur capillaire de stockage, leur surface est rafraîchie par clivage ou grattage, puis ils sont fixés au porte-échantillon à l'aide de pastilles autocollantes (scotch carbone). Un transfert de quelques secondes sous air est effectué pour permettre de placer le porte-objet dans la chambre d'analyse de la microsonde, rapidement pompée pour atteindre un vide secondaire ($\sim 10^{-6}$ mbar).

Les mesures sont réalisées en mode cartographie par balayage du faisceau sur des zones de taille $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ (pour toutes les cartes présentées dans cette étude), permettant d'étudier latéralement les possibles variations de concentration d'un élément. Par ailleurs, le balayage limite le risque d'évolution de l'échantillon qui pourrait avoir lieu si le faisceau était focalisé en un point.

La chambre d'analyse contient deux microscopes optiques. Le premier, d'un grossissement de 40 fois, est situé à 45° par rapport à la cible. Il permet un repérage approximatif de l'échantillon. Le second microscope, d'un grossissement de 400 fois et prenant temporairement la place du détecteur, permet de visualiser et d'ajuster précisément la zone analysée.

Le détecteur de particules est un détecteur en silicium à barrière de surface de forme annulaire placé à 170° par rapport à l'échantillon afin de capter les particules rétrodiffusées émises vers l'arrière. Un orifice en son centre permet le passage du faisceau incident. Le détecteur n'identifie pas la particule par sa nature mais mesure son énergie. Par ailleurs, lors de l'enregistrement d'un spectre, les énergies des particules sont codées sur une échelle de canaux. Le réglage de gains d'amplification étant modifié à chaque nouvelle expérience, il faut donc calibrer la chaîne de mesure pour déterminer la conversion canal-énergie. Cette calibration suit une loi linéaire pour toute énergie supérieure à 1 MeV. En-dessous de cette énergie, une légère non linéarité est due à la présence d'une petite zone morte, donc inactive, à la surface du détecteur. L'utilisation d'étalons permet de calibrer cette chaîne de détection (compteur/amplificateurs/convertisseur). Les étalons contiennent en général les éléments à quantifier ou des éléments de numéro atomique proche, afin d'obtenir une bonne précision dans la gamme d'énergie de travail. La Figure 2-17 présente la droite d'étalonnage utilisée pour les analyses réalisées au cours de ce travail.

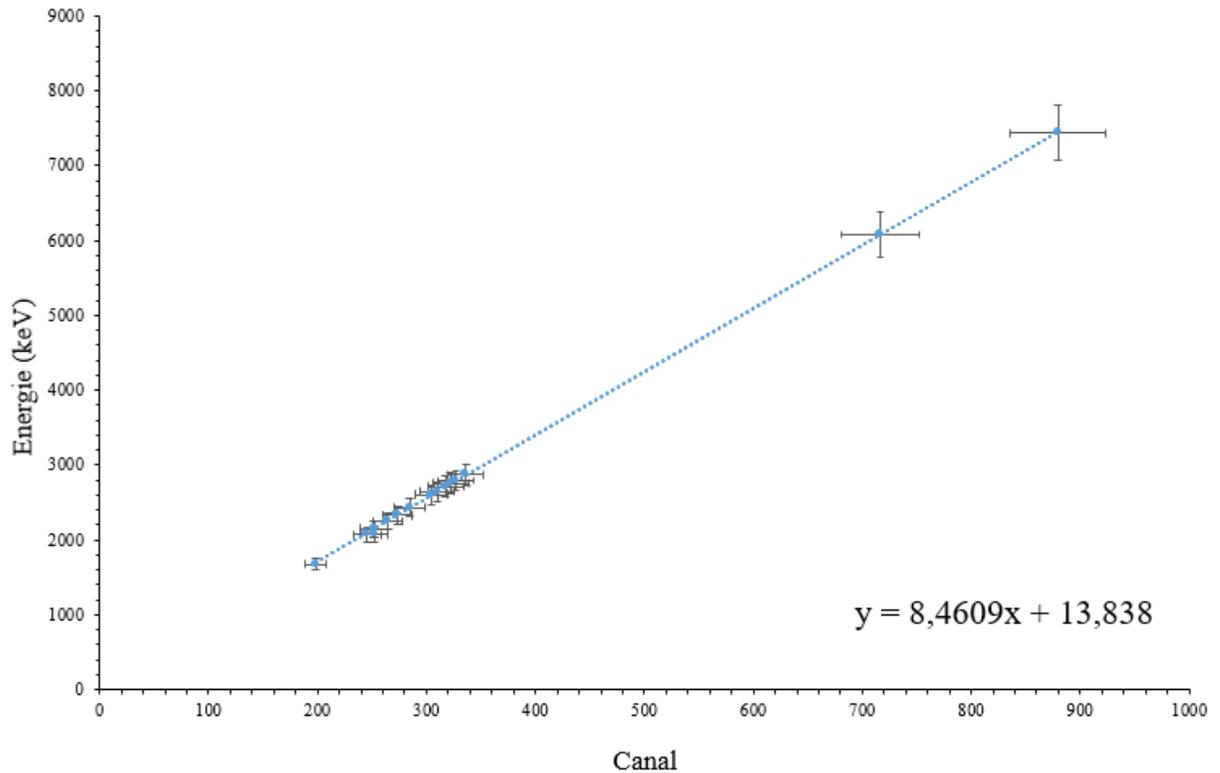


Figure 2-17. Droite d'étalonnage de l'énergie de l'interaction rayonnement/matière en fonction du canal de détection

L'étalonnage du détecteur sert uniquement à déterminer de façon précise l'énergie de la particule détectée, pour remonter à l'interaction qui en est à l'origine. Donc, si tous les éléments constitutifs de l'échantillon sont connus, les interactions possibles sont alors prévisibles et leur classement en fonction de l'énergie de la particule détectée peut être effectué.

2.4.3. Techniques d'analyse utilisées

2.4.3.1. La technique RBS ou PES

La technique RBS correspond à l'étude des spectres des particules rétrodiffusées suite à une diffusion élastique des particules incidentes sur la cible. Le spectre obtenu pour une cible homogène contenant un seul élément X a la forme générale représentée Figure 2-18.

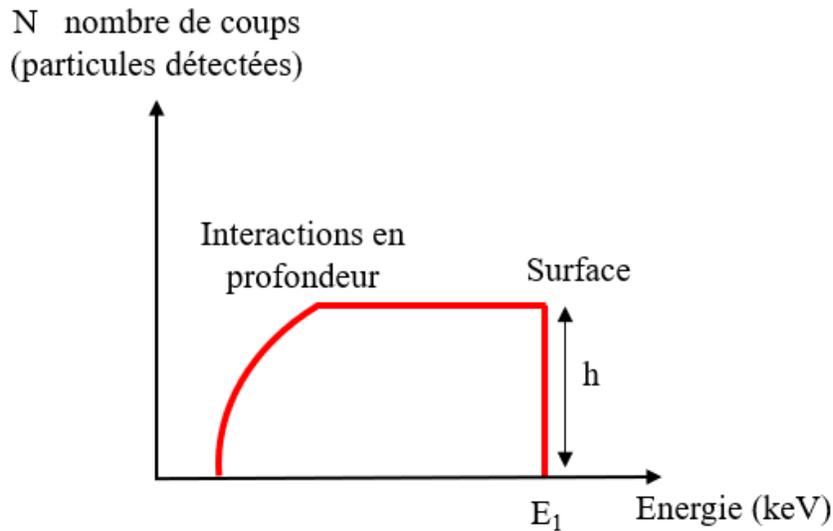


Figure 2-18. Représentation schématique d'un spectre RBS de protons

La présence d'un élément dans les échantillons étudiés se traduit sur le spectre RBS par une marche. La rétrodiffusion élastique d'un proton d'énergie E_1 , récupéré suite à une diffusion élastique des particules incidentes (E_0) sur la cible, par un atome X présent en surface est caractéristique de l'élément analysé. Cette diffusion du proton sur l'élément X s'écrit sous la forme $X(p, p)X$. Le transfert d'énergie entre la particule incidente et la cible est d'autant plus efficace que leurs masses sont proches. Pour cette raison, plus la masse de cet élément est petite, plus l'énergie E_1 est faible. En profondeur, les particules incidentes perdent une certaine quantité d'énergie, proportionnelle au ralentissement des éléments composant l'échantillon. L'interaction élastique se faisant à une énergie plus faible, la particule rétrodiffusée possédera elle aussi une énergie plus faible. De plus, cette dernière doit aussi ressortir de l'échantillon, en perdant de nouveau de l'énergie. Une correspondance entre le décalage en énergie à partir de la surface (énergie E_1) et la profondeur à laquelle l'interaction a eu lieu est établie. Ceci explique la forme de marche constatée sur un spectre RBS. A basse énergie, une diminution du nombre de particules détectées est observée. Il faut signaler que ce phénomène ne représente pas une diminution de la concentration de l'élément dans l'échantillon mais bien la manifestation de la combinaison des évolutions du pouvoir de ralentissement de l'échantillon et de la section efficace d'interaction. Chaque canal (chaque énergie) ne représente ainsi pas la même épaisseur de matière étudiée.

La quantification des éléments est déterminée à partir de la hauteur de la marche h , proportionnelle d'une part à la concentration de l'élément étudié et d'autre part à la probabilité de rétrodiffusion. Pour les éléments lourds, la hauteur h de la marche est proportionnelle au carré du numéro atomique de l'élément X correspondant ($[X] \propto \frac{h}{Z^2}$). Il suffit donc de mesurer la hauteur afin de connaître la teneur relative des éléments de l'échantillon analysé. Néanmoins, ceci n'est valable que lorsque les sections efficaces des éléments sont toutes de type Rutherford. Selon les conditions de faisceau, pour une stœchiométrie donnée du composé, la hauteur de la marche d'un élément peut être excessive par rapport à ce qui serait observé pour des sections efficaces Rutherford. Dans ce cas, on parle d'un comportement non Rutherford observé pour cet élément et le spectre associé est dénommé spectre PES.

En conclusion, les spectres RBS et PES sont quantitatifs et permettent d'étudier les profils de concentration latéral et en profondeur d'un élément au sein de l'échantillon. Les éléments lourds de comportement RBS ne nécessitent pas d'étalons. En revanche, si les éléments analysés ne remplissent pas les conditions Rutherford, on obtient des spectres PES qui demandent la connaissance des sections efficaces des éléments et donc l'existence de fichiers de référence établis sur des composés étalons.

2.4.3.2. Technique NRA

Contrairement aux éléments lourds, les éléments très légers, comme le lithium, émettent des protons rétrodiffusés dont les énergies correspondantes sont très faibles. La simulation de cette partie du spectre sera difficile, car, d'une part, la hauteur de la marche obtenue est très petite, et d'autre part le signal des éléments les plus lourds interfère dans cette zone. De plus, le phénomène supplémentaire des diffusions multiples qui commence à intervenir dans la partie basse énergie du spectre rend sa modélisation plus complexe. Pour ces raisons, le dosage des éléments légers est effectué par quantification des réactions nucléaires à haute énergie issues du bombardement de la cible par le faisceau d'ions. Ces réactions étant exoénergétiques, les particules ainsi émises possèdent une énergie supérieure à celles issues de la diffusion élastique. Par conséquent, seuls les éléments légers concernés sont à l'origine de ce signal haute énergie, ce qui facilite leur dosage.

2.4.4. Modélisation

Afin de déterminer la composition chimique des échantillons étudiés, les données issues de l'analyse par faisceau d'ions doivent faire l'objet d'une modélisation. Celle-ci est effectuée à partir d'une estimation des teneurs des éléments constitutifs du milieu d'une part, et d'autre part à partir de leurs interactions avec le faisceau incident. Les études sont menées sur un ensemble de composés d'intercalation du graphite à base de strontium, de baryum et d'ytterbium préparés dans un milieu sels fondus LiCl/KCl. Une faible teneur en oxygène est parfois détectée en surface, elle est due au transport de l'échantillon dans la chambre d'analyse de l'appareil. Pour simuler les contributions des différents éléments présents dans les échantillons, les réactions ci-après sont utilisées.

Pour des sections efficaces non Rutherford :

- la seule réaction nucléaire détectée dans l'échantillon est due à l'interaction du lithium ${}^7\text{Li}$ avec le proton : ${}^7\text{Li} (p, \alpha) {}^4\text{He}$, particule α émise en surface à énergie élevée (au-delà de 7450 keV). La section efficace a été établie lors d'expériences préliminaires réalisées au laboratoire LEEL ;
- la diffusion élastique du proton sur le lithium ${}^7\text{Li}$: ${}^7\text{Li} (p, p) {}^7\text{Li}$, protons rétrodiffusés en surface (~ 1680 keV) [102] ;
- la diffusion élastique du proton sur le lithium ${}^6\text{Li}$: ${}^6\text{Li} (p, p) {}^6\text{Li}$, protons rétrodiffusés en surface (~ 1530 keV) [102] ;
- la diffusion élastique du proton sur le carbone ${}^{12}\text{C}$: ${}^{12}\text{C} (p, p) {}^{12}\text{C}$, protons rétrodiffusés en surface (~ 2145 keV) [103] ;
- la diffusion élastique du proton sur l'oxygène ${}^{16}\text{O}$: ${}^{16}\text{O} (p, p) {}^{16}\text{O}$, protons rétrodiffusés en surface (~ 2320 keV) [104] ;
- ${}^{\text{nat}}\text{Cl} (p, p) {}^{\text{nat}}\text{Cl}$, protons rétrodiffusés en surface (~ 2670 keV) [105] ;
- ${}^{\text{nat}}\text{K} (p, p) {}^{\text{nat}}\text{K}$, protons rétrodiffusés en surface (~ 2700 keV) [106].

Pour des sections efficaces Rutherford :

- la diffusion élastique du proton sur les isotopes du strontium ${}^{86-88}\text{Sr}$ avec ${}^{88}\text{Sr}$ comme isotope majoritaire : ${}^{88}\text{Sr} (p, p) {}^{88}\text{Sr}$, protons rétrodiffusés en surface (~ 2870 keV) ;

- la diffusion élastique du proton sur les isotopes du baryum $^{134-138}\text{Ba}$ avec ^{137}Ba comme isotope majoritaire : $^{137}\text{Ba} (p, p) ^{137}\text{Ba}$, protons rétrodiffusés en surface (~ 2900 keV) ;
- la diffusion élastique du proton sur les isotopes de l'ytterbium $^{170-176}\text{Yb}$ avec ^{174}Yb comme isotope majoritaire : $^{174}\text{Yb} (p, p) ^{174}\text{Yb}$, protons rétrodiffusés en surface (~ 2927 keV).

Les sections efficaces non Rutherford des différents éléments sont tracées en Annexe 2.

Lors des simulations, le spectre expérimental sera comparé à un spectre calculé obtenu à partir d'un échantillon fictif constitué de plusieurs tranches de différentes épaisseurs et compositions. Ce spectre modélisé global est la somme de toutes les contributions élémentaires (RBS, non RBS, et NRA) provenant de chacun des éléments déclarés dans les tranches de l'échantillon fictif. C'est la qualité de la superposition entre spectre expérimental et spectre calculé qui atteste finalement de la qualité de la modélisation.

Chapitre 3

Synthèse et cristallographie des composés binaires MC_6

Contrairement aux métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et lanthanoïdes s'intercalent difficilement dans le graphite par simple action de leur vapeur. D'autres méthodes de synthèse ont alors dû être explorées, comme l'utilisation des alliages fondus à base de lithium ou des milieux sels fondus. Malgré des résultats inégaux concernant l'intercalation dans le graphite du strontium, du baryum, de l'ytterbium et du samarium, des études structurales sont néanmoins reportées dans la littérature, de même que l'étude des propriétés supraconductrices des composés SrC_6 , BaC_6 et YbC_6 . Des comportements magnétiques intéressants sont par ailleurs attendus dans le cas de SmC_6 .

Ainsi, ce chapitre décrit l'utilisation du milieu eutectique LiCl-KCl pour l'intercalation du strontium, du baryum, de l'ytterbium et du samarium dans le graphite. L'optimisation des conditions de synthèse est développée dans l'objectif d'intercaler, à cœur si possible, ces éléments dans des plaquettes de graphite massif. Les échantillons obtenus sont étudiés par un ensemble de techniques complémentaires permettant de caractériser leurs propriétés structurales, chimiques et physiques, et notamment le transfert de charge qui s'établit entre les atomes métalliques et les feuillets de graphène.

1. Composé binaire SrC_6

L'obtention d'un échantillon massif intercalé à cœur du composé binaire SrC_6 n'a jamais pu être réalisée, quelle que soit la voie de synthèse envisagée. C'est pourquoi le développement d'une nouvelle méthode s'est avéré nécessaire. Afin de maintenir une activité chimique élevée de l'intercalat, il est souhaitable de privilégier un milieu liquide, d'où l'utilisation de l'eutectique fondu LiCl-KCl.

1.1. Conditions de synthèse

Comme mentionné dans le chapitre précédent, 4 g du mélange LiCl-KCl à la composition eutectique sont placés dans un réacteur en acier inoxydable et chauffés à une température de 450°C. Ensuite, 2% at. de strontium, soit 126 mg, sont ajoutés sous forme de très petits morceaux afin de faciliter leur dissolution dans le milieu. Ce mélange est ensuite agité manuellement pendant 15 à 20 minutes afin d'assurer la dissolution du strontium et l'obtention d'un mélange homogène. Puis, une plaquette de pyrographite y est immergée et le réacteur est fermé hermétiquement. L'ensemble est finalement transféré hors de la boîte dans une enceinte

étanche pour être chauffé à une température de 450°C. La durée de réaction est variable, comprise entre 4 et 12 jours. Le four peut être immobile ou bien soumis à un mouvement pendulaire en cours de synthèse. Cette oscillation favorise l'homogénéisation du milieu réactionnel, contribuant alors à un meilleur contrôle de la réaction d'intercalation dans le graphite, permettant d'élaborer un échantillon SrC₆ de qualité. Suite à ces nombreuses expériences, plusieurs conclusions peuvent être énoncées.

1. L'étape de solubilisation du strontium dans l'eutectique fondu suivant la réaction :



est un paramètre essentiel pour la synthèse d'un composé SrC₆. Si le strontium est convenablement dissous, quel que soit le mode d'oscillation du four, celui-ci n'impacte pas la nature du produit final ;

2. Toutes choses égales par ailleurs, le mouvement pendulaire du four semble améliorer la qualité cristalline des échantillons ;
3. La durée de la réaction d'intercalation contribue aussi à améliorer, dans une certaine mesure, la cristallisation du composé SrC₆ obtenu.

De nombreuses expériences (Annexe 3) ont été effectuées, qui ont mené à la synthèse d'échantillons SrC₆ massifs et insérés à cœur, permettant de réaliser des études structurales, chimiques et physiques détaillées.

1.2. Etude structurale

L'utilisation de plaquettes de pyrographite permet de réaliser des études cristallographiques mono-, bi- et tridimensionnelles, afin de valider définitivement la structure cristalline de ce composé.

1.2.1. Etude de l'empilement le long de l'axe \vec{c}

1.2.1.1. Arrangement structural le long de l'axe \vec{c}

Après réaction, l'échantillon présente une couleur argentée brillante, ce qui est un bon indice de l'intercalation du strontium. Le diagramme des réflexions 00 l de l'échantillon ainsi qu'une photographie sont présentés Figure 3-1.

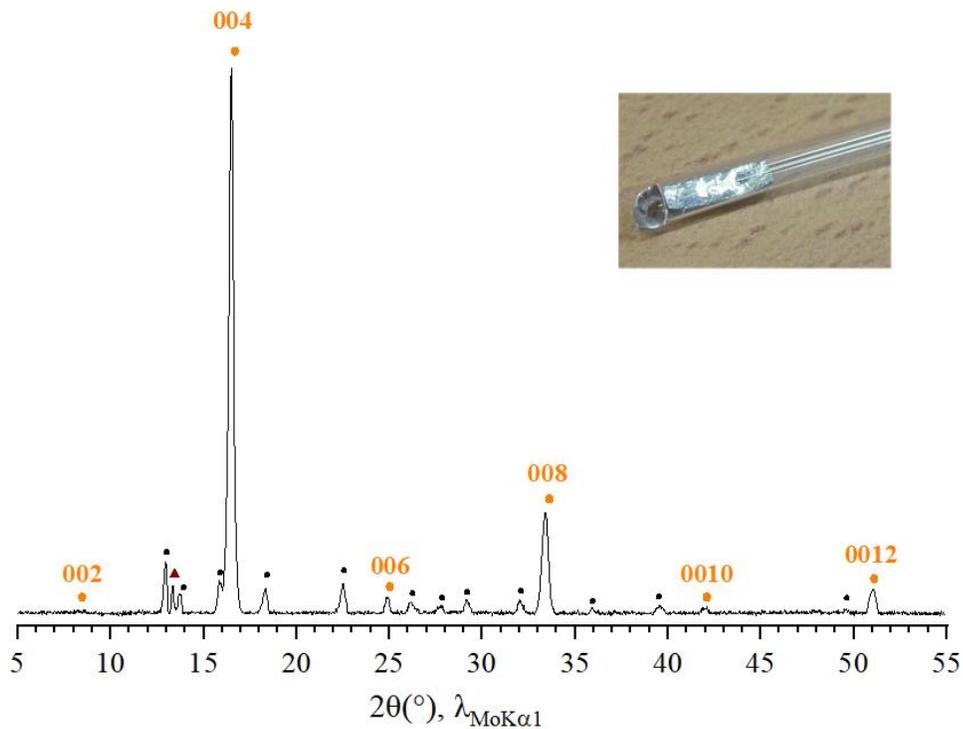


Figure 3-1. Diffractogramme 00*l* du composé binaire SrC₆ (●) avec ▲ Sr (ICDD : 04-016-4921) ; (●) LiCl ou KCl (ICDD_{LiCl} : 04-016-2980 – ICDD_{KCl} : 04-007-3113) et photographie de l'échantillon étudié

Ce diffractogramme révèle des pics intenses permettant, pour un composé de 1^{er} stade, la détermination de la distance interplanaire de valeur $494 \pm 0,3$ pm, similaire à celle mentionnée dans la littérature [52]. L'absence des réflexions du graphite et de carbure témoigne que l'échantillon synthétisé est inséré à cœur, malgré la présence de pics de très faible intensité dus à la présence de sels résiduels LiCl et KCl en surface, voire d'un peu de strontium métallique.

L'analyse quantitative des réflexions 00*l* de ce diffractogramme permet de calculer le profil de densité électronique unidimensionnel du composé, et ainsi de déterminer sa séquence d'empilement selon l'axe \vec{c} . Le Tableau 3-1 regroupe les facteurs de structure expérimentaux et calculés, permettant alors la comparaison des profils de densité électronique correspondants, représentés Figure 3-2.

Tableau 3-1. Facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions 00*l* utilisés pour le calcul des profils de densité électronique du composé SrC₆

| 00 <i>l</i> | 2θ (°, λ _{MoKα1}) | d (pm) | I _C (pm) | F _{00<i>l</i>} exp. | F _{00<i>l</i>} calc. |
|-------------|-----------------------------|--------|---------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 002 | 8,25 | 492,6 | 492,6 | 5,2 | 7,0 |
| 004 | 16,49 | 247,2 | 494,4 | 100,0 | 100,0 |
| 006 | 24,89 | 164,5 | 493,5 | 22,1 | 21,2 |
| 008 | 33,40 | 123,4 | 493,6 | 70,1 | 66,8 |
| 0010 | 42,01 | 98,9 | 494,5 | 19,1 | 19,2 |
| 0012 | 51,01 | 82,3 | 493,8 | 53,4 | 53,2 |

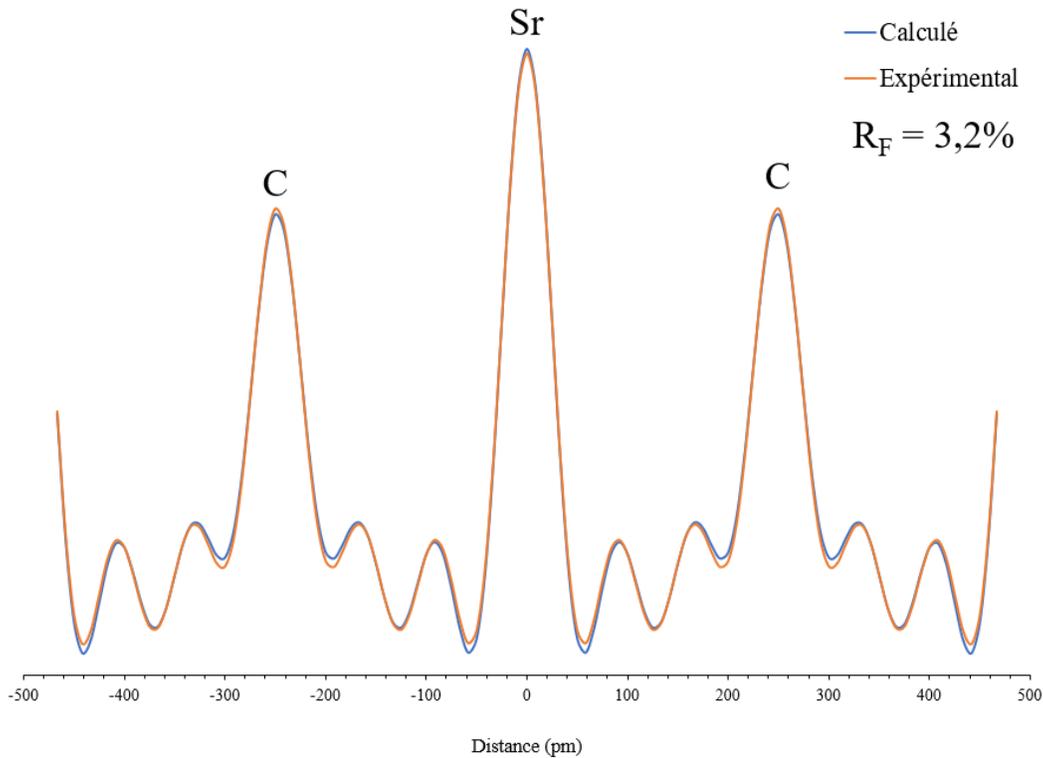


Figure 3-2. Profils de densité électronique le long de l'axe \vec{c} du composé SrC₆

La séquence d'empilement correspond à une monocouche atomique centrale de strontium inséré entre deux feuillets de graphène, respectant la stœchiométrie MC₆ d'un composé binaire de stade 1.

Le facteur résiduel calculé à partir des facteurs de structure est remarquablement faible ; il vaut 3,2% après correction de l'agitation thermique ($B = 0,3 \text{ \AA}^2$), témoignant d'une excellente compatibilité entre le modèle établi et les données expérimentales recueillies. Le facteur

d'agitation thermique B permet la détermination d'une incertitude moyenne $\langle Z \rangle$ de la position des plans atomiques le long de l'axe \vec{c} qui s'élève à 0,06 Å [91].

1.2.1.2. Taille des cristallites et contraintes par approche de Williamson et Hall

L'approche de Williamson et Hall permet de déterminer la contribution des effets de taille et de contrainte sur l'élargissement des réflexions. Ainsi, pour la famille $00l$ d'un composé d'insertion, la taille moyenne des cristallites selon l'axe \vec{c} sera déterminée, de même que les effets de contrainte dans cette même direction.

L'enregistrement d'un diffractogramme sur un échantillon massif ou pulvérulent présente forcément un certain élargissement des réflexions intrinsèque au dispositif de mesure. Pour une analyse quantitative, il est alors nécessaire de déterminer l'élargissement instrumental (appelé fonction instrumentale) à l'aide du diffractogramme d'un échantillon de référence (qui peut être de la poudre de LaB_6 ou bien de diamant). Il est ensuite possible de déterminer la largeur à mi-hauteur instrumentale $\text{FWHM}_{\text{instr}}$ en fonction de l'angle de diffraction θ . Louër et Langford [107] ont précisé que cette largeur à mi-hauteur peut s'exprimer à partir de la fonction définie par Caglioti *et al.* :

$$\text{FWHM}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3 - 1)$$

avec U , V et W les coefficients du polynôme de Caglioti.

Dans ce travail, cette expression est utilisée pour ajuster numériquement l'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics de l'échantillon de référence utilisé, en l'occurrence LaB_6 , en fonction de l'angle de diffraction. La courbe correspondante est représentée Figure 3-3.

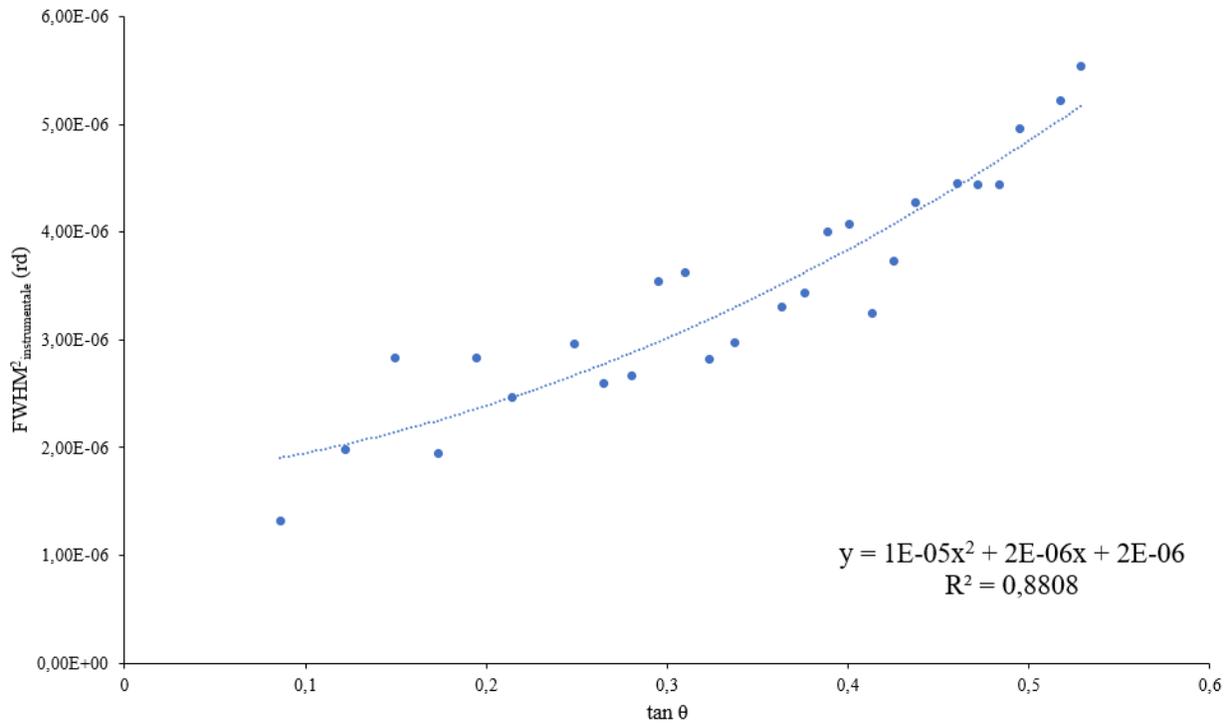


Figure 3-3. Largeur à mi-hauteur $FWHM_{instr}$ en fonction de l'angle de diffraction θ de l'échantillon de référence LaB_6 et modélisation à l'aide d'un polynôme de Caglioti

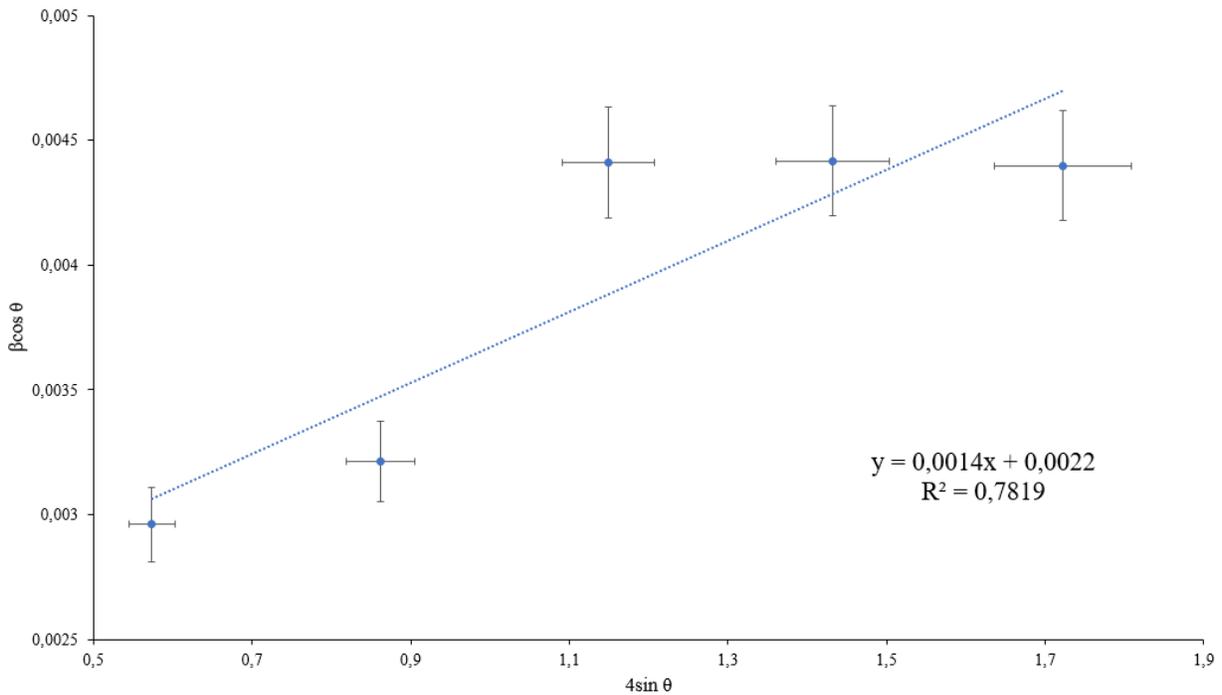
Le coefficient de corrélation R^2 , de l'ordre de 0,88, semble indiquer le bon ajustement de l'équation choisie aux données expérimentales. L'équation ainsi établie permet de calculer la valeur de $FWHM_{instr}$ à soustraire de la largeur à mi-hauteur mesurée $FWHM_{mes}$ pour obtenir l'élargissement de pic intrinsèque à l'échantillon $FWHM_{SrC6}$ pour chacune des réflexions. Cette valeur permet par la suite la détermination de l'élargissement intégral β_{SrC6} selon le rapport $FWHM/\beta = 0,93$, ce qui permet d'aboutir aux contraintes intrinsèques ϵ et à la taille D des cristallites selon l'équation :

$$\beta_{00l} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (3 - 2)$$

Le Tableau 3-2 rassemble les données expérimentales utilisées, et le tracé de Williamson et Hall correspondant est représenté Figure 3-4.

Tableau 3-2. Largeurs à mi-hauteur et élargissements intégraux des pics 00*l* du composé SrC₆ calculés selon l'approche de Williamson et Hall

| 00 <i>l</i> | 2θ (°) | θ (rd) | FWHM _{instr} (rd) | FWHM _{mes} (rd) | FWHM _{00<i>l</i>} (rd) | β _{00<i>l</i>} (rd) | 4sinθ | βcosθ |
|-------------|-----------|-----------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------|---------|
| 004 | 16,49 | 0,144 | 0,00158 | 0,00436 | 0,00278 | 0,00299 | 0,574 | 0,00296 |
| 006 | 24,88 | 0,217 | 0,00171 | 0,00477 | 0,00306 | 0,00329 | 0,862 | 0,00321 |
| 008 | 33,40 | 0,291 | 0,00187 | 0,00615 | 0,00428 | 0,00460 | 1,149 | 0,00441 |
| 0010 | 41,97 | 0,366 | 0,00206 | 0,00646 | 0,00440 | 0,00473 | 1,432 | 0,00442 |
| 0012 | 51,00 | 0,445 | 0,00229 | 0,00682 | 0,00453 | 0,00487 | 1,722 | 0,00440 |



La régression linéaire (avec R² de l'ordre de 0,78) permet de déterminer les paramètres du tracé de Williamson et Hall. La pente de la droite conduit à une valeur des micro-distorsions ϵ de $1,4 \times 10^{-3} \%$; son ordonnée à l'origine permet d'accéder à la dimension moyenne des cristallites D égale à 322 Å. Le faible taux de contraintes intrinsèques semble indiquer une déformation modérée de l'échantillon et témoigne que l'élargissement des raies est dû essentiellement à la taille des cristallites. Cette dernière est supérieure à celle de la dimension moyenne d'une cristallite calculée par la formule de Scherrer (124,5 Å). Cette large différence entre les deux valeurs souligne

l'intérêt de la détermination des tailles de cristallite par le biais d'une approche de Williamson et Hall tout en prenant en considération les contraintes intrinsèques.

1.2.2. Maille plane du composé SrC_6

Par rotation de 90° de l'échantillon sur la tête goniométrique, il est ensuite possible d'enregistrer séparément les réflexions $hk0$ du composé. Le diffractogramme correspondant est représenté Figure 3-5.

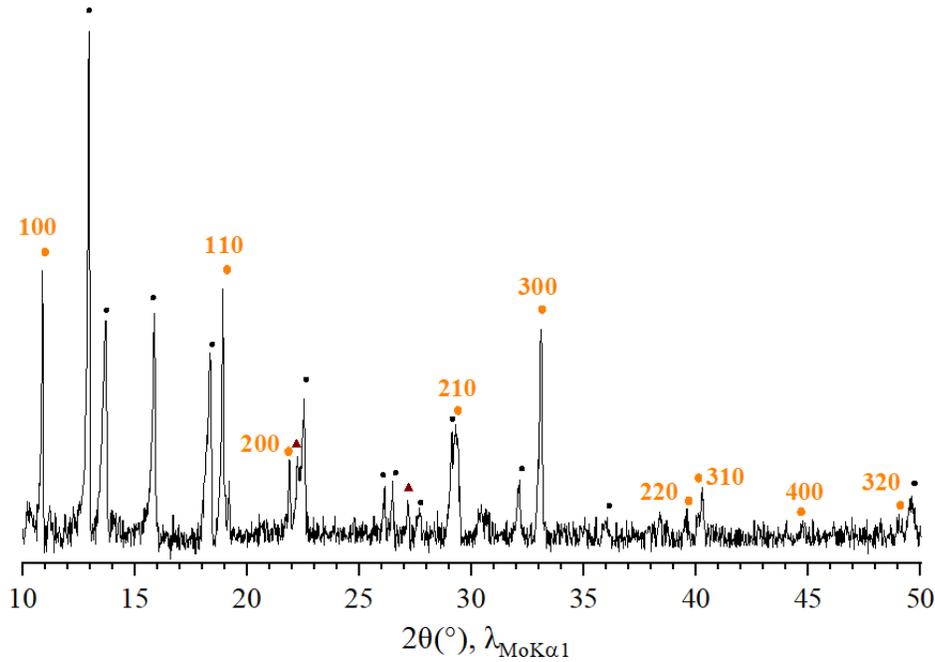


Figure 3-5. Diffractogramme $hk0$ du composé binaire SrC_6 (●) avec (▲) Sr (ICDD : 04-016-4921) et (●) LiCl ou KCl (ICDD_{LiCl} : 04-016-2980 – ICDD_{KCl} : 04-007-3113)

Il met en évidence une série de pics assez intenses qui peuvent s'indexer à partir de la maille plane hexale attendue pour un composé MC_6 . Comme dans le cas de l'enregistrement $00l$, des pics dus aux sels ainsi qu'à la présence de strontium (réflexions 311 et 400) sont observés. Leur intensité apparaît assez élevée, mais ceci doit être mis en relation avec la faible intensité relative des réflexions $hk0$ d'un CIG.

Ce diagramme confirme en premier lieu la commensurabilité entre la maille plane de SrC_6 et celle du graphite, du fait que les réflexions 110, 300 et 220 de SrC_6 viennent prendre la place des réflexions 100, 110 et 200 du graphite (respectivement à $2\theta = 19,1 ; 33,5 ; 38,9^\circ$) [14]. Ce type

de mesure permet non seulement de déterminer la géométrie de la maille 2D, mais également une première évaluation du paramètre a de la maille d'après l'expression de la distance réticulaire d'un système hexagonal :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2+k^2+hk)+\frac{l^2}{c^2}}} \quad (3-3)$$

La valeur moyenne du paramètre a obtenue vaut 431,4 pm légèrement plus grande que la valeur théorique $a_g\sqrt{3}$, soit 426,8 pm (avec a_g le paramètre de maille plane du graphite de valeur 246,4 pm). Cet écart de 1,07% est dû à la dilatation du réseau graphénique dans le composé SrC_6 par rapport au graphite vierge. L'expression de cette maille plane commensurable est donc $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, avec un angle de 30° entre la maille plane de l'insérat et celle du graphite, comme représenté Figure 3-6.

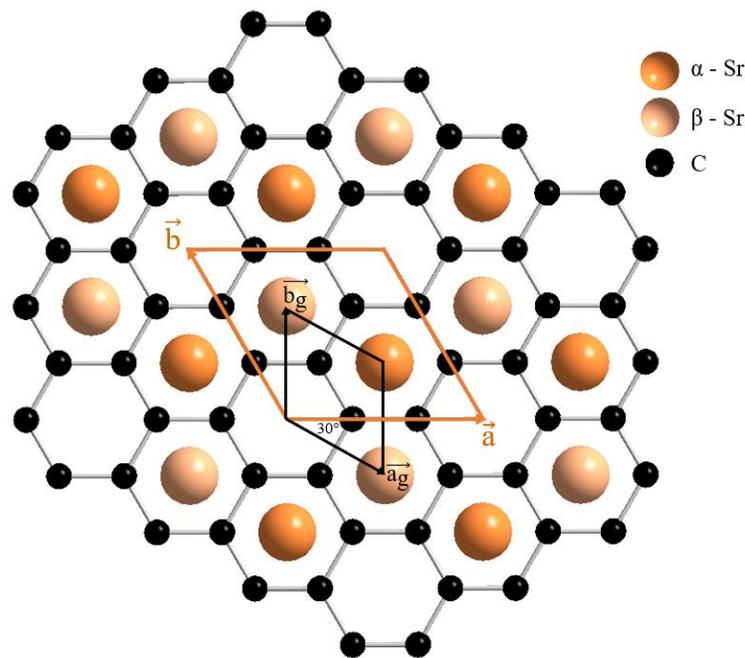


Figure 3-6. Mailles planes 2D du graphite (—) et du composé SrC_6 (—) tournées de 30° l'une par rapport à l'autre

1.2.3. Structure tridimensionnelle du composé SrC_6

Pour compléter l'étude structurale du composé binaire SrC_6 , un cliché de cristal tournant présenté Figure 3-7 a été enregistré afin de visualiser les différentes strates hkl du diffractogramme de SrC_6 .

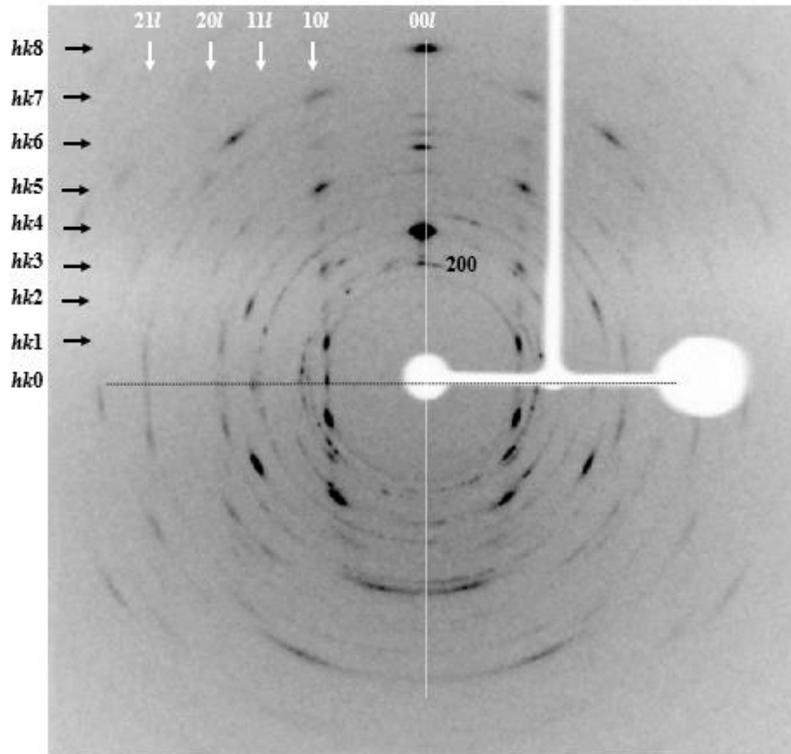


Figure 3-7. Cliché de cristal tournant du composé SrC_6 ($\lambda_{\text{MoK}\alpha 1} = 70,926 \text{ pm}$)

Une série de renseignements est tirée de ce diagramme :

- comme sur le diffractogramme $00l$ (Figure 3-1), le cliché de cristal tournant atteste de la présence d'une impureté de strontium (réflexion 200 visible) ;
- les intensités relatives des réflexions $00l$, particulièrement 004, 006 et 008, sont en excellent accord avec celles mesurées sur le diffractogramme $00l$ (Figure 3-1) ;
- la strate équatoriale $hk0$ montre toutes les réflexions également détectées sur le diffractogramme $hk0$ (Figure 3-5), dans une gamme de 2θ comprise entre 10 et 35°, avec un bon accord concernant les intensités relatives des pics. En particulier, la réflexion 100 est la plus intense dans les deux cas. Par ailleurs, ce cliché permet de retrouver la valeur

moyenne du paramètre a de la maille déterminée à partir du diffractogramme $hk0$. La réflexion 300 par exemple correspond à une distance réticulaire de 124 pm, soit une valeur de paramètre a de 431 pm, proche de la valeur de 431,4 pm obtenue à partir du diffractogramme $hk0$ de la Figure 3-5 ;

- la présence des réflexions hkl , avec l impair, associée à l'extinction systématique des réflexions $00l$ pour l impair, impose un empilement $A\alpha A\beta A\alpha\dots$. Le strontium occupe donc alternativement selon l'axe \vec{c} le site α de la maille hexale, puis le site β et ainsi de suite, le site γ restant systématiquement inoccupé. La valeur du paramètre c de la maille élémentaire est donc égale à deux fois la période d'identité, soit 987,4 pm.

Les positions atomiques de Wyckoff sont listées ci-dessous :

Carbone 12 atomes 12i $(\frac{1}{3}, 0, 0)$

Strontium 2 atomes 2c $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$

La maille du composé SrC_6 est représentée sur la Figure 3-8.

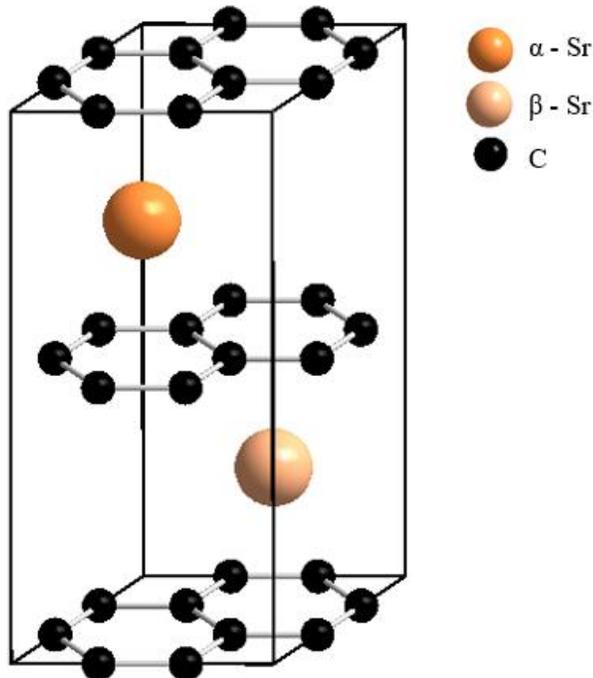


Figure 3-8. Maille hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ du composé SrC_6 de paramètres $a = b = 431,4$ pm et $c = 987,4$ pm

Les facteurs de structure et les intensités de l'ensemble des réflexions hkl sont calculés et regroupés dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3. Facteurs de structure et intensités calculés des réflexions hkl du composé SrC_6

| hkl | d_{hkl} (pm) | Facteurs de structure | 2θ (°) | F_{hkl} | I_{calc} |
|-------|----------------|--------------------------|---------------|-----------|-------------------|
| 001 | 988 | 0 | 4,11 | 0,00 | 0,00 |
| 002 | 494 | $12f_C - 2f_{\text{Sr}}$ | 8,23 | -7,71 | 0,45 |
| 100 | 373 | $-f_{\text{Sr}}$ | 10,90 | -32,86 | 18,30 |
| 101 | 349 | $-\sqrt{3}f_{\text{Sr}}$ | 11,66 | -56,21 | 100,00 |
| 003 | 329 | 0 | 12,36 | 0,00 | 0,00 |
| 102 | 298 | f_{Sr} | 13,68 | 31,37 | 26,43 |
| 103 | 247 | $\sqrt{3}f_{\text{Sr}}$ | 16,51 | 51,77 | 59,16 |
| 004 | 247 | $12f_C + 2f_{\text{Sr}}$ | 16,51 | 102,10 | 38,35 |
| 110 | 215 | $-6f_C + 2f_{\text{Sr}}$ | 18,94 | 38,36 | 14,04 |
| 111 | 210 | 0 | 19,39 | 0,00 | 0,00 |
| 104 | 206 | $-f_{\text{Sr}}$ | 19,83 | -28,18 | 14,44 |
| 112 | 197 | $-6f_C - 2f_{\text{Sr}}$ | 20,68 | -72,99 | 92,56 |
| 005 | 197 | 0 | 20,68 | 0,00 | 0,00 |
| 200 | 186 | $-f_{\text{Sr}}$ | 21,91 | -27,14 | 6,02 |
| 201 | 183 | $\sqrt{3}f_{\text{Sr}}$ | 22,30 | 46,67 | 34,91 |
| 113 | 180 | 0 | 22,68 | 0,00 | 0,00 |
| 202 | 174 | f_{Sr} | 23,44 | 26,40 | 10,58 |
| 105 | 174 | $-\sqrt{3}f_{\text{Sr}}$ | 23,43 | -45,73 | 31,76 |
| 006 | 164 | $12f_C - 2f_{\text{Sr}}$ | 24,87 | -21,88 | 1,13 |
| 203 | 162 | $-\sqrt{3}f_{\text{Sr}}$ | 25,23 | -44,30 | 27,46 |
| 114 | 162 | $-6f_C + 2f_{\text{Sr}}$ | 25,23 | 36,54 | 18,69 |
| 106 | 150 | f_{Sr} | 27,23 | 24,70 | 7,84 |
| 204 | 149 | $-f_{\text{Sr}}$ | 27,56 | -24,56 | 7,65 |
| 115 | 145 | 0 | 28,19 | 0,00 | 0,00 |
| 210 | 141 | $-f_{\text{Sr}}$ | 29,12 | -23,93 | 6,82 |
| 211 | 139 | $-\sqrt{3}f_{\text{Sr}}$ | 29,42 | -41,24 | 40,06 |
| 007 | 141 | 0 | 29,10 | 0,00 | 0,00 |
| 212 | 135 | f_{Sr} | 30,31 | 23,47 | 12,53 |
| 205 | 135 | $\sqrt{3}f_{\text{Sr}}$ | 30,30 | 40,65 | 18,81 |
| 116 | 130 | $-6f_C - 2f_{\text{Sr}}$ | 31,45 | -58,19 | 36,92 |
| 107 | 132 | $\sqrt{3}f_{\text{Sr}}$ | 31,16 | 40,09 | 17,71 |

Ce tableau est en bon accord avec l'ensemble des observations réalisées par DRX. La réflexion 101 est la plus intense, ce qui est compatible avec la littérature [108]. Parmi les réflexions 00*l*, la 004 est la plus intense, ce qui est cohérent avec le diffractogramme 00*l* (Figure 3-1) ainsi qu'avec la littérature [108]. Les intensités des réflexions *hk0* sont plus faibles que celles des 00*l*, ce qui est aussi constaté expérimentalement. Par ailleurs, les intensités des réflexions d'indice *l* impair le long de l'axe \vec{c} telles que 001, 003 ... sont nulles ce qui est conforme à la condition d'extinction pour les réflexions 00*l* de ce composé et en accord avec les analyses par cristal tournant et diffraction 00*l*.

La structure du composé binaire de premier stade SrC₆ est définitivement résolue. La séquence d'empilement A α A β A α ... a été vérifiée expérimentalement pour la première fois. Il est confirmé que la maille de SrC₆ est hexagonale, et cristallise dans le groupe d'espace *P6₃/mmc*, avec les paramètres de maille $a = b = 431,4$ pm et $c = 2I_C = 987,4$ pm.

1.3. Etude des propriétés chimiques de SrC₆

Le recours à l'analyse par faisceau d'ions comme technique d'étude de la composition et de l'homogénéité d'un CIG est une étape de caractérisation importante. La stabilité à l'air de ce composé constitue un autre aspect propre aux propriétés chimiques d'une telle phase.

1.3.1. Analyse par faisceau d'ions

Plusieurs échantillons du composé SrC₆ ont été étudiés par faisceau de protons et plusieurs spectres ont été enregistrés dans différentes régions. Un spectre expérimental considéré comme représentatif de l'ensemble des échantillons est représenté Figure 3-9.

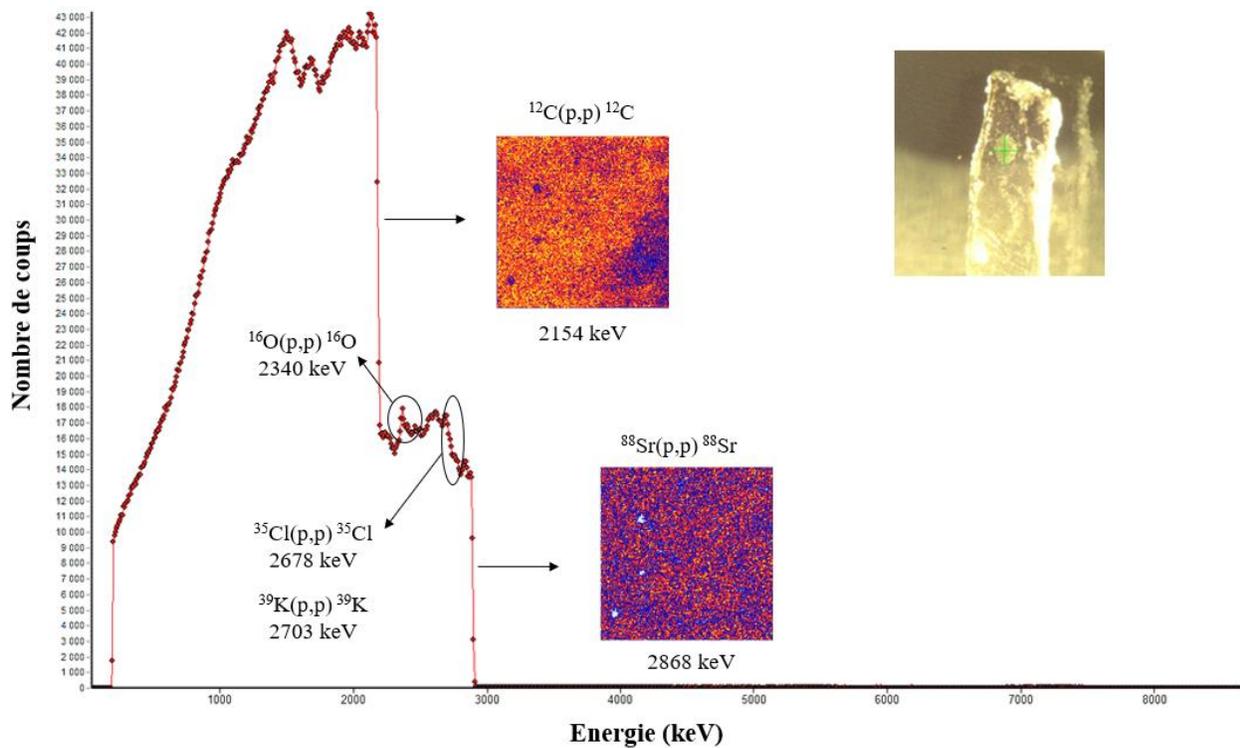


Figure 3-9. Spectre PES expérimental de l'échantillon SrC₆ obtenu sur une zone sélectionnée (pointée vert sur la photo) et cartes élémentaires associées aux différentes régions d'intérêt du spectre

L'observation des cartes de répartition élémentaire du carbone et du strontium révèlent que l'échantillon n'est pas parfaitement homogène. Ainsi, seule une région homogène (surface de 25%) de ces cartes est sélectionnée pour en extraire une modélisation caractéristique du composé SrC₆. La zone extraite ainsi que les spectres PES expérimental et simulé de cette sélection sont représentés Figure 3-10.

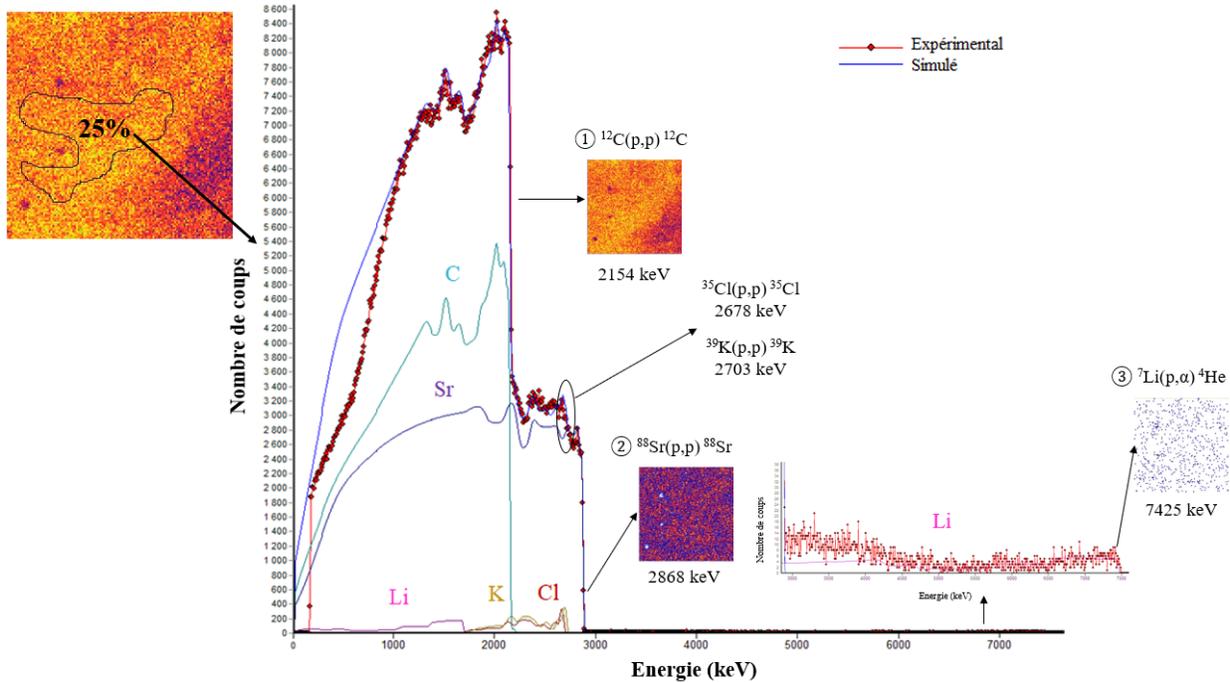


Figure 3-10. Spectres PES expérimental et simulé de l'échantillon SrC₆ obtenus sur une zone sélectionnée (25%) d'un échantillon

Le spectre simulé tracé en bleu est en bon accord avec le spectre expérimental tracé en rouge. La modélisation tient compte de la présence de plusieurs éléments (Li, C, K, Cl et Sr), tous présents dans le milieu réactionnel dans lequel est immergé le graphite. Hormis des traces de potassium et de chlore, ce spectre montre principalement deux marches intenses ① et ② représentant les éléments majoritaires de l'échantillon. La première correspond à la rétrodiffusion élastique du proton sur le carbone $^{12}\text{C}(\text{p},\text{p})^{12}\text{C}$ à 2154 keV et la deuxième indique la rétrodiffusion élastique du proton sur le strontium $^{88}\text{Sr}(\text{p},\text{p})^{88}\text{Sr}$ à 2868 keV. De plus, une troisième marche très peu intense ③ et à plus haute énergie (7425 keV) correspond à la réaction nucléaire du lithium avec les protons $^7\text{Li}(\text{p},\alpha)^4\text{He}$. La hauteur de cette marche indique la faible teneur en cet élément.

Un spectre simulé tel que celui de la Figure 3-10 est obtenu à partir d'un échantillon modèle constitué de « tranches » d'épaisseur et de composition variables. Un schéma représentatif de l'échantillon modélisé est représenté Figure 3-11. L'évolution des concentrations élémentaires dans la profondeur de l'échantillon est tracée Figure 3-12.

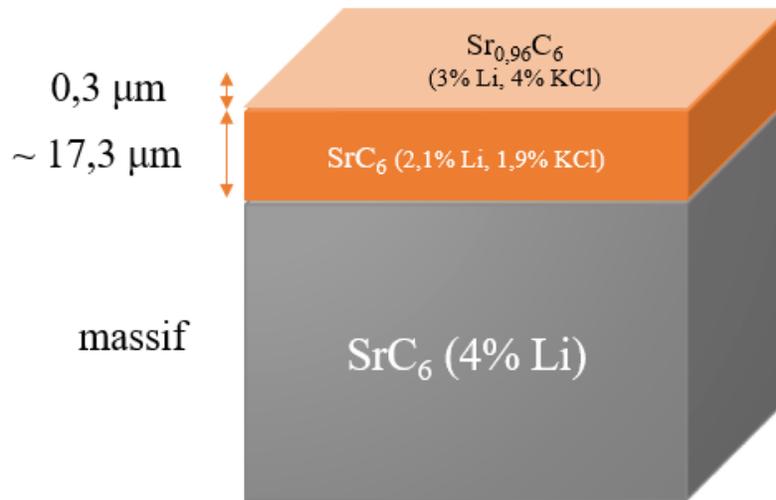


Figure 3-11. Représentation schématique des différentes couches utilisées pour modéliser l'échantillon SrC_6

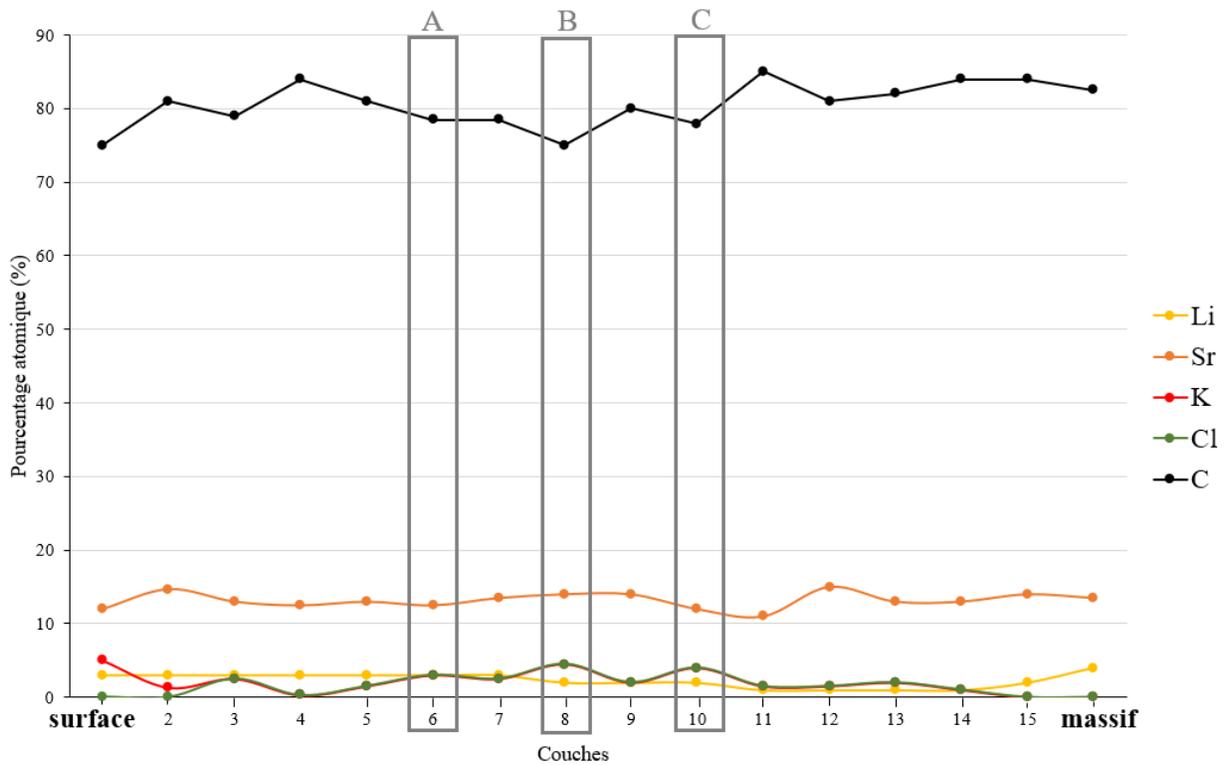


Figure 3-12. Evolution des concentrations élémentaires dans la profondeur de l'échantillon modélisé Figure 3-10

Le cœur de l'échantillon correspond bien à la formule SrC_6 . Les deux premières épaisseurs de l'échantillon correspondent à des couches superficielles. D'une épaisseur totale de 18 µm, elles montrent un léger excès de KCl et de lithium dûs à la persistance de quelques résidus

à la surface. La composition chimique de ces couches superficielles reste très proche de la formule attendue SrC_6 , ce qui indique que la contamination de surface reste minime. Dans le cœur de l'échantillon, une petite quantité de lithium est toujours présente. Celle-ci peut être expliquée par le mécanisme admis lors de l'intercalation d'un alcalino-terreux, qui est précédée en effet par l'insertion préalable du lithium [89]. Il apparaît donc ici que le lithium n'est pas complètement substitué par le strontium.

Il est à noter que l'efficacité de l'analyse par faisceau d'ions permet de caractériser les défauts chimiques, dans le cœur comme en surface de l'échantillon. Ainsi, trois zones repérées sur la Figure 3-12 sont sélectionnées pour comparer les différentes teneurs élémentaires des défauts de l'échantillon. La zone A témoigne d'un déficit de carbone en même temps qu'un excès de chlore et de potassium ; à cette profondeur se trouve donc une zone intercalée associée à du chlorure de potassium en inclusion. La deuxième zone B révèle un excès de chlore et de potassium assorti à une carence simultanée en strontium et en carbone. Ceci se traduit par la présence des irrégularités sur le spectre présenté, dans la région des basses énergies. Dans la troisième région étudiée C, le contenu en chlorure est stable, en revanche on constate un appauvrissement en carbone associé à une surconcentration en strontium. Cette observation confirme la probable présence d'inclusions métalliques de strontium, déjà mises en évidence par le diffractogramme 001 (Figure 3-1) et le cliché de cristal tournant (Figure 3-7).

1.3.2. Stabilité à l'air

Les analyses par faisceau de protons ont montré une dégradation des échantillons avec diffusion du lithium vers leur surface lors de leur exposition à l'air (observation fréquente lors de l'analyse des CIG par cette méthode). De ce fait, il est intéressant d'étudier plus en détail par diffraction des rayons X *in situ* le comportement d'un composé SrC_6 exposé à l'air. L'ensemble des diffractogrammes enregistrés en fonction du temps est représenté Figure 3-13, et une sélection de certains d'entre eux est tracée Figure 3-14.

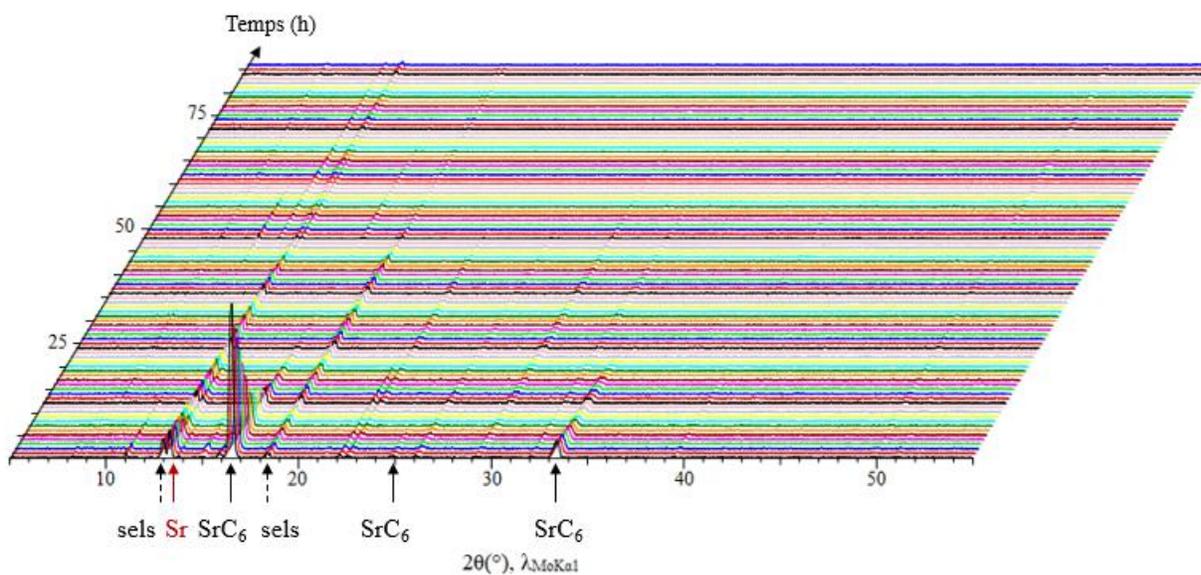


Figure 3-13. Ensemble des diffractogrammes 00l du composé SrC_6 exposé à l'air enregistrés durant 87 heures

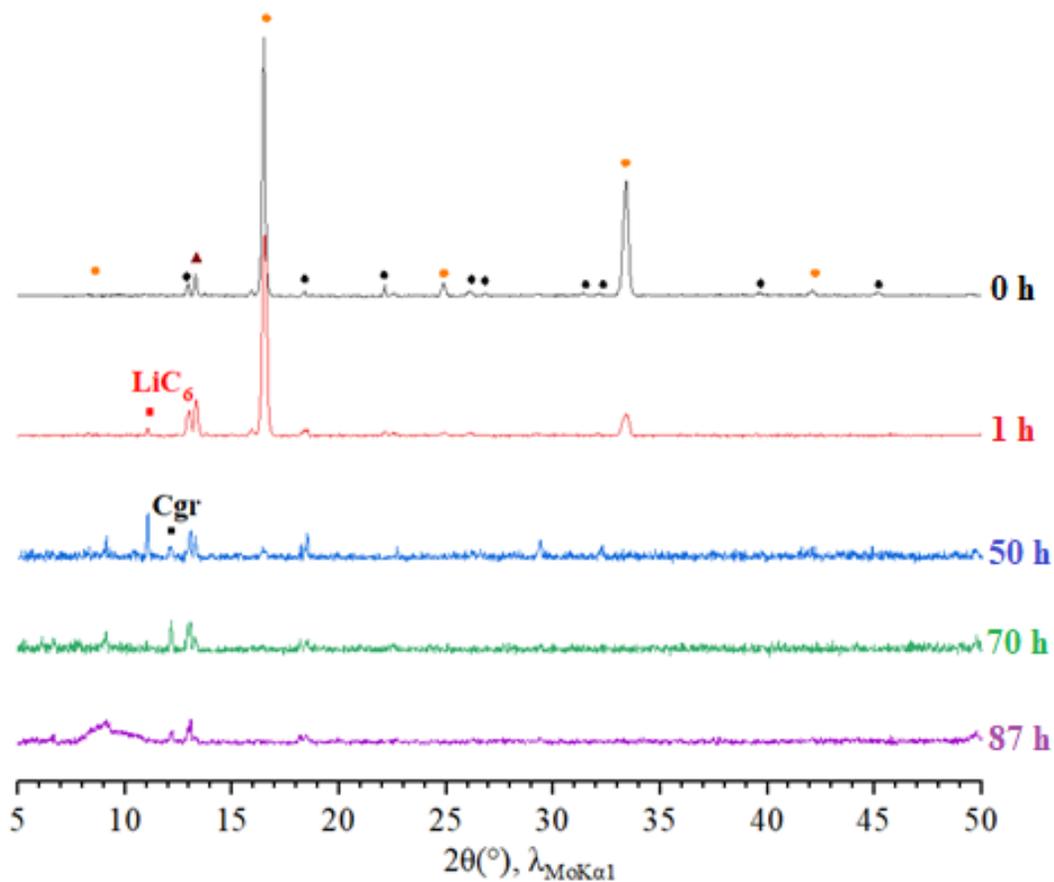


Figure 3-14. Diffractogrammes 00l du composé SrC_6 (●) à des temps différents d'exposition à l'air avec ▲ Sr (ICDD : 04-016-4921) ; ■ C graphite (ICDD: 04-007-2081) et (●) LiCl ou KCl (ICDD_{LiCl}: 04-016-2980 – ICDD_{KCl}: 04-007-3113)

L'observation de ces diffractogrammes enregistrés en fonction du temps souligne la diminution progressive des intensités des réflexions $00l$ du composé SrC_6 . Après une heure d'exposition, un pic correspondant à LiC_6 apparaît et témoigne du début de la dégradation de l'échantillon. Ceci est bien compatible avec l'analyse par faisceau d'ions du composé SrC_6 dans lequel des traces de lithium sont détectées. Au bout d'une cinquantaine d'heures, la quantité de LiC_6 diminue à son tour et les pics caractéristiques du graphite apparaissent. La disparition complète de SrC_6 est mise en évidence après 70 heures et c'est après 87 heures que le pic de LiC_6 disparaît à son tour. Il ne reste alors plus que les réflexions du graphite. L'absence des pics de tout oxyde ou carbure est également à noter.

2. Composé binaire BaC_6

La synthèse d'un échantillon massif du composé BaC_6 a été reportée pour la première fois par Emery *et al.* [54] en utilisant la méthode solide-liquide. Toutefois, aucune analyse structurale avancée n'a été réalisée sur l'échantillon obtenu. C'est pourquoi ce travail s'est également intéressé à la synthèse par la méthode sels fondus d'un échantillon massif et inséré à cœur du composé BaC_6 pour en réaliser l'étude des propriétés structurales, chimiques et physiques.

2.1. Conditions de synthèse

Une quantité de 2% at. de baryum est introduite dans un mélange LiCl-KCl à la composition eutectique, soit 0,196 g pour 4 g de sels fondus préalablement à 450°C . Le mélange est ensuite agité 15 à 20 minutes avant d'y immerger la plaquette de pyrographite. L'ensemble est ensuite extrait de la boîte pour être chauffé à 450°C pendant une durée qui varie entre 2 et 12 jours.

Comme dans le cas du strontium, une bonne dissolution du baryum dans le milieu sels fondus ainsi que la mise en œuvre d'un mouvement pendulaire appliqué au four de synthèse contribuent à l'amélioration de la qualité cristalline du composé BaC_6 obtenu. De nombreuses conditions expérimentales ont été testées (Annexe 4), et il apparaît que la durée optimale de réaction est de 12 jours, associée à une oscillation fréquente du four de synthèse.

2.2. Etude structurale

2.2.1. Etude de l'empilement le long de l'axe \vec{c}

2.2.1.1. Arrangement structural le long de l'axe \vec{c}

Après réaction, l'échantillon extrait du milieu réactionnel présente une très nette dilatation ainsi qu'une couleur argentée, deux témoins du fait qu'un phénomène d'intercalation a bien eu lieu. Le diagramme des réflexions $00l$ du composé obtenu, représenté Figure 3-15, montre des pics fins, intenses et bien individualisés.

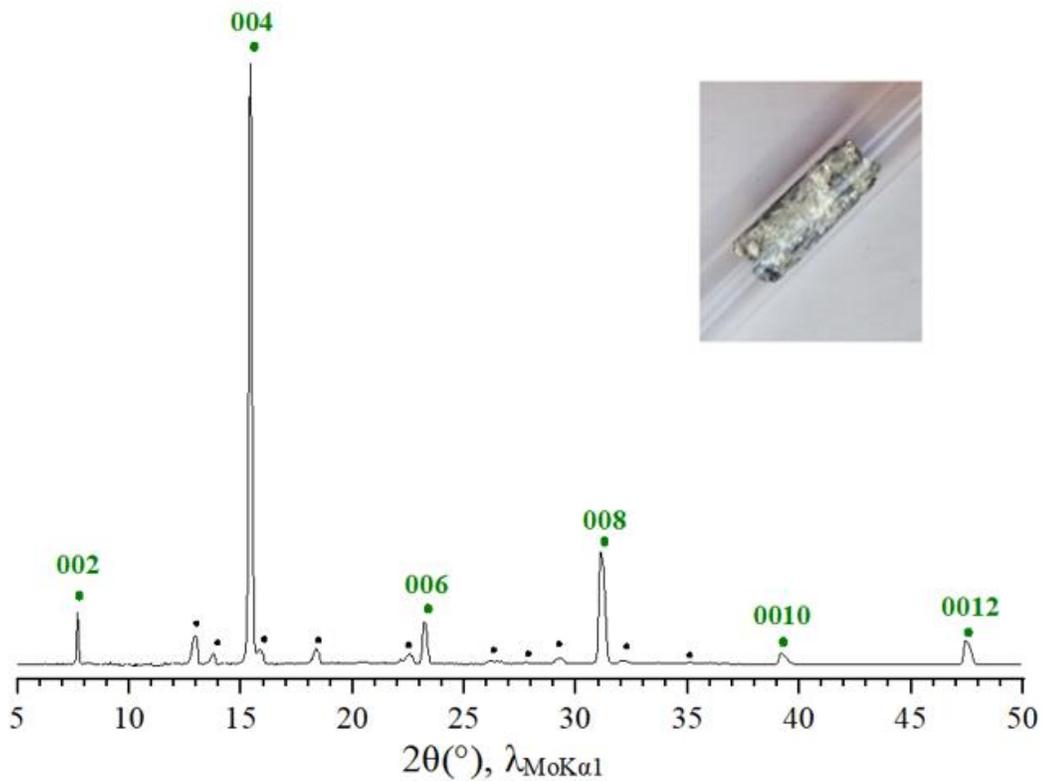


Figure 3-15. Diffractogramme $00l$ du composé binaire BaC_6 (●) avec (●) LiCl ou KCl (ICDD_{LiCl}: 04-016-2980 – ICDD_{KCl}: 04-007-3113) et photographie de l'échantillon étudié

L'indexation de ce diffractogramme confirme bien la synthèse du composé binaire BaC_6 de premier stade présentant une distance interplanaire de $529 \pm 0,2$ pm, légèrement différente de celle mentionnée dans la littérature [109], à savoir 525 pm. Cette variation peut probablement s'expliquer par la nature différente des voies de synthèse.

Par ailleurs, ce diffractogramme témoigne de l'absence de graphite vierge, de baryum métallique, de carbure ou de tout autre composé d'intercalation ; seule persiste une petite quantité de chlorures résiduels, probablement présent en surface de l'échantillon. Ce résultat indique qu'il s'agit bien d'un composé BaC₆ pur et massif.

L'étude quantitative du diffractogramme 00*l* du composé BaC₆ montre une excellente concordance entre les profils électroniques expérimental et calculé. Les facteurs de structure obtenus à partir des données expérimentales et de la modélisation sont rassemblés dans le Tableau 3-4 et les profils correspondants sont tracés Figure 3-16.

Tableau 3-4. Facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions 00*l* utilisés pour le calcul des profils de densité électronique du composé BaC₆

| 00<i>l</i> | 2θ (°, λ_{MoKa1}) | d (pm) | I_c (pm) | F_{00<i>l</i>} exp. | F_{00<i>l</i>} calc. |
|-------------------|----------------------------------|---------------|---------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| 002 | 7,68 | 529,3 | 529,3 | 20,1 | 29,7 |
| 004 | 15,40 | 265,5 | 531 | 100,0 | 100,0 |
| 006 | 23,20 | 176,3 | 528,9 | 35,2 | 35,0 |
| 008 | 31,3 | 132,2 | 528,8 | 72,7 | 69,8 |
| 0010 | 39,18 | 105,7 | 528,5 | 30,5 | 30,5 |
| 0012 | 47,45 | 88,1 | 528,6 | 54,8 | 55,8 |

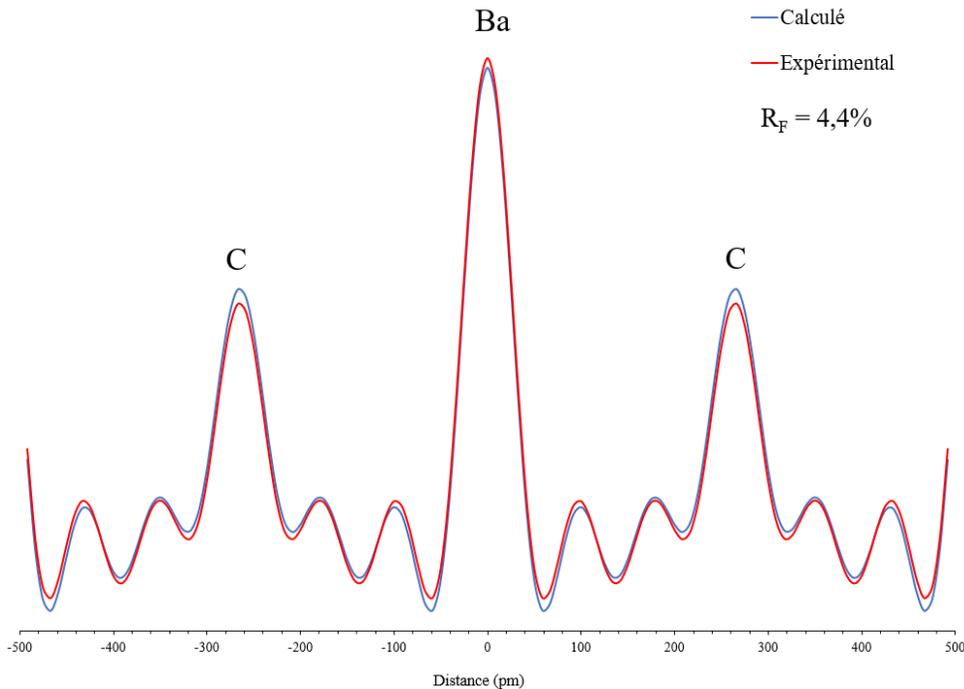


Figure 3-16. Profils de densité électronique le long de l'axe \vec{c} du composé BaC₆

Ces résultats expérimentaux s'accordent parfaitement avec un modèle unidimensionnel constitué d'une couche monoatomique centrale de baryum placée entre deux feuillets de graphène. Les facteurs de structure calculés et expérimentaux sont quasi-similaires, excepté pour la première réflexion. Ceci s'explique par le phénomène d'absorption X par l'échantillon (en raison de son épaisseur et de la présence de baryum, élément très lourd) et par l'utilisation d'un capillaire en pyrex qui réduisent l'intensité mesurée de cette première réflexion. Le facteur résiduel calculé à partir de ces données vaut 4,4% après correction d'agitation thermique $B = 1,2 \text{ \AA}^2$, d'où une incertitude moyenne $\langle Z \rangle$ sur la position des plans atomiques le long de l'axe \vec{c} évaluée à 0,123 Å. Ce résultat confirme d'une part la cohérence entre les données expérimentales et le modèle proposé, et d'autre part l'obtention d'un échantillon massif de BaC₆ inséré à cœur.

2.2.1.2. Taille des cristallites et contraintes par approche de Williamson et Hall

Le composé BaC₆ est également étudié par la méthode de Williamson et Hall. La largeur à mi-hauteur expérimentale $\text{FWHM}_{\text{instr}}$ est toujours déterminée à partir de la fonction de Caglioti (Figure 3-3) pour chaque valeur de θ . Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le Tableau 3-5 et le tracé de Williamson et Hall pour la famille de réflexions 00*l* du composé BaC₆ est représenté Figure 3-17.

Tableau 3-5. Largeurs à mi-hauteur et élargissements intégraux des pics 00*l* du composé BaC₆ calculés selon l'approche de Williamson et Hall

| 00 <i>l</i> | 2θ (°) | θ (rd) | FWHM _{instr} (rd) | FWHM _{mes} (rd) | FWHM _{00<i>l</i>} (rd) | β _{00<i>l</i>} (rd) | 4sinθ | βcosθ |
|-------------|-----------|-----------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------|---------|
| 004 | 15,40 | 0,134 | 0,00157 | 0,00362 | 0,00205 | 0,00221 | 0,536 | 0,00219 |
| 006 | 23,20 | 0,202 | 0,00168 | 0,00486 | 0,00318 | 0,00342 | 0,804 | 0,00335 |
| 008 | 31,14 | 0,272 | 0,00183 | 0,00595 | 0,00412 | 0,00443 | 1,074 | 0,00427 |
| 0010 | 39,25 | 0,343 | 0,00200 | 0,00656 | 0,00456 | 0,00491 | 1,343 | 0,00462 |
| 0012 | 47,53 | 0,415 | 0,00220 | 0,00666 | 0,00447 | 0,00481 | 1,612 | 0,00440 |

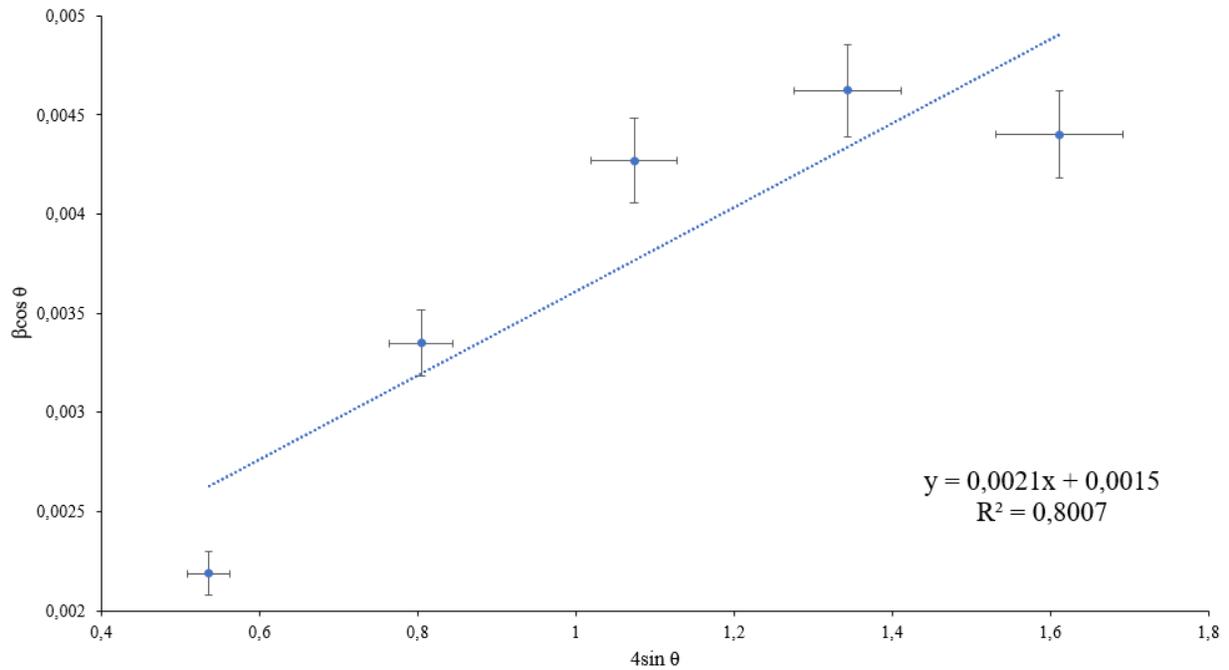


Figure 3-17. Tracé de Williamson et Hall pour le composé BaC₆

L'équation correspondante permet de déterminer le pourcentage de micro-distorsions qui s'élève à $2,1 \times 10^{-3} \%$, ainsi que la longueur de cohérence des cristallites dans la direction \vec{c} , soit 472 Å. Les micro-distorsions présentes dans le cas de BaC₆ sont du même ordre de grandeur mais toutefois légèrement plus importantes que celles observées dans le cas de SrC₆ ($1,4 \times 10^{-3} \%$). Concernant la taille des cristallites, les valeurs calculées pour SrC₆ et BaC₆ par une approche de Scherrer sont voisines et valent 124 et 130 Å respectivement. Ces mêmes longueurs de cohérence, calculées par l'approche de Williamson et Hall, sont en revanche largement différentes (322 Å pour SrC₆ et 472 Å pour BaC₆), ce qui témoigne de la sensibilité de l'approche de Williamson et Hall. Cette différence entre les valeurs de taille des cristallites des deux composés pourrait être liée à la différence des rayons des ions insérés (1,35 Å pour les ions Ba²⁺ contre 1,18 Å pour les ions Sr²⁺) induisant une augmentation de la distance interplanaire et donc également de la taille des cristallites selon l'axe \vec{c} .

2.2.2. Maille plane du composé BaC_6

Par rotation de l'échantillon de 90° sur la tête goniométrique, le diagramme des réflexions $hk0$ peut ensuite être enregistré (Figure 3-18).

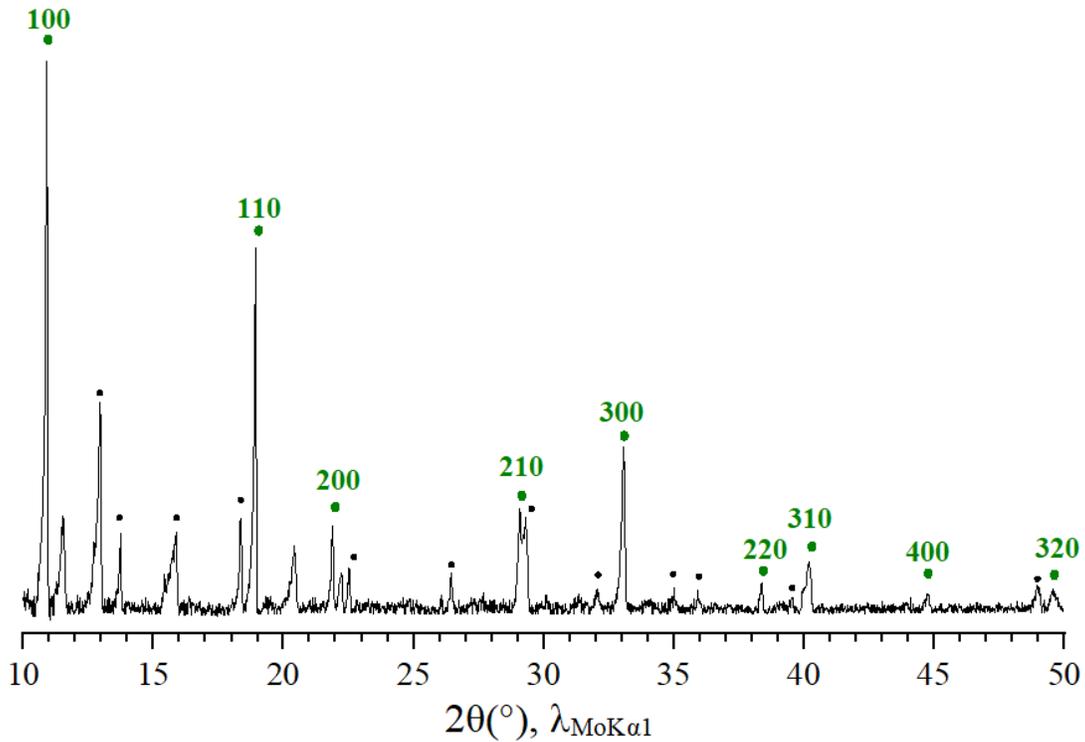


Figure 3-18. Diffractogramme $hk0$ du composé binaire BaC_6 (●) avec (●) LiCl ou KCl (ICDD $_{\text{LiCl}}$: 04-016-2980 – ICDD $_{\text{KCl}}$: 04-007-3113)

En plus des réflexions $hk0$ attribuées au composé BaC_6 , des pics dus à la présence de sels sont également visibles, tout comme sur le diffractogramme $00l$.

Le diffractogramme $hk0$ révèle des pics fins et bien définis qui s'indexent selon une maille plane hexale d'expression $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, comme attendu pour un composé MC_6 . La valeur moyenne du paramètre de maille a , calculée à partir du diagramme $hk0$ s'élève à 430,6 pm, écart de 0,9% par rapport à la valeur théorique de 426,7 pm obtenue à partir de la relation de commensurabilité. La projection des mailles planes des deux sous-réseaux est représentée Figure 3-19.

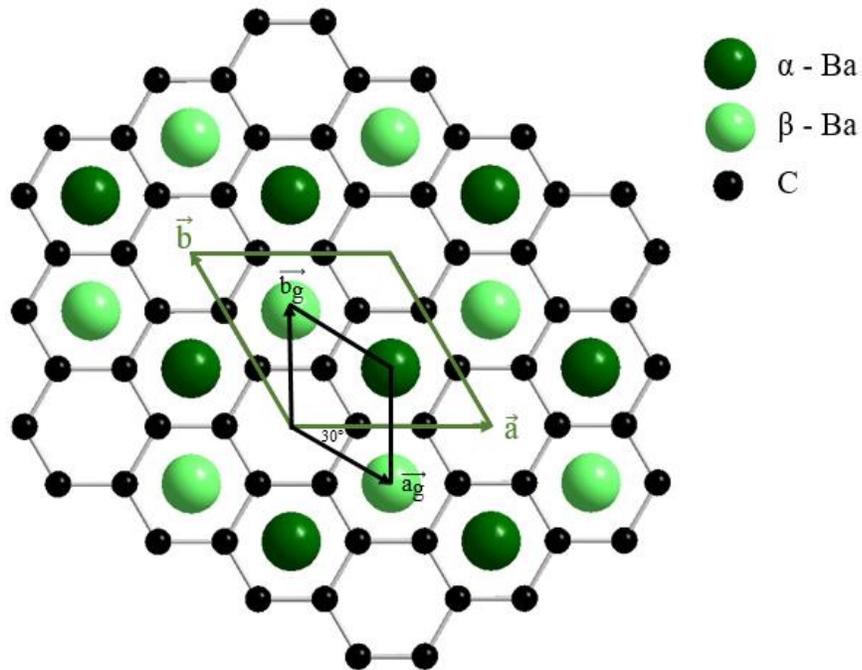


Figure 3-19. Mailles planes 2D du graphite (\leftarrow) et du composé BaC₆ (\rightarrow) tournées de 30° l'une par rapport à l'autre

2.2.3. Structure tridimensionnelle du composé BaC₆

A partir d'un fragment micrométrique de l'échantillon, le cliché de cristal tournant de BaC₆ représenté Figure 3-20 a pu être enregistré et révèle les différentes strates *hkl*.

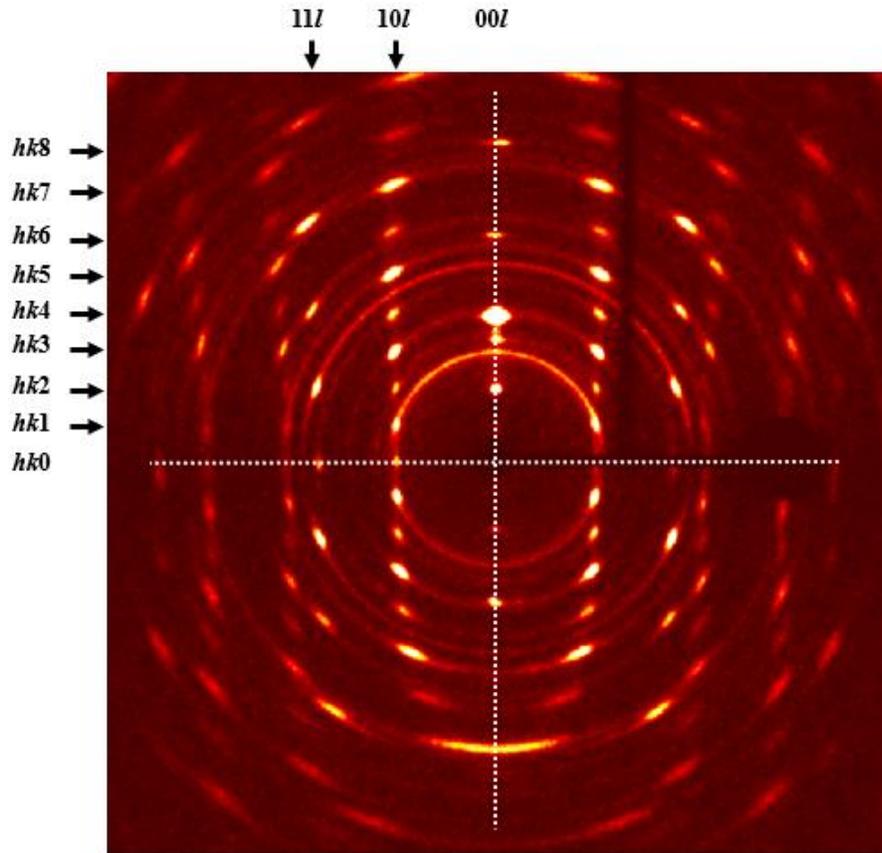


Figure 3-20. Cliché de cristal tournant du composé BaC_6 ($\lambda_{\text{MoK}\alpha 1} = 70,926 \text{ pm}$)

Les positions et intensités des réflexions $00l$ et $hk0$ sont cohérentes avec les diffractogrammes correspondants (Figure 3-15 et Figure 3-18). De plus, les réflexions hkl ($l = 1, 3, 5\dots$) sont bien visibles sur ce cliché alors que les réflexions $00l$ correspondantes sont éteintes. Ceci conduit à confirmer la séquence d'empilement $A\alpha A\beta A\alpha\dots$ caractéristique de la plupart des composés MC_6 , qui est en accord avec la condition de diffraction $l = 2n$ ($n = 1, 2, 3\dots$) pour les réflexions $00l$. Cette séquence d'empilement permet de donner la valeur du paramètre c qui est de $2l_c$ soit $1058,4 \text{ pm}$.

Les positions atomiques de Wyckoff de la maille hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$, représentée Figure 3-21, sont notées ci-dessous :

| | | | |
|---------|-----------|-----|---|
| Carbone | 12 atomes | 12i | $(\frac{1}{3}, 0, 0)$ |
| Baryum | 2 atomes | 2c | $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$ |

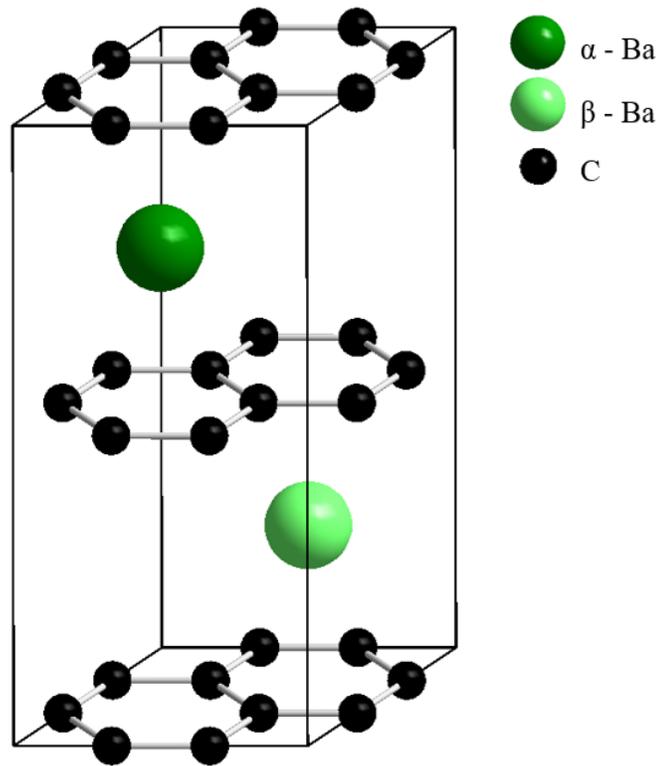


Figure 3-21. Maille hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ du composé BaC_6 de paramètres $a = b = 430,6$ pm et $c = 1058,4$ pm

Les facteurs de structure de l'ensemble des réflexions $00l$ ainsi que les intensités correspondantes sont alors calculés et rassemblés dans le Tableau 3-6.

Tableau 3-6. Facteurs de structure et intensités calculés des réflexions hkl du composé BaC_6

| hkl | d_{hkl} (pm) | Facteurs de structures | 2θ (°) | F_{hkl} | I_{calc} |
|-------|----------------|------------------------|---------------|-----------|------------|
| 001 | 1058 | 0 | 3,84 | 0,00 | 0,00 |
| 002 | 529 | $12f_C - 2f_{Ba}$ | 7,69 | -40,67 | 5,96 |
| 100 | 373 | $-f_{Ba}$ | 10,91 | -48,87 | 18,08 |
| 101 | 352 | $-\sqrt{3}f_{Ba}$ | 11,57 | -83,74 | 100,00 |
| 003 | 353 | 0 | 11,54 | 0,00 | 0,00 |
| 102 | 305 | f_{Ba} | 13,36 | 46,93 | 27,09 |
| 103 | 256 | $\sqrt{3}f_{Ba}$ | 15,91 | 77,78 | 62,09 |
| 004 | 265 | $12f_C + 2f_{Ba}$ | 15,41 | 135,17 | 32,31 |
| 110 | 215 | $-6f_C + 2f_{Ba}$ | 18,96 | 66,19 | 18,69 |
| 111 | 211 | 0 | 19,35 | 0,00 | 0,00 |
| 104 | 216 | $-f_{Ba}$ | 18,92 | -42,57 | 15,50 |
| 112 | 199 | $-6f_C - 2f_{Ba}$ | 20,49 | -100,46 | 79,27 |
| 005 | 212 | 0 | 19,29 | 0,00 | 0,00 |
| 200 | 186 | $-f_{Ba}$ | 21,93 | -40,37 | 5,95 |
| 201 | 184 | $\sqrt{3}f_{Ba}$ | 22,27 | 69,51 | 34,68 |
| 113 | 184 | 0 | 22,25 | 0,00 | 0,00 |
| 202 | 176 | f_{Ba} | 23,27 | 39,45 | 10,65 |
| 105 | 184 | $-\sqrt{3}f_{Ba}$ | 22,22 | -69,57 | 34,83 |
| 006 | 176 | $12f_C - 2f_{Ba}$ | 23,20 | -47,45 | 2,58 |
| 203 | 165 | $-\sqrt{3}f_{Ba}$ | 24,85 | -66,52 | 28,17 |
| 114 | 167 | $-6f_C + 2f_{Ba}$ | 24,52 | 62,24 | 25,02 |
| 106 | 159 | f_{Ba} | 25,71 | 37,86 | 8,79 |
| 204 | 152 | $-f_{Ba}$ | 26,91 | -37,12 | 8,03 |
| 115 | 151 | 0 | 27,18 | 0,00 | 0,00 |
| 210 | 141 | $-f_{Ba}$ | 29,15 | -35,83 | 6,83 |
| 211 | 140 | $-\sqrt{3}f_{Ba}$ | 29,41 | -61,81 | 40,25 |
| 007 | 151 | 0 | 27,14 | 0,00 | 0,00 |
| 212 | 136 | f_{Ba} | 30,19 | 35,26 | 12,71 |
| 205 | 140 | $\sqrt{3}f_{Ba}$ | 29,37 | 61,85 | 20,18 |
| 116 | 136 | $-6f_C - 2f_{Ba}$ | 30,13 | -83,10 | 35,38 |
| 107 | 140 | $\sqrt{3}f_{Ba}$ | 29,33 | 61,88 | 20,24 |

Les intensités des différentes réflexions hkl sont compatibles avec les données de la littérature [109] et en bon accord avec les informations issues des caractérisations par diffraction des rayons X (DRX $00l$, $hk0$, cristal tournant).

En conclusion, BaC₆ cristallise dans une structure hexagonale de groupe d'espace *P6₃/mmc* et de paramètres de maille $a = b = 430,6$ pm et $c = 1058,4$ pm. La structure du composé binaire de premier stade BaC₆ a donc pu être entièrement résolue, pour la première fois, et cela grâce à la préparation d'un échantillon massif inséré à cœur.

2.3. Etude des propriétés chimiques de BaC₆

2.3.1. Analyse par faisceau d'ions

Plusieurs échantillons du composé BaC₆ ont été analysés par microsonde nucléaire et un certain nombre de spectres ont été enregistrés dans différentes régions. Un spectre expérimental global est présenté Figure 3-22, et est considéré comme parfaitement représentatif de l'ensemble des mesures qui ont été effectuées.

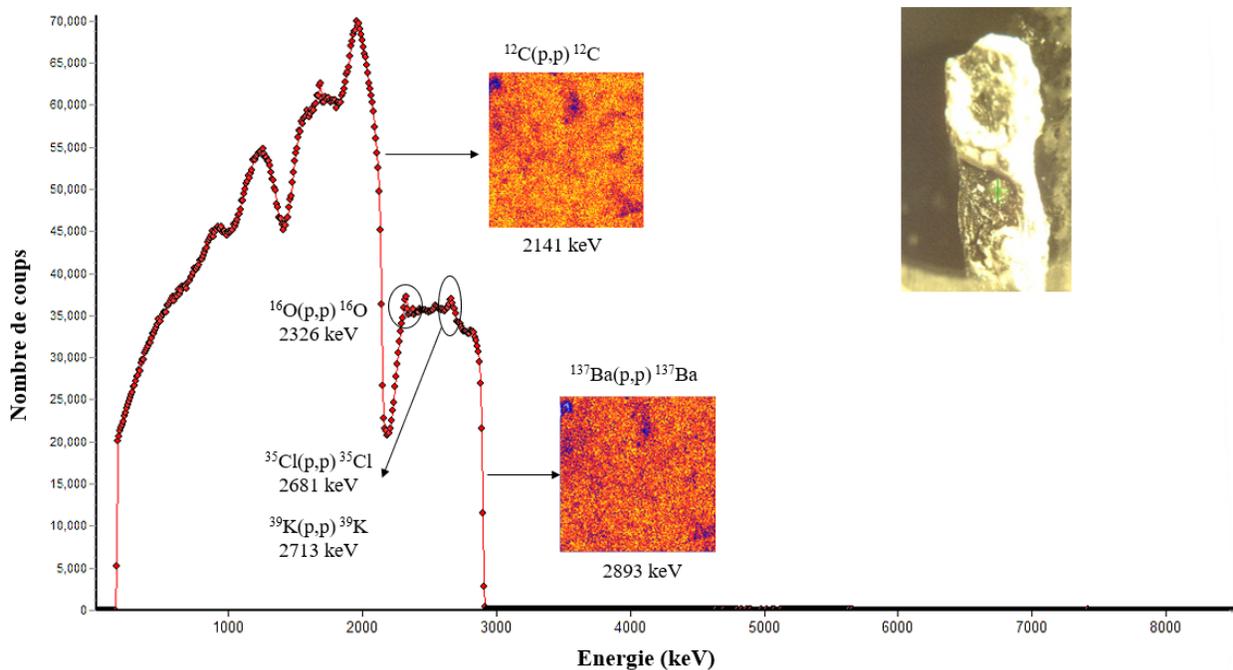


Figure 3-22. Spectre PES expérimental de l'échantillon BaC₆ obtenu sur une zone sélectionnée (pointée vert sur la photo) et cartes élémentaires associées aux différentes régions d'intérêt du spectre

Les cartes de répartition élémentaire pour le carbone et le baryum montrent quelques petites hétérogénéités. Toutefois, la sélection d'une région homogène sur ces cartes (environ 50% de la surface) dans le but de réaliser une modélisation fiable du composé BaC₆ révèle que

les spectres correspondant à ces différentes régions de l'échantillon possèdent des allures très proches du spectre global. En effet, la Figure 3-23 sur laquelle le spectre expérimental global et celui correspondant à une région sélectionnée sont normalisés et superposés montre une bonne adéquation entre ces données.

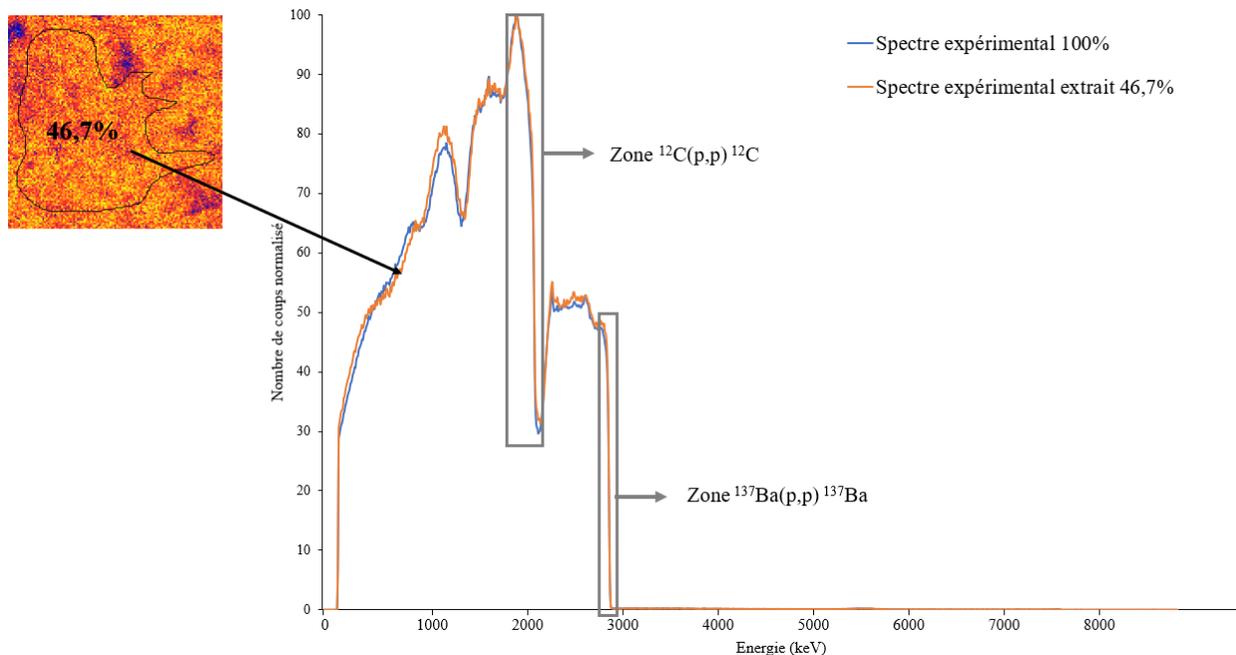


Figure 3-23. Spectres PES expérimentaux global et représentatif d'une zone sélectionnée (46,7%) d'un échantillon BaC_6

Pour cette raison, il est finalement choisi d'analyser le spectre expérimental total afin d'augmenter la qualité statistique des données exploitées. Les spectres PES expérimental et simulé sont alors représentés sur la Figure 3-24.

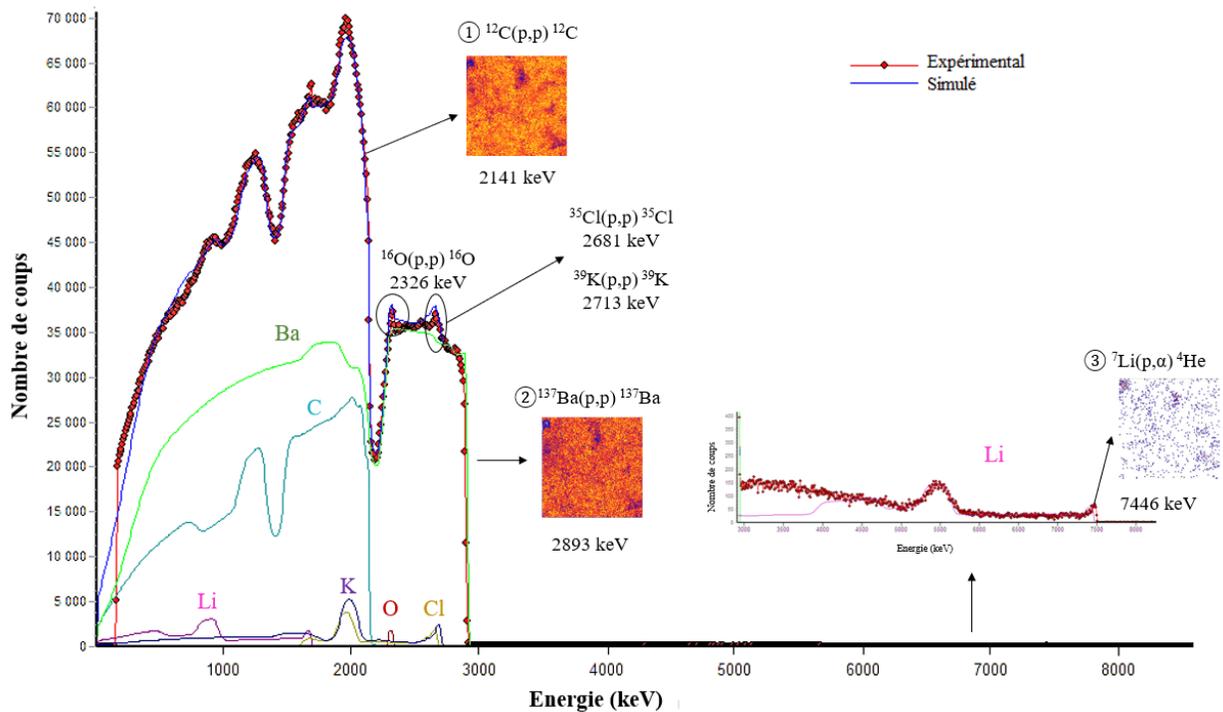


Figure 3-24. Spectres PES expérimental et simulé de l'échantillon BaC₆ obtenus sur une zone sélectionnée et cartes élémentaires associées aux différentes régions d'intérêt du spectre

L'adéquation entre les spectres expérimental et modélisé témoigne de la bonne prise en compte de la contribution individuelle élémentaire pour l'ensemble des éléments. La présence de l'oxygène à 2326 keV s'explique elle par l'exposition de l'échantillon à l'air lors de son transfert vers la chambre d'analyse, ce qui provoque une légère oxydation de la surface.

Deux éléments sont majoritaires, le carbone et le baryum. La présence de ceux-ci se traduit par les deux marches ① et ② à 2141 et 2893 keV, qui correspondent respectivement à la rétrodiffusion élastique du proton sur les atomes de carbone $^{12}\text{C}(\text{p}, \text{p})^{12}\text{C}$ et de baryum $^{137}\text{Ba}(\text{p}, \text{p})^{137}\text{Ba}$. La teneur en lithium est déterminée à partir des réactions nucléaires à haute énergie ($^7\text{Li}(\text{p}, \alpha)^4\text{He}$; 7446 keV). La marche ③ correspondante indique une faible teneur globale en lithium, hormis une surconcentration présente à une profondeur donnée (pic aux alentours de 5500 keV). La carte élémentaire relative au lithium indique une teneur plus importante de cet élément là où celle en baryum est plus faible. Dans le cas de celles du carbone et du baryum, de faibles hétérogénéités apparaissent et sont plutôt dues à des excès en lithium, potassium et chlore dans les couches en subsurface, ce qui est en accord avec les informations issues de la DRX.

Un spectre simulé tel que celui de la Figure 3-24 est calculé à partir d'un échantillon modèle constitué de « tranches » d'épaisseur et de composition variables. Un schéma représentatif de l'échantillon modélisé est représenté Figure 3-25. L'évolution des concentrations élémentaires dans la profondeur de l'échantillon est tracée Figure 3-26.

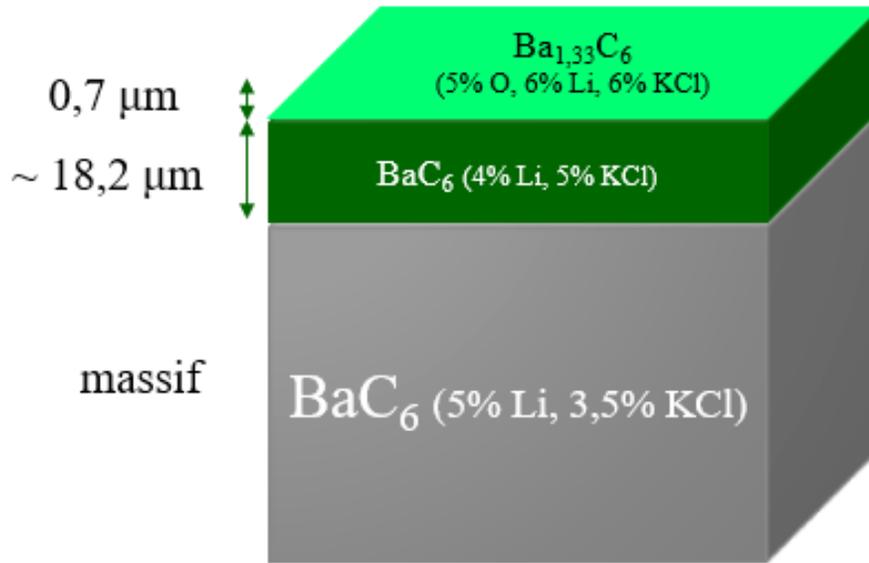


Figure 3-25. Représentation schématique des différentes couches utilisées pour modéliser l'échantillon BaC₆

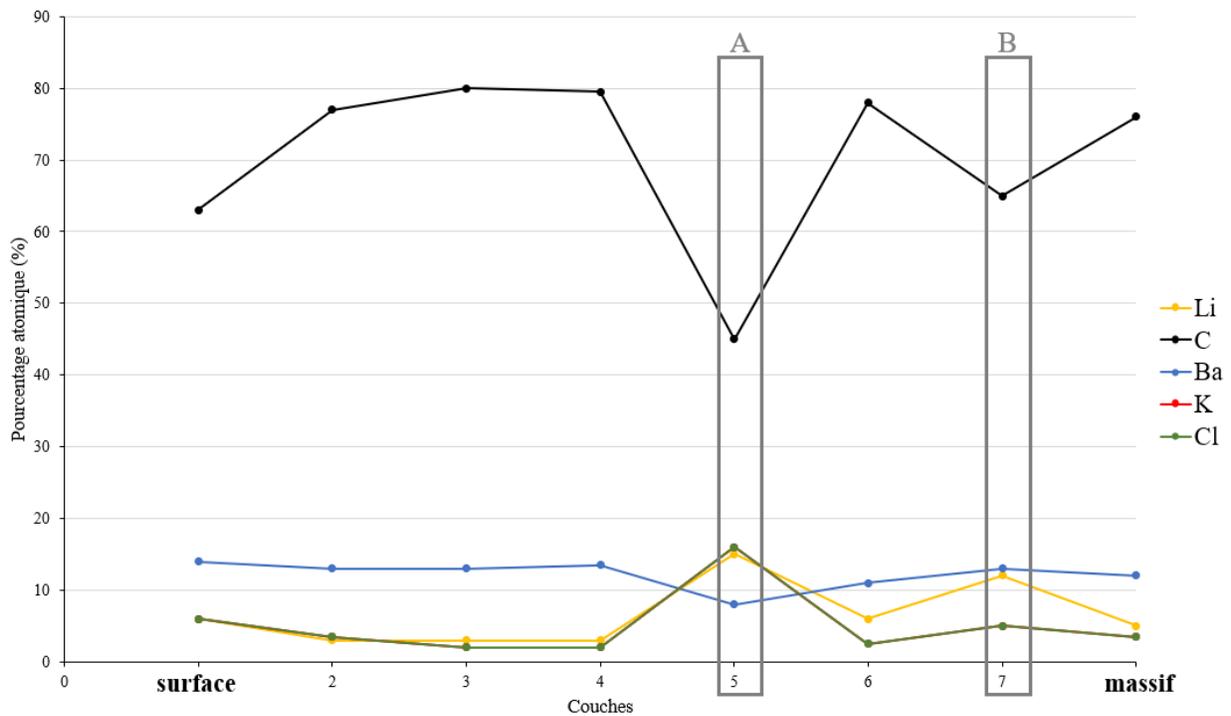


Figure 3-26. Evolution des concentrations élémentaires dans la profondeur de l'échantillon modélisé Figure 3-24

Les deux premières tranches du schéma (Figure 3-25) correspondent à des couches superficielles de l'échantillon dont la composition est affectée par son exposition à l'air lors du transfert vers la chambre d'analyse, d'où la présence d'une faible teneur en oxygène sur une épaisseur de 0,7 μm . La présence de faibles quantités de lithium et de chlorure de potassium dans la totalité de l'échantillon est systématiquement observée ; la stœchiométrie BaC_6 est également vérifiée dans tout l'échantillon.

L'analyse fine de la distribution élémentaire de cet échantillon (Figure 3-26) révèle deux zones de défauts dans les couches de surface. La première zone A montre un excès évident de potassium, lithium et chlore associé à une diminution parallèle des quantités de baryum et de carbone, témoignant d'une médiocre intercalation dans cette zone et de la présence de chlorures. La zone B révèle une prévalence accrue de tous les éléments sauf du carbone. Les abondances en baryum et lithium indiquent en fait la présence d'inclusions métalliques.

Contrairement à ce qui est observé pour le composé SrC_6 , une présence continue de KCl est détectée dans le cœur de l'échantillon de BaC_6 (couche 8 correspondant à l'échantillon massif). Le lithium est également présent à cœur en raison du mécanisme d'intercalation en milieu sels fondus.

La formule chimique générale déduite de cette analyse est bien en accord avec celle d'un composé binaire de formule BaC_6 . L'échantillon est intercalé à cœur, même si de minimes filons de lithium et de faibles quantités de KCl y ont été détectés.

2.3.2. Stabilité à l'air

La sensibilité à l'air du composé BaC_6 a été étudiée à l'aide des mêmes mesures *in situ* que pour le composé SrC_6 . L'ensemble des diffractogrammes enregistrés en fonction du temps est représenté Figure 3-27 et une sélection d'entre eux est tracée Figure 3-28.

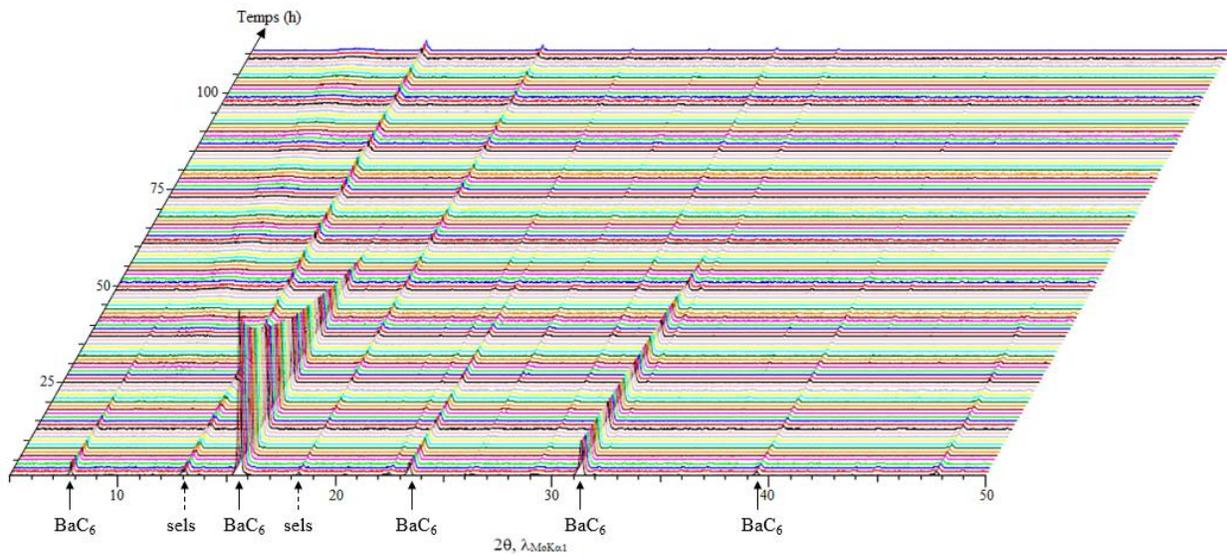


Figure 3-27. Ensemble des diffractogrammes 00l du composé BaC_6 exposé à l'air enregistrés durant 118 heures

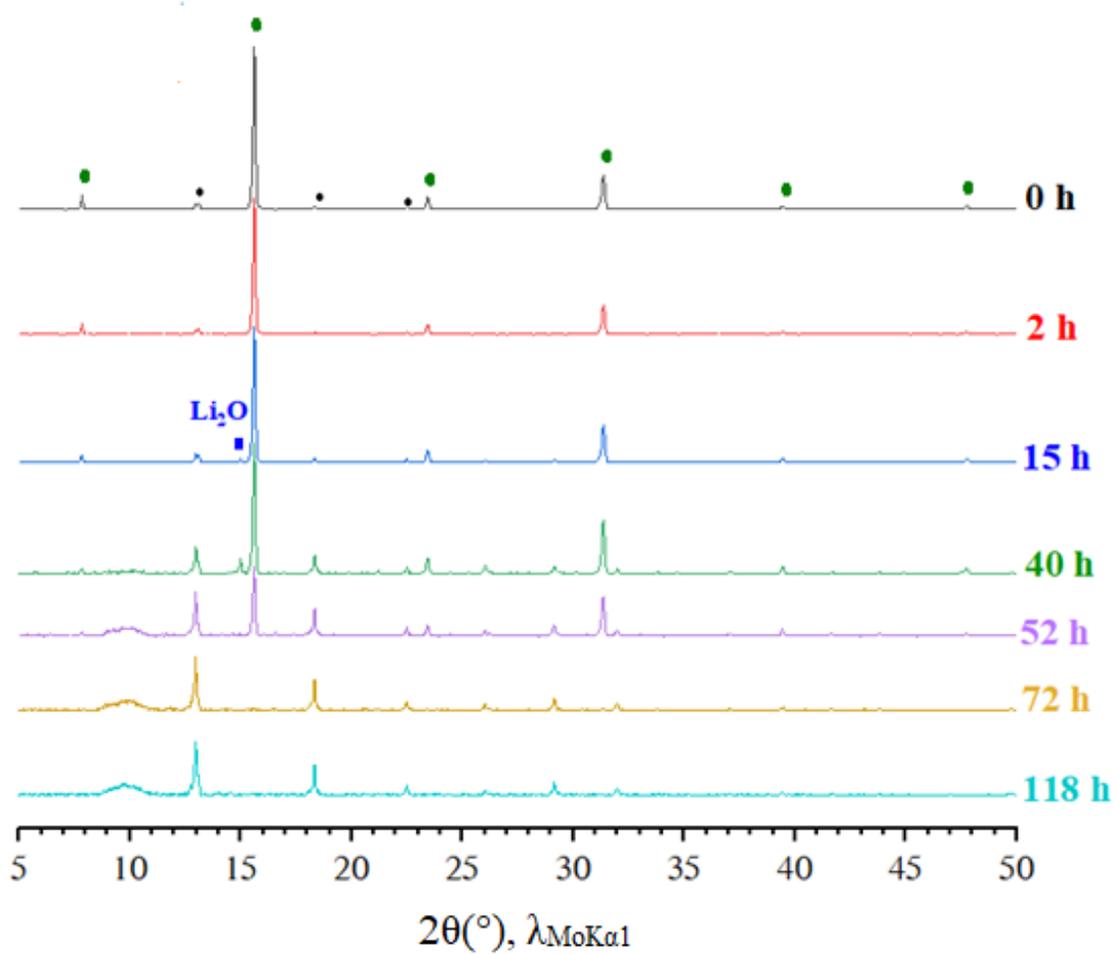


Figure 3-28. Diffractogrammes 00l du composé BaC_6 (●) à des temps différents d'exposition à l'air
 ■ Li_2O (ICDD : 04-016-3060) et (●) $LiCl$ ou KCl (ICDD $_{LiCl}$: 04-016-2980 – ICDD $_{KCl}$: 04-007-3113)

Ces diffractogrammes soulignent la décroissance continue des intensités des réflexions 00/ du composé BaC₆ en fonction du temps. De plus, après deux heures d'exposition à l'air, un pic de très faible intensité correspondant à l'oxyde de lithium apparaît pour devenir bien visible à partir de la quinzième heure. Au bout d'une cinquantaine d'heures, Li₂O finit par se dégrader, tandis que se poursuit la diminution progressive des intensités relatives des pics associés à BaC₆. Ces derniers continuent de décroître jusqu'à la dégradation complète du composé BaC₆ au bout de 72 heures, durée équivalente à celle constatée pour SrC₆. Après 118 heures d'exposition, seuls les chlorures continuent à diffracter. Il est à noter que, tout au long du processus de désintercalation, aucune réflexion due à la régénération du graphite n'est détectée.

Plusieurs différences sont relevées concernant le comportement sous air des composés SrC₆ et BaC₆, même si ceux-ci se dégradent complètement après une durée d'exposition similaire. Pour BaC₆, c'est l'apparition de l'oxyde de lithium qui est observée au lieu de celle de LiC₆ dans le cas de SrC₆. De plus, la dégradation de l'échantillon ne conduit pas à la détection de graphite, observé par ailleurs lors de l'oxydation de SrC₆. Le Tableau 3-7 regroupe les différences majeures entre ces deux composés lors de leur dégradation.

Tableau 3-7. Evolution des composés SrC₆ et BaC₆ suite à leur exposition à l'air

| SrC₆ | | BaC₆ | |
|------------------------|------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| Temps (h) | Evolution | Temps (h) | Evolution |
| 1 | Apparition LiC ₆ | 2 | Apparition Li ₂ O |
| 50 | Apparition graphite | 52 | Dégradation Li ₂ O |
| 70 | Dégradation SrC ₆ | 72 | Dégradation BaC ₆ |
| 87 | Dégradation LiC ₆ | 118 | Graphite non détecté |
| | Présence continue graphite | | |

La différence de comportement des composés du lithium observés lors de la désintercalation des composés binaires est probablement due à la répartition distincte de ce métal dans chacun des composés SrC₆ et BaC₆. En effet, sur la base des analyses par faisceau de protons, il apparaît que la teneur en lithium est presque stable dans la totalité de l'échantillon SrC₆, en raison de la possible présence de lithium résiduel entre les plans de graphène. Dans le cas de BaC₆,

le lithium se trouve sous la forme de filons. Ainsi, suite à l'exposition à l'air, l'apparition du CIG à base de lithium dans le cas de SrC₆ et l'oxydation des zones riches en lithium dans le cas de BaC₆ sont les phénomènes les plus notables. Cette dernière peut endommager l'échantillon BaC₆ de sorte que le graphite ne sera plus observable.

3. Etude du transfert de charge dans les composés binaires SrC₆ et BaC₆

3.1. Par analyse radiocristallographique

Les réactions d'intercalation dans le graphite sont des réactions d'oxydo-réduction qui s'accompagnent donc d'un transfert électronique entre l'insérat et les feuillets de graphène. Dans ces travaux, les insérats sont des éléments métalliques, donc des donneurs d'électrons qui vont en céder aux feuillets de graphène. Suite à ce transfert, l'enrichissement en électrons des feuillets de graphène conduit à une augmentation des répulsions inter-électroniques entre les atomes de carbone, et donc à un allongement de la distance intraplanaire de la liaison covalente C-C initialement de 142 pm dans le graphite vierge. Cet allongement est lié au transfert de charge selon la formule de Pietronero et Strässler [110] :

$$\Delta d_{C-C} = 0,157 f_C + 0,146 f_C^{3/2} + 0,236 f_C^2 \quad (3 - 4)$$

Avec Δd_{C-C} l'allongement de la liaison C-C dans le CIG par rapport au graphite vierge,

et f_C le transfert de charge rapporté à un atome de carbone.

En utilisant de la poudre de diamant comme étalon interne, les paramètres de maille plane des composés SrC₆ et BaC₆ peuvent être déterminés précisément à l'aide des diagrammes $hk0$ correspondants. Afin d'améliorer la statistique de la mesure, celle-ci est réalisée pendant 10h sur une plage angulaire étroite (32 et 34° en 2 θ). Cette zone est spécifiquement choisie pour trois raisons. Premièrement, ce domaine se situe à des angles élevés où le phénomène d'absorption X est largement réduit. De plus, dans cette zone se trouvent à la fois la réflexion 220 du diamant et la réflexion 300 des composés SrC₆ et BaC₆, en l'absence de résidus de sels susceptibles d'altérer l'allure des pics. Enfin, c'est aux angles de diffraction élevés que la précision de la mesure des distances réticulaires est la meilleure.

Les diagrammes $hk0$ correspondants aux deux composés sont présentés Figure 3-29.

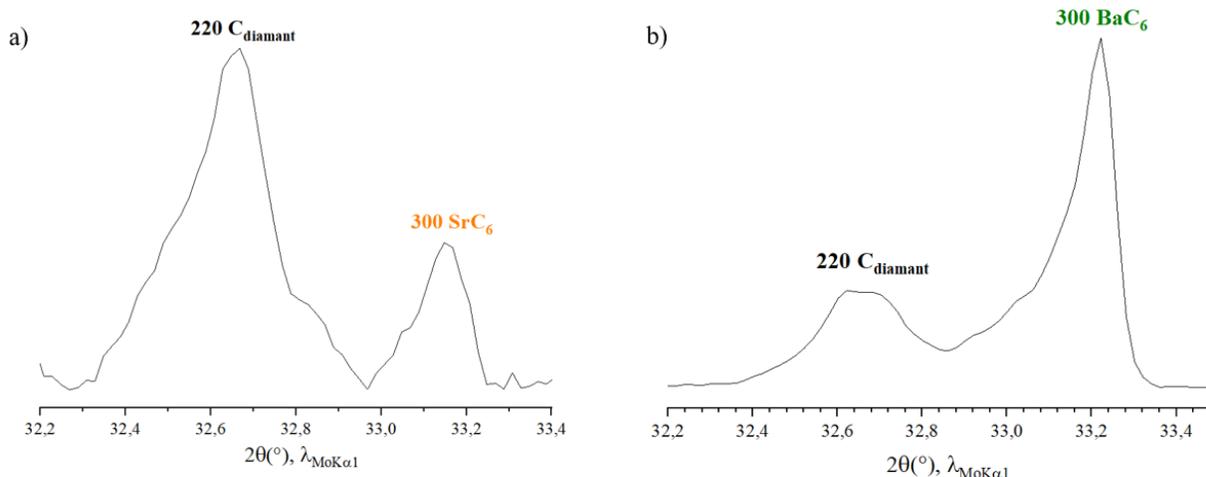


Figure 3-29. Diffractogramme $hk0$ de a) SrC_6 et b) BaC_6 entre 32 et 34° en 2θ avec ajout de diamant comme étalon interne

Les paramètres de maille, l’allongement de la distance carbone-carbone et les transferts de charge calculés pour chaque composé à l’aide de la formule de Pietronero et Strässler sont regroupés Tableau 3-8.

Tableau 3-8. Analyse cristallographique quantitative du transfert de charge des composés CaC_6 [111], SrC_6 et BaC_6

| CIG | Paramètre a (pm) | dc-c (pm) | $\Delta d_{\text{C-C}}$ (pm) | fc (e^-/C) |
|------------------------|-------------------------|------------------|--|---------------------------------------|
| CaC₆ | 433,333 | 144,399 | 2,399 | 0,103 |
| SrC₆ | 430,819 | 143,606 | 1,606 | 0,075 |
| BaC₆ | 429,751 | 143,250 | 1,250 | 0,060 |

Les paramètres de maille plane des deux composés SrC_6 et BaC_6 déterminés à partir des diffractogrammes $hk0$ de la Figure 3-29 sont très proches de ceux déjà obtenus à partir des diffractogrammes $hk0$ de ces deux composés en l’absence d’étalon interne (Figure 3-5, Figure 3-18 : 431,4 pm pour SrC_6 et 430,6 pm dans le cas de BaC_6). Les transferts de charge déterminés pour ces deux composés valent respectivement 0,075 et 0,06 e^-/C . Ces valeurs sont plus faibles que celle attendue pour un transfert total des deux électrons de valence d’un élément alcalino-terreux vers les six atomes de carbone d’un composé MC_6 soit 0,33 e^-/C . Cette différence

s'explique par le fait que la liaison entre le métal et les atomes de carbone n'est évidemment pas purement ionique, mais plutôt iono-métallo-covalente.

Les travaux de thèse de Emery [111] ont permis d'estimer, par la même méthode de Pietronero et Strässler, le transfert de charge dans le cas du composé CaC_6 . Il est égal à $0,103 e^-/\text{C}$ et s'avère supérieur à celui des binaires SrC_6 et BaC_6 . En considérant uniquement l'électronégativité des éléments alcalino-terreux, le baryum plus électropositif devrait transférer aux feuillets de graphène plus d'électrons que le strontium ou le calcium ; or ce n'est pas le cas. Il faut donc tenir compte d'autres paramètres pour expliquer le transfert de charge. Par exemple, les distances interplanaires des composés étudiés doivent probablement être prises en compte. Celle de CaC_6 s'avère plus faible (452 pm) que celle de SrC_6 ($494 \pm 0,3$ pm), toutes deux inférieures à celle de BaC_6 ($529 \pm 0,2$ pm), ce qui faciliterait le transfert d'électrons du métal vers les feuillets de graphène.

3.2. Par spectroscopie Raman

En complément des études radiocristallographiques effectuées sur les composés binaires de premier stade SrC_6 et BaC_6 , des renseignements sur le transfert de charge et la qualité cristalline des échantillons peuvent également être extraits de mesures par spectroscopie Raman.

Pour cette raison, une première mesure a tout d'abord été réalisée sur un échantillon de pyrographite. Le spectre correspondant est représenté Figure 3-30.

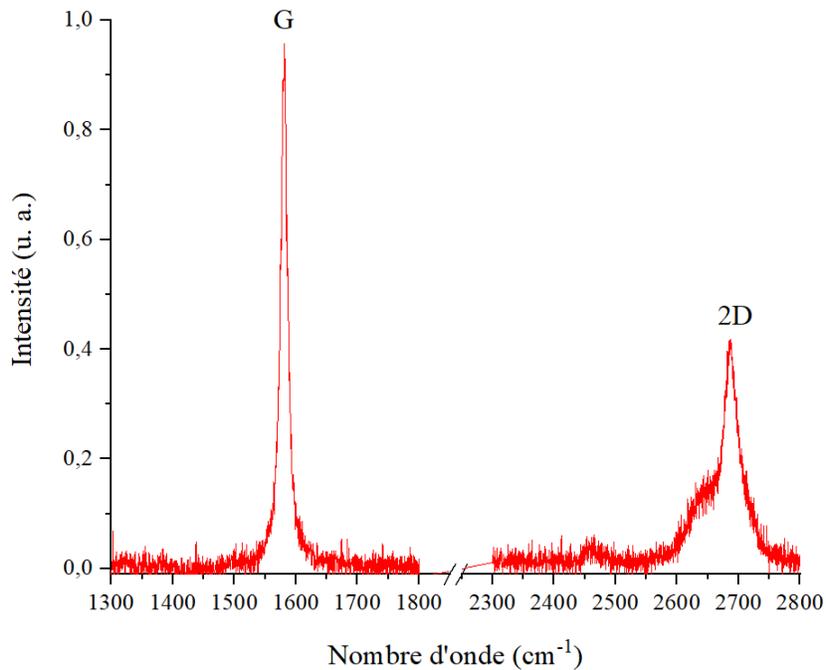


Figure 3-30. Spectre Raman d'une plaquette de pyrographite

Conformément à la littérature [98], deux bandes vibrationnelles intenses sont identifiées ; la bande G (associée à un mode de vibration dans le plan), vers 1580 cm^{-1} , toujours active, et la bande 2D (reliée à l'ordre d'empilement entre les plans de graphène) vers 2686 cm^{-1} . L'absence de la bande D vers 1350 cm^{-1} indique l'absence de défauts structuraux dans le plan.

Par la suite, des spectres Raman réalisés sur des échantillons de SrC_6 et BaC_6 ont été enregistrés afin de comparer leurs bandes vibrationnelles. La Figure 3-31 montre tout d'abord une bande propre au mode C_z des deux composés, dont les caractéristiques extraites d'une modélisation à l'aide d'une courbe lorentzienne sont regroupées dans le Tableau 3-9.

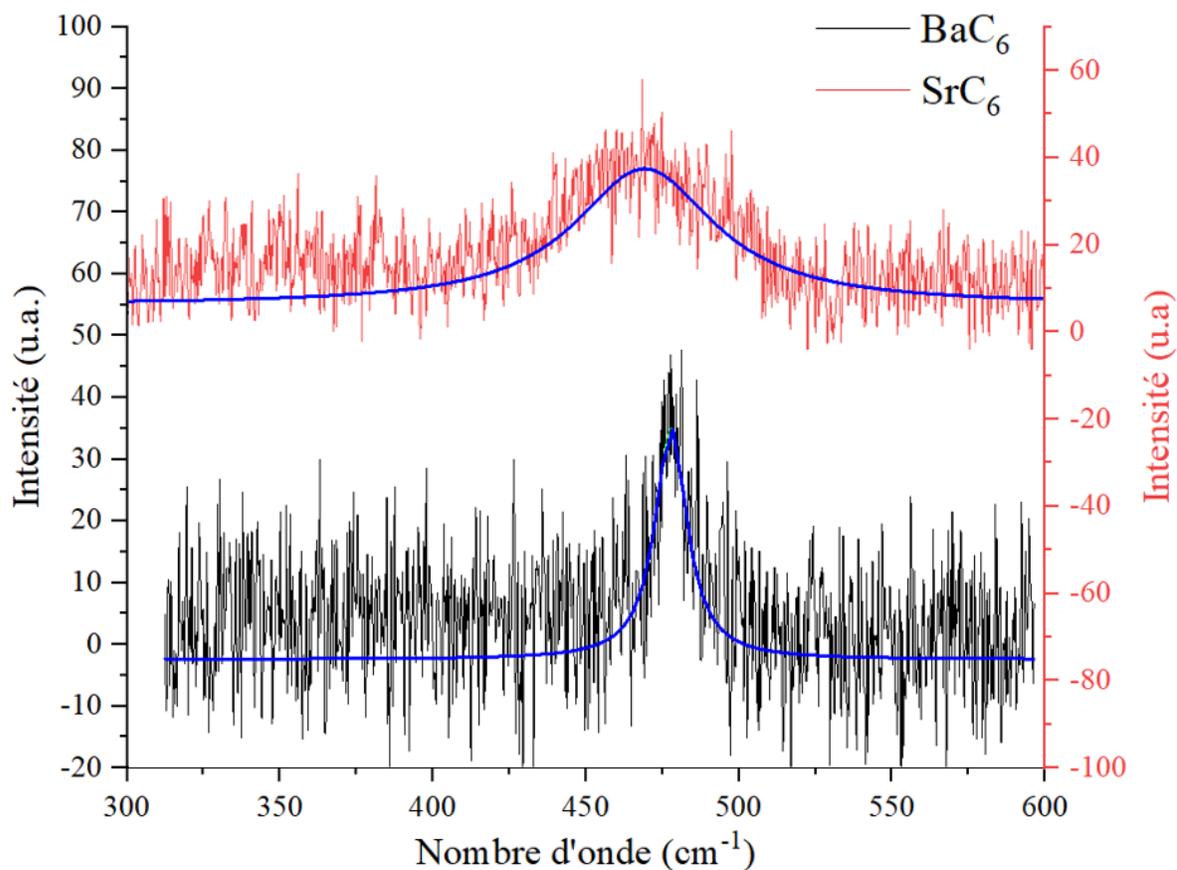


Figure 3-31. Spectres Raman des composés SrC₆ et BaC₆ dans la plage de nombre d'onde des modes de vibration C_z

Tableau 3-9. Paramètres de modélisation des bandes C_z pour les composés SrC₆ et BaC₆

| CIG | Nombre d'onde (cm⁻¹) | FWHM (cm⁻¹) |
|------------------|--|-------------------------------|
| SrC ₆ | 468 | 56 |
| BaC ₆ | 481 | 13 |

La présence de bandes C_z (vibration métal-carbone-métal selon l'axe \vec{c}) est caractéristique des composés d'intercalation de premier stade, ce qui conforte la nature des échantillons déduite des analyses précédentes. Les bandes C_z des composés SrC₆ et BaC₆ sont positionnées respectivement vers 468 et 481 cm⁻¹, en accord avec la littérature [100]. La largeur à mi-hauteur est plus faible dans le cas de BaC₆ que de SrC₆. Or, la position de ces deux bandes mais aussi leur forme dépendent de la nature de l'insérat et de la distance interplanaire du composé, donc du transfert de charge entre le métal et les plans de graphène. Les données récoltées ici témoignent

une fois encore d'un transfert de charge plus important pour SrC_6 que pour BaC_6 . En effet, un décalage vers les nombres d'onde les plus faibles traduit un transfert de charge plus élevé [100].

Une autre plage de mesure a ensuite été enregistrée, permettant d'étudier les modes de vibration C_{xy} de chaque composé (Figure 3-32).

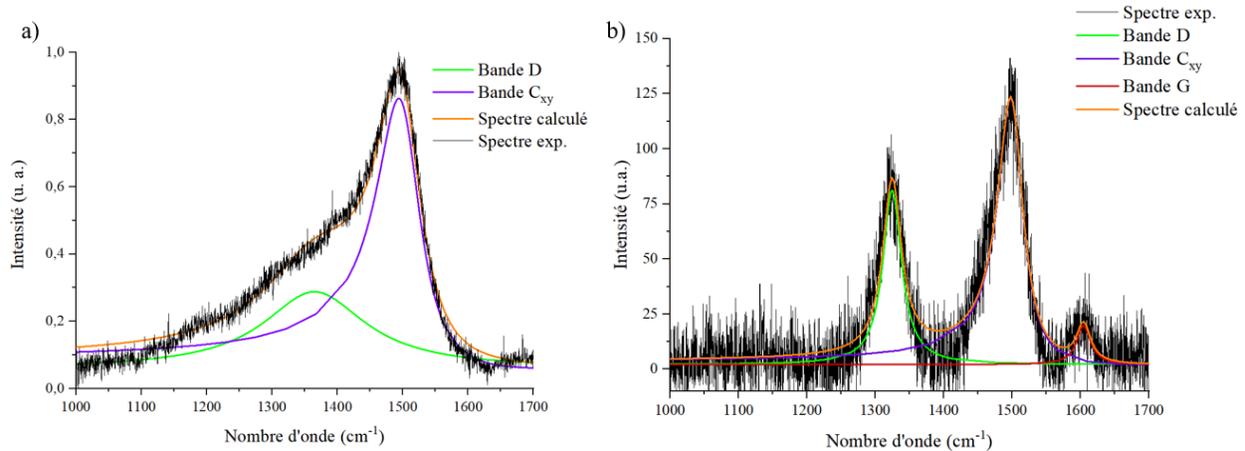


Figure 3-32. Spectres Raman des modes C_{xy} des composés a) SrC_6 et b) BaC_6

Les deux spectres indiquent l'existence du mode de vibration C_{xy} , matérialisé par une bande située vers 1500 cm^{-1} . Celle-ci, caractéristique d'une vibration dans le plan issue d'un couplage entre l'insérat et les plans de graphène, découle de la bande G du graphite vierge et est modélisée à l'aide d'une fonction BWF. La présence de cette bande, en plus de la bande C_z , confirme l'appartenance au premier stade des deux composés. En plus de ce mode, pour le composé SrC_6 , une bande D associée aux défauts structuraux des plans de graphène apparaît. Couramment observée sur les spectres Raman des CIG, sa présence peut être reliée à une légère désintercalation en cours de mesure. Elle apparaît également, plus intense et associée à la bande G du graphite, sur le spectre de BaC_6 pour lequel il n'a pas été possible jusqu'alors d'obtenir un spectre de meilleure qualité dans le cadre de ces premières mesures Raman. Les bandes D et G sont modélisées par des courbes lorentziennes.

Les caractéristiques des modes C_{xy} des CIG permettent également de remonter à des informations sur le transfert de charge. La position des pics peut être calculée en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer (ou approximation adiabatique) dans laquelle il est prédit que les électrons répondent instantanément aux vibrations du réseau. Lorsque ce n'est pas le cas,

notamment en raison d'un couplage électron-phonon, la position du pic se calcule en utilisant l'hypothèse non-adiabatique. La position expérimentale du mode C_{xy} d'un CIG peut être comparée à ces deux positions calculées, notées ω^A et ω^{NA} pour adiabatique et non-adiabatique respectivement. Le Tableau 3-10 regroupe les positions expérimentales ω^{exp} relevées pour les composés SrC_6 et BaC_6 dans ces travaux, dans l'article de Dean *et al.* ω^{litt} [100], et les positions selon l'hypothèse adiabatique et non-adiabatique [100] [112].

Tableau 3-10. Paramètres de modélisation des bandes C_{xy} pour les composés SrC_6 et BaC_6 comparés à la littérature [100] [112]

| CIG | $\omega^{exp} (cm^{-1})$ | $\omega^{litt} (cm^{-1})$ | $\omega^A (cm^{-1})$ | $\omega^{NA} (cm^{-1})$ |
|------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------|
| SrC₆ | 1494 | 1510 | 1459 | 1530 |
| BaC₆ | 1498 | 1510 | 1462 | 1521 |

Que ce soit dans ces travaux ou dans la littérature, les positions des modes C_{xy} des deux composés sont très proches, et elles se situent également à de plus hautes fréquences que celle calculée dans une hypothèse adiabatique. Ceci indique d'une part la présence d'un transfert de charge, et d'autre part un couplage électron-phonon qu'il est possible de relier aux propriétés supraconductrices des composés SrC_6 et BaC_6 dans la théorie BCS. Ainsi, le décalage en position des modes C_{xy} par rapport à l'hypothèse adiabatique permet d'étayer l'existence d'un transfert de charge, même si ces positions sont quasiment identiques pour les deux composés. La comparaison du transfert de charge entre les deux CIG peut se faire à partir de la largeur à mi-hauteur des deux modes, qui croît quand le transfert de charge augmente. La largeur à mi-hauteur pour SrC_6 vaut 87 cm^{-1} contre 46 cm^{-1} pour BaC_6 : cette évolution est cohérente mais les valeurs sont toutefois à considérer avec précaution étant donnée la qualité moindre du spectre enregistré sur BaC_6 . Enfin, les facteurs d'asymétrie $1/q$ peuvent également servir à comparer les transferts de charge mais encore une fois, la différence de qualité des deux spectres ne permet pas de tirer une conclusion précise et des mesures complémentaires sur des échantillons fraîchement préparés s'avèreront sûrement nécessaires.

Enfin, la région des spectres correspondant à la bande 2D du graphite vierge a été enregistrée pour chacun des deux composés SrC_6 et BaC_6 . Cette bande est systématiquement absente comme le montre la Figure 3-33.

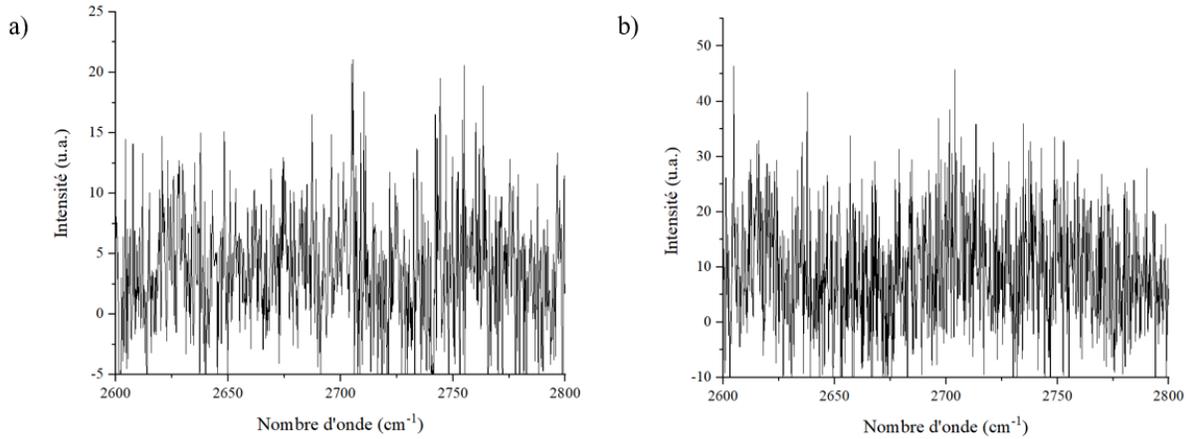


Figure 3-33. Spectres Raman entre 2600 et 2800 cm^{-1} dans les composés a) SrC_6 et b) BaC_6

Ici encore, l'obtention de composés massifs de premier stade est bien confirmée, en accord avec la présence des modes de vibration C_z et C_{xy} .

Ces mesures de spectroscopie Raman, inédites au laboratoire, permettent donc d'une part de valider le premier stade des composés étudiés, et d'autre part de mieux appréhender le transfert de charge dans les CIG de façon complémentaire à ce qui a déjà été évalué grâce aux mesures par diffraction des rayons X. Des mesures restent encore nécessaires afin d'aller plus loin dans la comparaison des transferts de charge. L'optimisation des résultats est également motivée par la possibilité de relier les informations fournies par les mesures Raman aux propriétés supraconductrices de ces composés.

4. Composé binaire YbC_6

La structure du composé binaire de premier stade YbC_6 a été définie pour la première fois dans les années 1970 [113]. Les auteurs ont précisé que ce CIG, comme la majorité des composés MC_6 , cristallise dans une maille hexagonale de paramètres $a = b = \sqrt{3}a_g$ et $c = 2I_C = 2 \times 457$ pm, de groupe d'espace $P6_3/mmc$.

A la suite de ces travaux, plusieurs essais ont été effectués dans le but de synthétiser un échantillon massif de ce composé mais ils sont restés sans succès. Le présent travail, motivé par le caractère supraconducteur de YbC_6 , vise donc l'élaboration d'un tel échantillon massif en utilisant la méthode des sels fondus.

4.1. Conditions de synthèse

L'ensemble des conditions de synthèse mises en œuvre en vue d'intercaler l'ytterbium dans le graphite est présenté en Annexe 5. Des quantités diverses (entre 1,7 et 4%at.) de poudre d'ytterbium ont été ajoutées à l'eutectique liquide chauffé à 450°C. Le milieu réactionnel est ensuite homogénéisé pendant des périodes variant entre 10 et 20 minutes. Des essais ont également été réalisées avec un ajout de 4%at. de trichlorure d'ytterbium (sous forme de billes ou bien de poudre) par rapport à l'eutectique, afin de tenter de stabiliser l'ytterbium à l'état divalent (Réaction 2 – 2). La durée des réactions a varié entre 6 et 20 jours, dans une gamme de températures comprise entre 380 et 500°C. Pendant la réaction, le four est soit maintenu immobile, soit soumis à une oscillation régulière. Malgré ces nombreuses tentatives, les conditions optimales d'obtention du composé YbC_6 n'ont pu être déterminées, et seules des traces de cette phase ont parfois pu être mises en évidence.

4.2. Etude préliminaire par diffraction 001

Les premières traces du composé binaire de premier stade YbC_6 ont été observées sur des échantillons obtenus après 10 jours de réaction à une température de 425°C dans un milieu contenant 4%at. d'ytterbium et cela sans recours à une homogénéisation par mouvement pendulaire du four. Le diffractogramme de l'échantillon correspondant est représenté Figure 3-34.

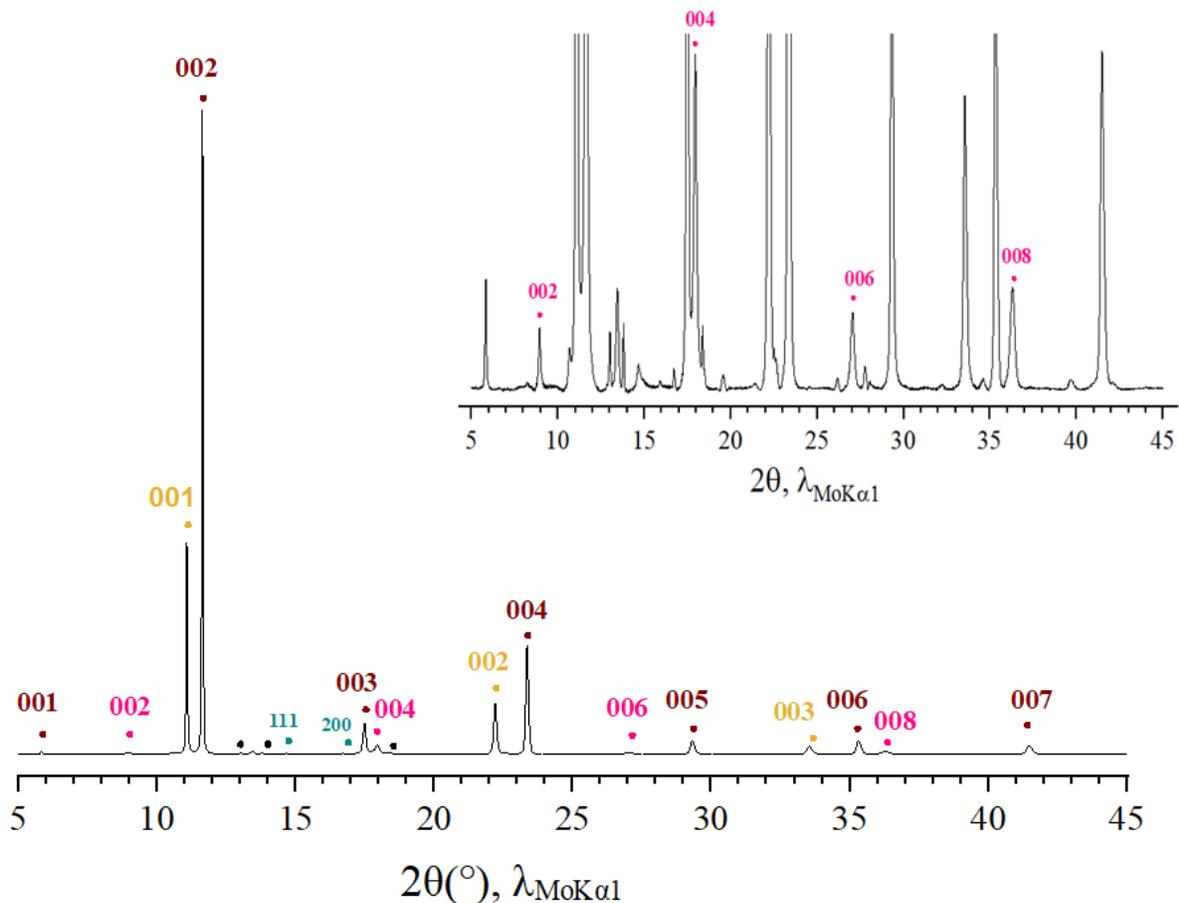


Figure 3-34. Diffractogramme 00l d'un échantillon obtenu après 10 jours de réaction à 425°C (4at% Yb) et renfermant des traces du binaire YbC_6 (●) avec (●) LiC_{18} ; (●) LiC_6 (ICDD : 04-001-8711); (●) Yb (ICDD : 04-012-7993) et (●) LiCl ou KCl (ICDD $_{\text{LiCl}}$: 04-016-2980 – ICDD $_{\text{KCl}}$: 04-007-3113)

Le diagramme des réflexions 00l révèle la présence de quatre réflexions peu intenses du composé YbC_6 . L'échantillon est majoritairement constitué de composés d'intercalation graphite-lithium de premier et deuxième stades tandis que des traces d'ytterbium métallique y sont également détectées. La distance interplanaire de YbC_6 calculée à partir de ces données s'élève à $458 \pm 0,1$ pm, identique à celle recensée dans la littérature [60] [113]. Ces renseignements sont cohérents avec le mécanisme déjà proposé par Fauchard *et al.* [89] lors de la synthèse d'un composé binaire dans un tel milieu : le lithium commence par s'intercaler pour ensuite être substitué par le métal que l'on cherche à intercaler. Ici, la substitution n'apparaissant que très faiblement, on peut penser que les composés graphite-lithium sont thermodynamiquement les plus stables dans les conditions expérimentales testées.

4.3. Etude de la composition chimique par faisceau d'ions

Plusieurs régions de l'échantillon ont été analysées et un spectre représentatif est tracé Figure 3-35.

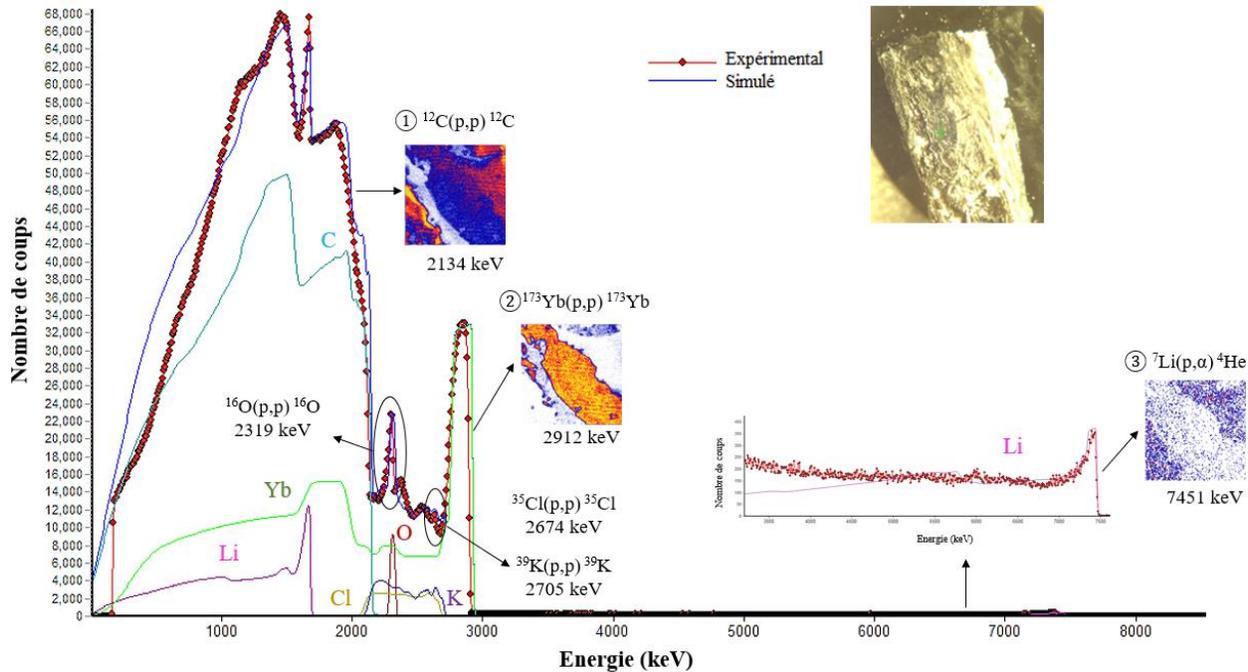


Figure 3-35. Spectres PES expérimental et simulé de l'échantillon contenant YbC_6 obtenus sur une zone sélectionnée (pointé vert sur la photo) et cartes élémentaires associées aux différentes régions d'intérêt du spectre

Les cartes élémentaires liées à la rétrodiffusion élastique des protons sur le carbone et l'ytterbium montrent d'importantes hétérogénéités. La sélection d'une région particulière des cartes n'a pas révélé de fraction d'échantillon de composition YbC_6 . Quelle que soit la zone testée, l'analyse n'a fait apparaître que la présence d'un excès d'ytterbium en surface de l'échantillon, sans que ce métal ne semble intercalé.

La bonne superposition des spectres expérimental (en rouge) et simulé (en bleu) atteste de la qualité de la modélisation établie. La contribution individuelle de tous les éléments présents dans le milieu réactionnel (Li, C, K, Cl et Yb), ainsi que la prise en compte d'une teneur importante en oxygène provenant de l'exposition à l'air de l'échantillon lors de son transfert sont nécessaires pour décrire convenablement l'échantillon analysé. Ces spectres présentent trois signaux majoritaires :

- ① et ② sont caractéristiques des réactions de rétrodiffusion élastique des protons sur le carbone $^{12}\text{C}(p,p)^{12}\text{C}$ (2134 keV) et l'ytterbium $^{173}\text{Yb}(p,p)^{173}\text{Yb}$ (2912 keV)
- ③ correspond aux réactions nucléaires du lithium avec les protons $^7\text{Li}(p,\alpha)^4\text{He}$ (7451 keV).

Les cartes de distribution élémentaire du carbone et de l'ytterbium témoignent d'hétérogénéités très importantes, des données en bon accord avec le diffractogramme 00l de l'échantillon étudié (Figure 3-34) qui révèle en effet la présence de plusieurs phases. La carte de distribution élémentaire du lithium témoigne d'une teneur plutôt élevée de ce métal par rapport aux autres éléments, un résultat également bien cohérent avec la présence de composés binaires graphite-lithium détectés par DRX (Figure 3-34). Le profil de concentration en profondeur des différents éléments est représenté Figure 3-36.

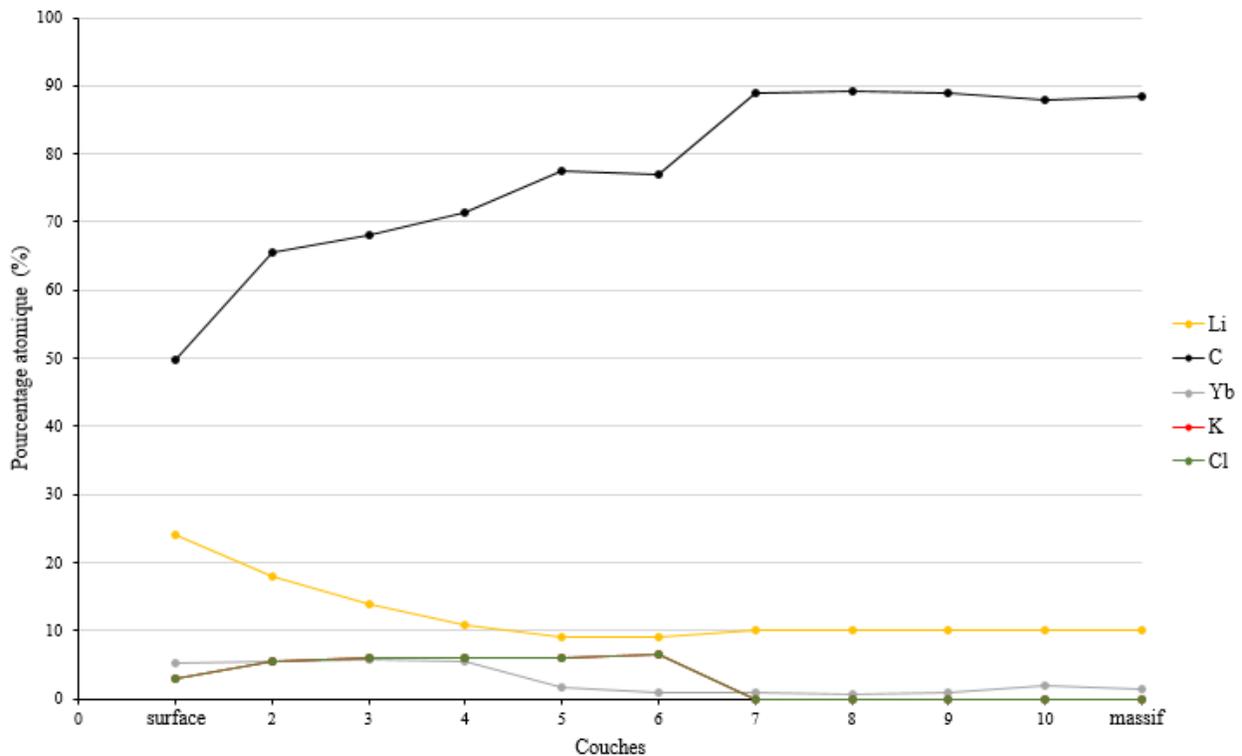


Figure 3-36. Evolution des concentrations élémentaires dans la profondeur de l'échantillon modélisé Figure 3-35

Une faible quantité de sel KCl est détectée dans les couches de subsurface. La teneur en ytterbium est très faible comparativement à celles des autres éléments, sauf dans les premières couches de l'échantillon, ce qui atteste de sa présence principalement en surface. Toutefois,

cet élément reste présent jusqu'au cœur de l'échantillon. La teneur en lithium est extrêmement élevée, confirmant ainsi la présence très majoritaire des composés binaires graphite-lithium (conformément au diffractogramme 00l Figure 3-34). La surconcentration superficielle de lithium s'explique par sa diffusion vers la surface lors du transfert de l'échantillon dans la microsonde nucléaire.

D'autres échantillons synthétisés par R. Guillot [114] et Y. Vuilleminard [115] (2%at. Yb, 405°C, 6 jours) ont été également soumis à plusieurs caractérisations et ont toujours révélé la présence minoritaire du composé YbC_6 .

Une première approche est effectuée via des mesures par microscopie électronique à balayage (MEB) au moyen d'un microscope JEOL JSM6010LA fonctionnant à 20 kV. Avant l'analyse, les échantillons sont fixés avec un ruban de carbone sur le porte-échantillon, sous atmosphère d'argon, puis rapidement introduits dans le microscope afin de limiter leur exposition à l'air. La Figure 3-37 présente des micrographies MEB d'un échantillon contenant YbC_6 pour différents grossissements, ainsi que les résultats correspondants à l'analyse EDXS effectuée sur deux zones différentes de l'échantillon.

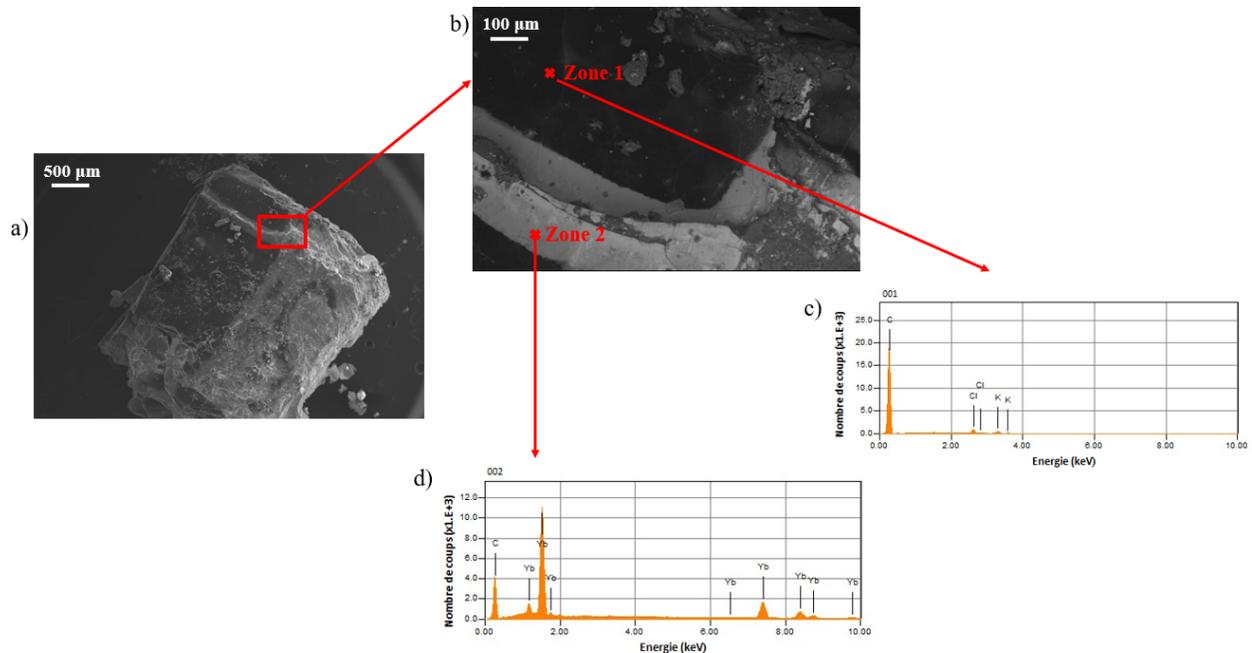


Figure 3-37. a) Micrographie MEB (imagerie par électrons secondaires) de l'échantillon contenant YbC_6
 b) Micrographie MEB (imagerie par électrons rétrodiffusés) de la zone encadrée
 c) Spectre EDX de la zone 1 et d) Spectre EDX de la zone 2

La micrographie de la Figure 3-37.a, qui fait intervenir la totalité de l'échantillon, révèle la présence d'impuretés superficielles résiduelles provenant du milieu réactionnel (imagerie par électrons rétrodiffusés). La micrographie de la Figure 3-37.b, collectée sur le bord de l'échantillon, montre des zones sombres à l'intérieur de ce fragment et des zones claires sur ses bords, indiquant ainsi une hétérogénéité chimique. En effet, le spectre EDX de la zone sombre 1 (Figure 3-37.c) révèle principalement la présence de carbone avec des traces de chlore et de potassium provenant du milieu eutectique. Il est à noter que le carbone mis en évidence par EDXS dans la zone 1 peut correspondre en réalité à un binaire graphite-lithium, ce dernier élément étant trop léger pour être détecté par cette méthode. En revanche, le spectre de la Figure 3-37.d montre uniquement du carbone et de l'ytterbium. Les résultats EDXS sur la zone 2 indiquent la présence de ces éléments pour une composition voisine de celle du binaire YbC_6 (90%at. C, 10%at. Yb). Il est donc possible de conclure à une intercalation très incomplète de l'ytterbium, localisée sur les bords de l'échantillon, là où cesse rapidement de diffuser l'ytterbium.

Les études par microscopie électronique à balayage ont mis en évidence l'intercalation superficielle de l'ytterbium dans le graphite, des analyses complémentaires par faisceau d'ions ont été réalisées pour vérifier ces résultats. La Figure 3-38 présente un spectre obtenu par cette méthode.

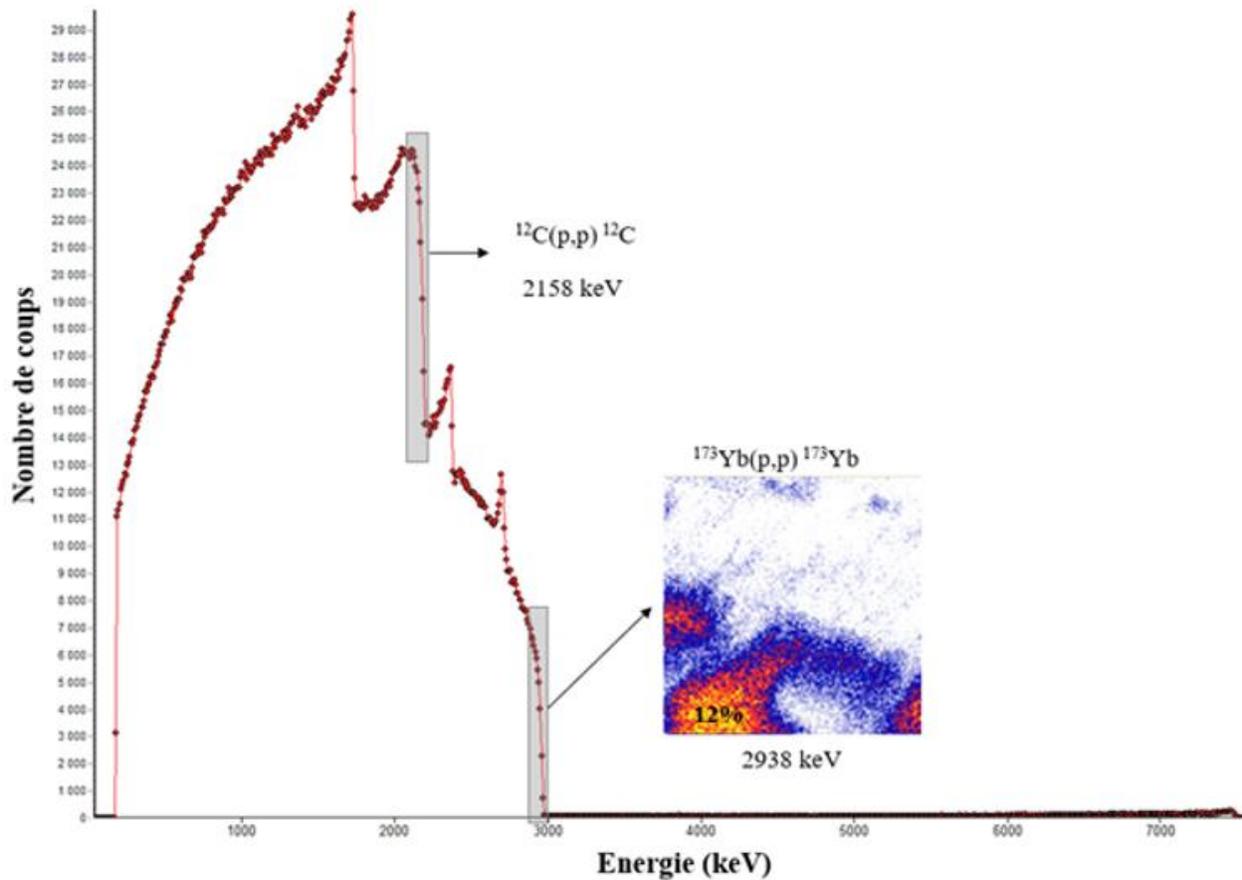


Figure 3-38. Spectre PES expérimental de l'échantillon renfermant YbC_6 obtenus sur une zone sélectionnée et carte élémentaire associée à la région d'intérêt du spectre riche en ytterbium

En considérant la région d'intérêt de l'ytterbium, il apparaît sur la carte correspondante la présence d'une zone riche en ytterbium. Cette région représente 12% de la surface totale de la carte élémentaire associée à l'ytterbium. Les données extraites correspondantes à cette partie de la carte ont été modélisées. Les spectres expérimental et simulé sont représentés Figure 3-39.

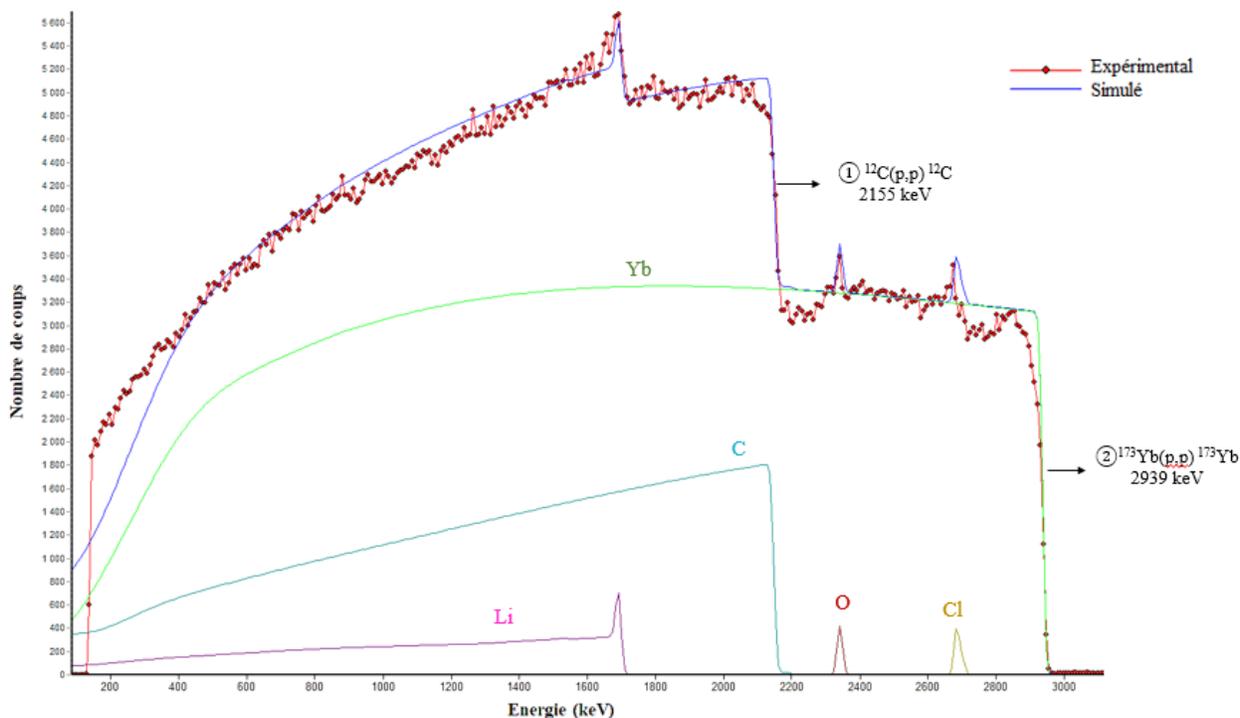


Figure 3-39. Spectres PES expérimental et simulé de l'échantillon contenant YbC_6 obtenus sur une zone sélectionnée (12%)

Ces deux spectres sont bien superposés. Le cœur de l'échantillon présente une composition chimique voisine de YbC_6 , en accord avec les marches ① et ② caractéristiques des réactions de rétrodiffusion élastique des protons sur le carbone $^{12}\text{C}(\text{p,p})^{12}\text{C}$ (2155 keV) et l'ytterbium $^{173}\text{Yb}(\text{p,p})^{173}\text{Yb}$ (2939 keV). Ainsi, cette fraction de l'échantillon correspond bien à la phase YbC_6 , ce qui confirme très localement l'intercalation de l'ytterbium dans le graphite.

4.4. Etudes des propriétés magnétiques

La présence d'une phase YbC_6 supraconductrice a été vérifiée par des mesures d'aimantation DC à basse température réalisées au moyen d'un dispositif commercial MPMS2 Quantum Device en collaboration avec G. Lamura (CNR SPIN – Gênes – Italie). La susceptibilité massique χ_m à basse température a été mesurée en appliquant un champ magnétique de 1 mT. Ces mesures permettent de déterminer les températures critiques de transition entre l'état normal et l'état supraconducteur. L'évolution de la courbe ZFC (Zero Field Cooling) à basse température de la susceptibilité massique en fonction de la température est représentée Figure 3-40.

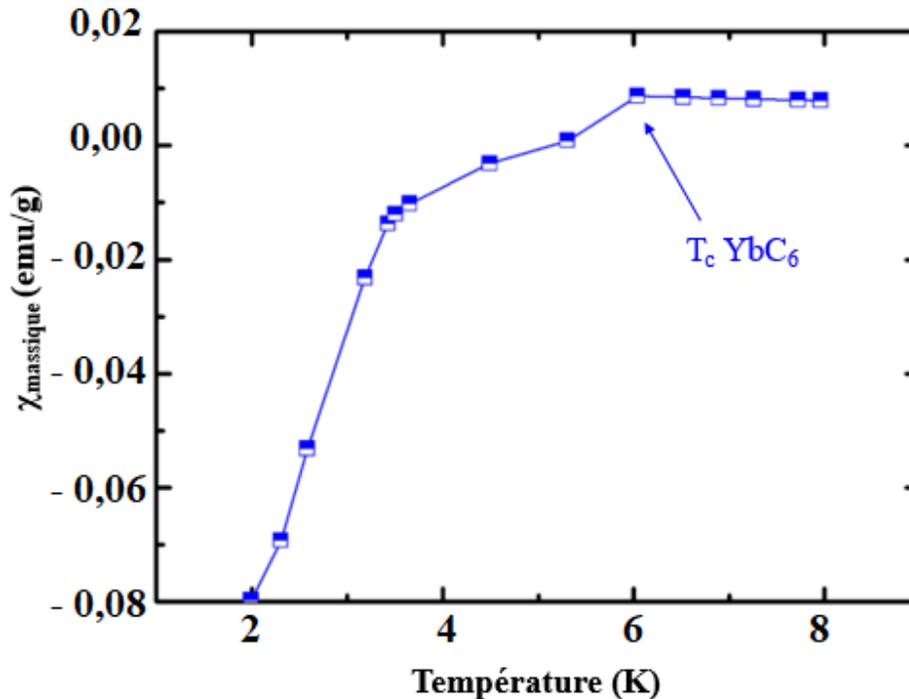


Figure 3-40. Evolution ZFC à basse température de la susceptibilité massique en fonction de la température

Cette courbe fournit la différence entre $\chi_m(T)$ et $\chi_m(T > T_c)$ en fonction de la température afin d'éliminer un léger décalage positif dû à une impureté ferromagnétique parasite probablement présente dans le porte-échantillon. Plusieurs caractéristiques intéressantes sont notées :

- un caractère supraconducteur débute à partir de 6 K, température critique voisine de celle attendue à 6,5 K [116] ;
- une rupture de pente apparaît aux environs d'une température de 3,9 K au-dessous de laquelle χ_m diminue assez fortement. Ceci indique probablement la présence de régions de l'échantillon présentant une T_c réduite mais ayant une réponse diamagnétique forte ;
- dans l'hypothèse d'un échantillon intercalé de manière homogène, la fraction de blindage magnétique supraconductrice serait estimée avec une limite supérieure d'environ 10% à 2 K, ce qui apparaît cohérent avec les analyses par DRX et par faisceau d'ion précédentes

Ainsi, bien que cette mesure confirme le caractère limité de l'intercalation de l'ytterbium dans le graphite au sein de l'échantillon étudié, des traces évidentes de supraconductivité y ont été détectées dans le domaine de températures attendu pour le binaire YbC_6 .

5. Essais d'intercalation du samarium

Depuis les années 1970, plusieurs tentatives ont été réalisées afin de synthétiser des échantillons massifs du composé binaire SmC_6 de distance interplanaire 470 pm [108] en utilisant les différentes voies de synthèse mentionnées dans l'étude bibliographique. Toutefois, aucune d'entre elles n'a jusqu'alors permis d'élaborer un tel composé massif et inséré à cœur. L'intercalation de cet élément dans le graphite pourrait conduire à des phases supraconductrices ou à propriétés magnétiques spécifiques, en fonction de l'état de valence +II ou +III atteint par le samarium une fois inséré dans le graphite. A l'heure actuelle, aucune étude des propriétés physiques d'une telle phase n'a été reportée dans la littérature.

Ainsi, cette dernière section s'attache à explorer les conditions expérimentales qui pourraient permettre une intercalation massive du samarium dans le graphite. La quantité de métal introduite dans l'eutectique a varié entre 4 et 6% atomique, le milieu réactionnel étant agité pendant au moins 20 minutes pour aider à sa dissolution. Par ailleurs, certains essais ont été réalisés avec un ajout de trichlorure de samarium (4 à 6%at. par rapport au samarium en vue de stabiliser le samarium divalent) en référence aux travaux de Hagiwara. La réaction est ensuite menée hors boîte à gants pendant une durée de 10 jours, le mélange réactionnel subissant une homogénéisation régulière à l'aide d'un four pendulaire. La température de réaction mise en jeu au cours de ces essais a varié entre 400°C à 450°C. Les différentes conditions expérimentales mises en œuvre sont présentées en Annexe 6.

Comme dans le cas des essais d'intercalation de l'ytterbium, ces diverses tentatives n'ont jamais permis la préparation d'un échantillon massif de SmC_6 . Quelles que soient les conditions expérimentales, les échantillons obtenus présentent tous un aspect similaire. Ils sont très fragiles, cassants, de coloration jaune dorée et enrobés d'une couche massive de sels provenant du milieu réactionnel (couleur marron très foncée) difficile à éliminer par grattage.

Le diffractogramme 00l présenté Figure 3-41 constitue un résultat considéré comme représentatif de l'ensemble des expériences réalisées.

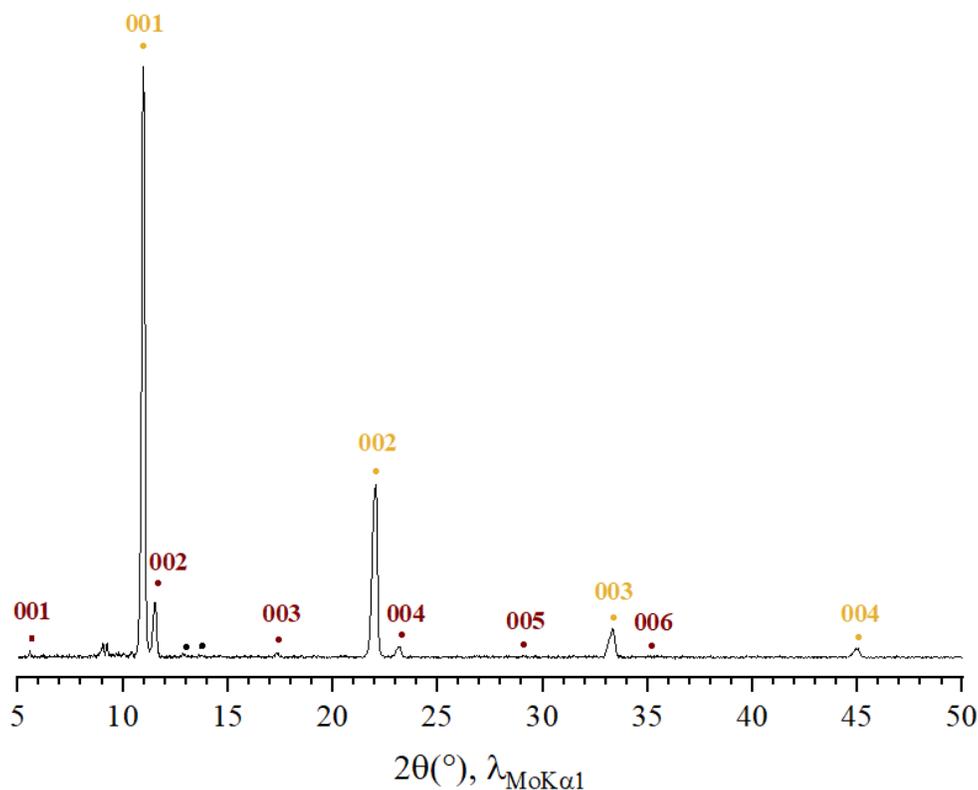


Figure 3-41. Diffractogramme 00 l typique d'un échantillon préparé en milieu Sm/LiCl-KCl avec (●) LiC₁₈; (●) LiC₆ (ICDD : 04-001-8711) et (●) LiCl ou KCl (ICDD_{LiCl}: 04-016-2980 – ICDD_{KCl}: 04-007-3113)

Les diagrammes des réflexions 00 l de tels échantillons ne révèlent aucune réflexion, même de très faible intensité, pouvant être indexée comme appartenant à un composé SmC₆ de premier stade. Seuls les composés d'intercalation du système graphite-lithium ont été indexés, la présence de LiC₆ très majoritaire étant en accord avec la couleur jaune paille des échantillons. Des réflexions de faible intensité liées aux chlorures de surface sont également visibles sur ces diagrammes.

Afin de mieux comprendre le comportement du samarium dans le milieu réactionnel, une étude calorimétrique a été réalisée dans un creuset contenant 20%at de samarium dans le liquide eutectique, tout en s'appuyant sur de précédentes observations prouvant l'interaction entre le samarium et ce liquide (couleur rouge foncée, indice de libération du samarium divalent [114]). Le thermogramme correspondant est représenté dans l'Annexe 7 (Figure A - 10). Ce type d'étude sera présenté en détail au Chapitre 5, mais il est à noter que cette mesure n'indique qu'une très faible dissolution du samarium dans le milieu, ce qui peut expliquer en partie l'absence d'intercalation de ce métal dans le graphite.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, les composés binaires de premier stade MC_6 des systèmes graphite-M/LiCl-KCl (avec M = Sr, Ba, Yb et Sm) ont été explorés.

Dans le cas des composés graphite- alcalino-terreux, des échantillons massifs intercalés à cœur ont été synthétisés par la méthode sels fondus, et ceci pour la première fois dans le cas du strontium. Des études structurales détaillées (uni-, bi- et tridimensionnelles) ont été réalisées afin de valider la structure des deux composés SrC_6 et BaC_6 . Ils cristallisent tous deux dans des mailles hexagonales commensurables $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ et dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Des études par microsonde nucléaire ont confirmé leurs compositions chimiques et ont révélé leur bonne homogénéité, même si une petite quantité de lithium reste présente au cœur des échantillons. La sensibilité à l'air de ces deux composés a également été comparée. Enfin, le transfert de charge a été étudié à la fois par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman, pour chacun d'eux. Ces deux techniques confirment l'existence d'un transfert électronique vers les feuillets de graphène, celui-ci étant plus important dans SrC_6 que dans BaC_6 . Les mesures Raman restent encore à optimiser en vue de caractériser leurs propriétés supraconductrices.

Dans le cas des lanthanoïdes, l'élaboration d'échantillons massifs insérés à cœur avec l'ytterbium et le samarium s'est avérée extrêmement difficile malgré de nombreux essais faisant intervenir des conditions expérimentales variées. Des traces de YbC_6 ont été mises en évidence par diffraction des rayons X, microscopie électronique et analyse par faisceau de protons. Le caractère supraconducteur de ce binaire a également pu être observé par le biais de mesures d'aimantation en fonction de la température. En revanche, le composé SmC_6 n'a jamais pu être mis en évidence, même à l'état de traces. Il est souhaitable que des travaux de synthèse en milieu sels fondus soient poursuivis dans le but d'obtenir l'insertion de ces deux éléments de façon homogène. Ceci permettrait de disposer d'échantillons massifs de qualité utiles pour réaliser des études structurales, chimiques et physiques approfondies.

Chapitre 4

Nouveaux composés du système graphite-Ba/LiCl-KCl

Les composés graphite-métal-tiers élément ont été largement étudiés au laboratoire. En effet, si l'insertion d'un seul élément au sein d'un espace interfeuillet du graphite est un phénomène bien connu, la co-intercalation de plusieurs éléments métalliques a aussi fait l'objet de nombreuses études. Cependant les alliages conduisant à des composés ternaires restent limités, en particulier dans le cas des alliages contenant des alcalino-terreux [71] [72] [79] [80]. C'est la raison pour laquelle l'utilisation des sels fondus a été mise à profit pour tenter de préparer des composés d'intercalation associant plusieurs éléments dont des métaux alcalino-terreux au sein d'un même espace interfeuillet. Ainsi, ce chapitre s'intéresse aux nouvelles phases qui ont pu être préparées dans le système graphite-Ba/LiCl-KCl.

1. Conditions de synthèse des nouvelles phases

L'étude du comportement des métaux dissous dans l'eutectique LiCl-KCl vis-à-vis du graphite a révélé des résultats inattendus. Lors de l'optimisation des conditions expérimentales de la synthèse du composé binaire de premier stade BaC_6 , de nouvelles phases, inédites, ont été observées. Pour les préparer, le protocole expérimental est très similaire à celui permettant la synthèse du composé BaC_6 : 2% at. de baryum, soit 196 mg, sont ajoutés à 4g du mélange eutectique LiCl-KCl fondu à 450°C. Ce milieu réactionnel est faiblement agité, de sorte que la dissolution du métal ne soit pas totale, étape qui apparaît primordiale pour l'obtention de ces nouvelles phases. Ensuite, la plaquette de pyrographite est immergée dans le mélange et l'ensemble est sorti hors de la boîte à gants dans une enceinte étanche pour être chauffé à une température de 450°C.

La durée de réaction influence la nature du produit final. En effet, après 10 à 12 jours de réaction, une phase dénommée ultérieurement phase β est obtenue ; si la durée de la réaction est comprise entre 12 et 20 jours, c'est un autre composé (dénommé phase α). Pour préparer ces composés, il est apparu utile d'appliquer au four de synthèse un mouvement pendulaire après 4 jours de réaction. L'ensemble des conditions expérimentales testées au cours de ce travail sont reportées en Annexe 4.

Les propriétés structurales et physico-chimiques ont été ensuite étudiées dans le but de déterminer la composition chimique, la structure et certaines propriétés physiques de ces deux nouvelles phases.

2. Phase β : $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$

2.1. Etude préliminaire par diffraction 00l

Suite à une réaction entre 10 et 12 jours, l'échantillon préparé apparaît très fortement dilaté, et d'une couleur indigo complètement différente de celle argentée du composé binaire BaC_6 . Ceci constitue le premier indice indiquant la synthèse d'une nouvelle phase. La diffraction des rayons X est ensuite mise en œuvre afin de déterminer la période d'identité caractérisant ce composé. Le diagramme des réflexions 00l correspondant est représenté Figure 4-1.

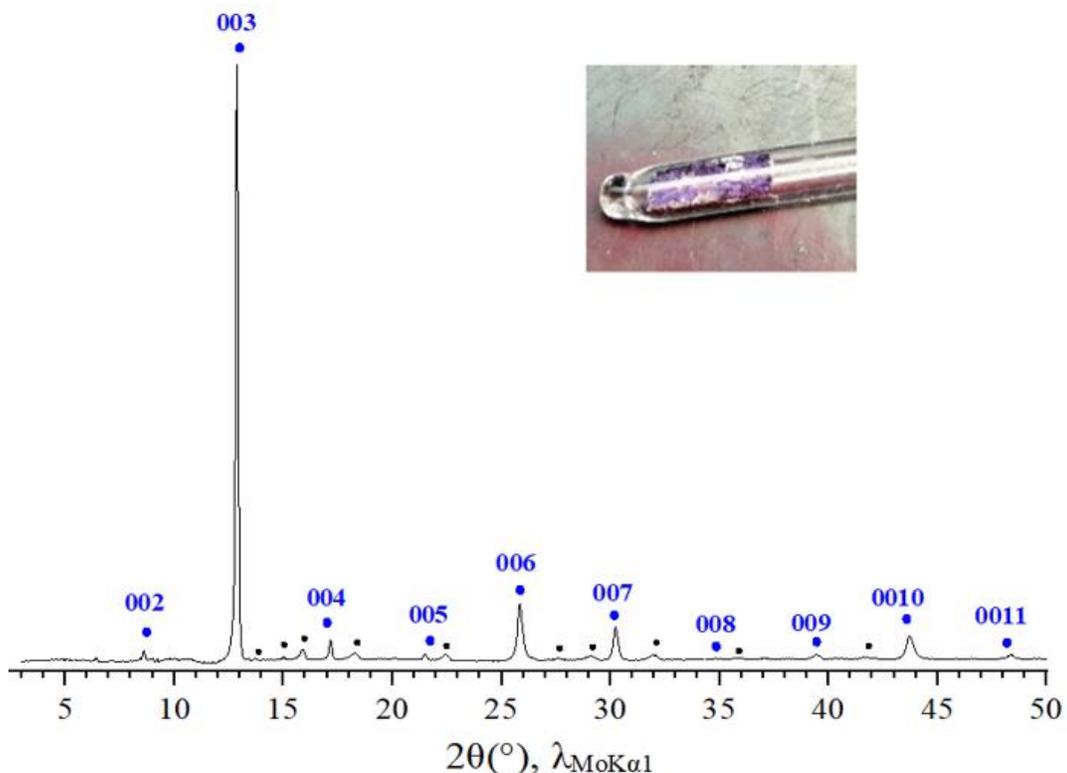


Figure 4-1. Diffractogramme 00l de la phase β (●) avec (●) LiCl ou KCl (ICDD_{LiCl}: 04-016-2980 – ICDD_{KCl}: 04-007-3113) et photographie de l'échantillon étudié

Ce diffractogramme montre, en plus des réflexions dues aux chlorures de surface, des pics fins et bien définis s'indexant comme une nouvelle phase de période d'identité voisine de 950 ± 1 pm. Cette valeur est clairement différente de celle du binaire BaC_6 ($529 \pm 0,2$ pm) ; de même, elle est distincte de la valeur attendue pour un composé graphite-baryum de stade 2 (théoriquement $864 \pm 0,2$ pm) ou de stade 3 ($1199 \pm 0,2$ pm). Cet échantillon étant beaucoup plus dilaté que celui

du composé binaire de premier stade, il est possible de conclure à l'obtention d'un composé de premier stade, fort probablement plus riche en élément(s) inséré(s).

Suite à cette étude préliminaire, la détermination de la composition chimique s'avère cruciale pour bien appréhender l'étude d'un tel composé.

2.2. Composition chimique de la phase β

L'analyse d'une zone centrale de l'échantillon conduit à l'acquisition d'un spectre global caractéristique d'un composé d'insertion d'homogène. Les spectres expérimental, en rouge, et simulé, en bleu, sont bien concordants et leur superposition est tracée Figure 4-2, de même que les contributions élémentaires individuelles et les cartes de distribution élémentaires de l'échantillon étudié.

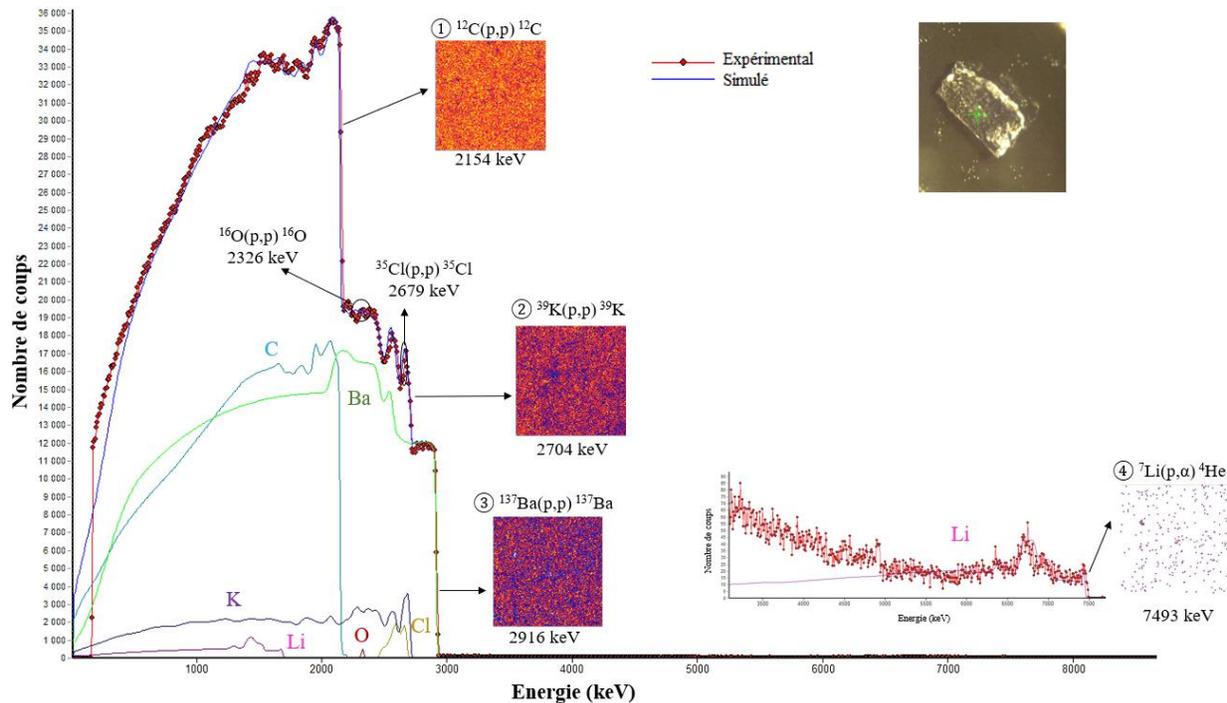


Figure 4-2. Spectres PES expérimental et simulé de l'échantillon de la phase β obtenus sur une zone sélectionnée (pointée vert sur la photo) et cartes élémentaires associées aux différentes régions d'intérêt du spectre

Hormis un peu d'oxygène (pic visible vers 2326 keV) présent en raison d'une oxydation inévitable de l'échantillon lors de son transfert à l'air vers la chambre d'analyse, il est possible de détecter tous les éléments mis en jeu lors de la synthèse (C, Cl, K, Ba, Li).

Quatre zones bien distinctes sont visibles sur le spectre, qui sont attribuées à quatre réactions différentes :

- la marche ①, vers 2154 keV, correspond à la rétrodiffusion élastique du proton sur le carbone,
- la zone ② correspond à la rétrodiffusion élastique du proton sur le potassium à une énergie de 2704 keV,
- la marche ③, à 2916 keV, est attribuée la rétrodiffusion élastique du proton sur le baryum,
- la dernière zone (marche ④) à plus haute énergie (7493 keV) est le témoin de la réaction nucléaire entre le faisceau de protons et le lithium contenu dans l'échantillon.

Ce spectre est très différent de celui obtenu pour le composé BaC_6 , notamment en raison d'une marche bien marquée pour la région d'intérêt du spectre correspondant à la rétrodiffusion élastique des protons sur le potassium. Globalement, la présence de ces quatre marches indique l'intercalation du potassium, du baryum et du lithium au cœur de l'échantillon de graphite. Les cartes de la distribution élémentaire du carbone, du potassium, du baryum et du lithium (Figure 4-2) respectivement pour les zones ①, ② et ③ et ④ soulignent l'homogénéité remarquable de la répartition élémentaire au sein de l'échantillon.

Un spectre simulé tel que celui de la Figure 4-2 est déterminé à partir d'un échantillon modèle constitué de « tranches » d'épaisseur et de composition variables. Un schéma représentatif de l'échantillon modélisé est représenté Figure 4-3. L'évolution du profil de concentration en profondeur des différents éléments intercalés est tracée Figure 4-4.

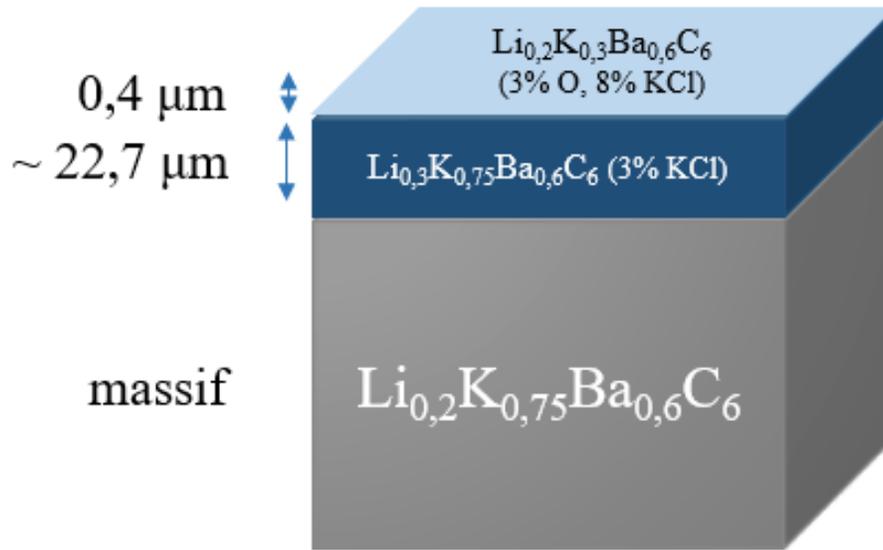


Figure 4-3. Représentation schématique des différentes couches utilisées pour modéliser l'échantillon de la phase $\beta \text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$

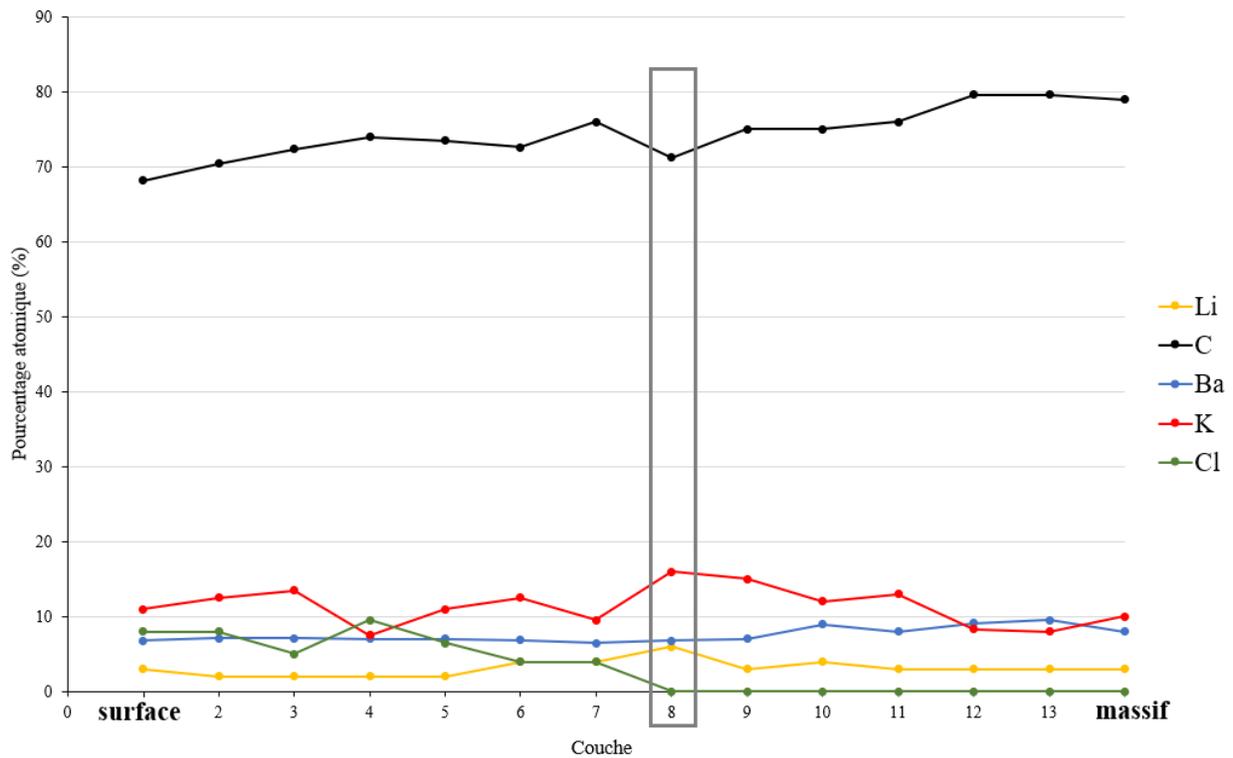


Figure 4-4. Evolution des concentrations élémentaires dans la profondeur de l'échantillon modélisé Figure 4-2

L'échantillon a pu être modélisé à l'aide d'un modèle constitué de 14 tranches de composition variable. Les couches 1 à 13 représentent la surface de l'échantillon (une vingtaine de μm). Du chlorure de potassium peut être détecté jusqu'à la couche numéro 8. Au-delà, l'absence de chlore est le témoin d'une analyse du cœur de l'échantillon qui reflète quelques variations de composition avant d'atteindre une composition constante. Les teneurs atomiques estimées pour la phase β sont de 79% at. en carbone, 10% at. de potassium, 8% at. de baryum et enfin 3% at. de lithium, ce qui conduit à la formule générale $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$.

2.3. Arrangement structural le long de l'axe \vec{c}

La composition chimique complexe de la phase β ainsi que sa période d'identité élevée (950 ± 1 pm) conduisent à s'interroger sur son organisation structurale le long de l'axe \vec{c} . Les facteurs de structure expérimentaux calculés à partir des intensités des réflexions $00l$ du diffractogramme correspondant (Figure 4-1) permettent de tracer le profil de densité électronique qui est ensuite comparé à celui calculé à partir d'un modèle d'empilement.

Le diffractogramme susmentionné présente 10 réflexions $00l$ ($l = 2$ à 11). La réflexion d'indice de Miller $l = 1$ (position théorique $2\theta = 4,28^\circ$) est absente, ce qui s'explique d'une part par la présence d'un bruit de fond important à bas angle, et d'autre part par le phénomène d'absorption dû à l'échantillon et au capillaire en pyrex empêchant la bonne détection de cette première réflexion. Dans ce cas, on attribue à cette réflexion une valeur de facteur de structure expérimental égale à celle issue de la modélisation. Les facteurs de structure issus des données expérimentales et ceux calculés à l'aide du modèle retenu sont rassemblés dans le Tableau 4-1, et les profils de densité électronique unidimensionnels correspondants sont présentés Figure 4-5.

Tableau 4-1. Facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions 00*l* utilisés pour le calcul des profils de densité électronique de la phase β Li_{0,2}K_{0,75}Ba_{0,6}C₆

| 00 <i>l</i> | 2θ (°, λ _{MoKα1}) | d (pm) | I _C (pm) | F _{00<i>l</i>} exp. | F _{00<i>l</i>} calc. |
|-------------|-----------------------------|--------|---------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 001 | 4,28 | 950,0 | 950,0 | -24,8 | -25,9 |
| 002 | 8,61 | 472,3 | 944,6 | 9,9 | 10,0 |
| 003 | 12,9 | 315,7 | 947,1 | 100,0 | 100,0 |
| 004 | 17,2 | 237,3 | 949,2 | 21,2 | 30,8 |
| 005 | 21,5 | 189,8 | 949,0 | 12,6 | 5,1 |
| 006 | 25,8 | 158,5 | 951,0 | 44,5 | 47,9 |
| 007 | 30,2 | 135,9 | 951,3 | -38,8 | -37,4 |
| 008 | 34,8 | 118,4 | 947,2 | -5,7 | -10,6 |
| 009 | 39,4 | 105,2 | 946,8 | -13,9 | -28,0 |
| 0010 | 43,7 | 95,2 | 952,0 | 38,2 | 38,2 |
| 0011 | 48,3 | 86,6 | 952,6 | 14,6 | 11,5 |

Les facteurs de structure expérimentaux et calculés sont très proches, sauf pour la réflexion 009. Ceci est probablement lié à une difficulté expérimentale liée à sa proximité angulaire avec une réflexion du sel sur le diffractogramme, ce qui affecte la mesure de son intensité et ainsi le calcul du facteur de structure correspondant.

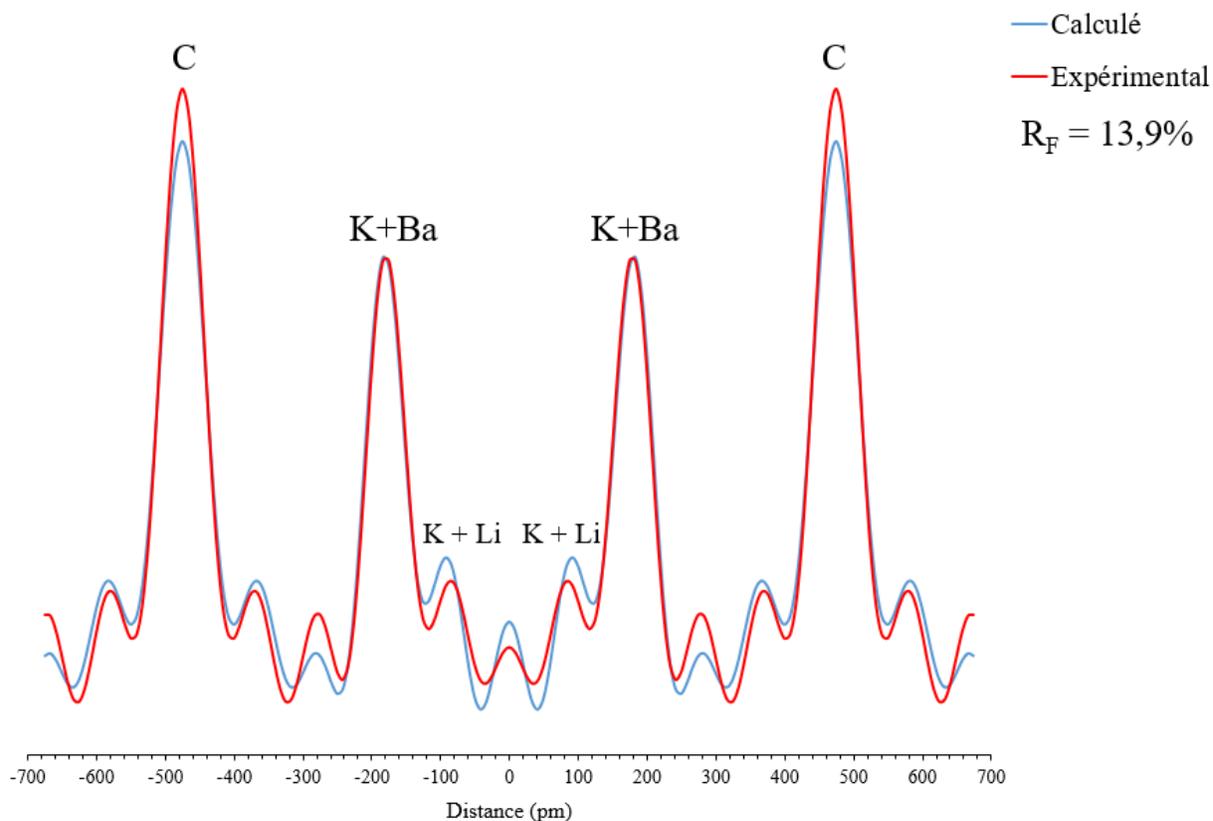


Figure 4-5. Profils de densité électronique le long de l'axe \vec{c} de la phase β Li_{0,2}K_{0,75}Ba_{0,6}C₆

Le profil présenté ici correspond à un feuillet inséré constitué de 6 plans atomiques, dont deux sont mixtes. Le facteur résiduel calculé pour cette modélisation vaut $R_F = 13,9\%$, avec une correction d'agitation thermique $B = 0,3 \text{ \AA}^2$. Cette valeur de facteur résiduel atteste de la validité du modèle proposé pour le feuillet intercalé, composé de six couches selon une séquence [K-Ba - K-K - Ba-K] qui mérite d'être commenté.

Premièrement, les couches atomiques de potassium se situent d'une part à proximité des feuillets de graphène, et sont d'autre part voisines de couches atomiques de baryum. Deux couches épaisses et symétriques se situent donc de part et d'autre du centre de l'espace interfeuillet et renferment des atomes de baryum et de potassium. De plus, deux autres couches atomiques centrales de potassium se trouvent à proximité du centre de l'espace interfeuillet, lui-même vide. Ainsi, le feuillet intercalé contient quatre couches conduisant à la séquence d'empilement [K-Ba - K-K - Ba-K]. La position des atomes de lithium dans ce feuillet est difficile à déterminer car ces atomes sont des diffuseurs à bas numéro atomique (présence de trois électrons seulement). Cependant, il semble qu'un optimum soit atteint pour une modélisation consistant à placer ces atomes de lithium à la même cote que celles des plans atomiques centraux de potassium. La séquence d'empilement le long de l'axe \vec{c} pour la phase β est représenté Figure 4-6.

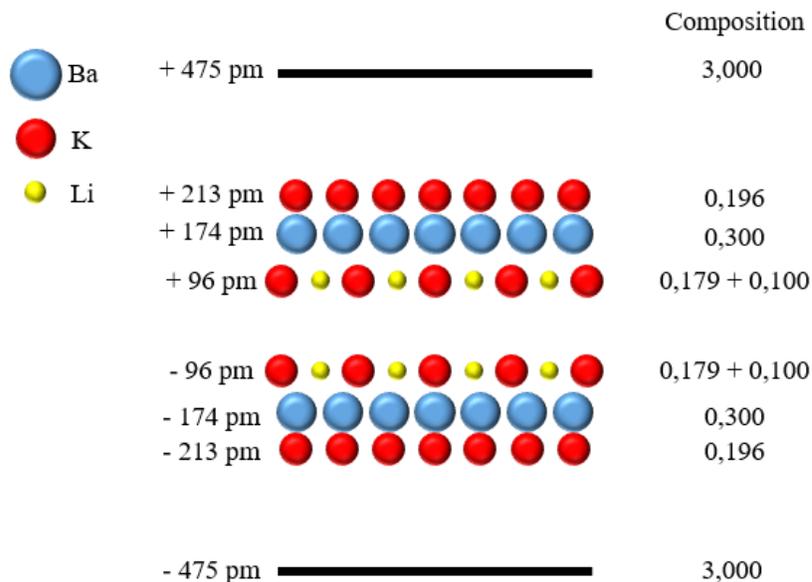


Figure 4–6. Modèle de la séquence d'empilement atomique le long de l'axe \vec{c} de la phase β $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$

Les plans de potassium, élément le plus électropositif, se situent au voisinage des feuillets de graphène chargés négativement suite au transfert de charge associé à la réaction d'intercalation. Les rayons ioniques des ions Ba^{2+} , soit 135 pm, et K^+ , soit 138 pm, étant voisins, permettent le rapprochement des plans de potassium et de baryum expliquant alors la formation d'une bicouche mixte à une distance moyenne de 281,5 pm du feuillet de graphène. Une simple comparaison de cet empilement avec celui du composé binaire BaC_6 rend compte de la différence de période d'identité de 420 pm entre les deux composés. Elle s'explique par l'augmentation de la quantité de métal intercalé et le dédoublement de la couche métallique unique dans BaC_6 , de formule générale MC_6 , en deux couches métalliques concentrées dans $Li_{0,2}K_{0,75}Ba_{0,6}C_6$, de formule générale $M_{1,55}C_6$.

Il peut être intéressant de comparer la séquence d'empilement le long de l'axe \vec{c} de la phase β avec celle de deux autres composés d'intercalation ternaires, l'un à base de potassium et d'oxygène et l'autre à base de potassium et de soufre, ces trois composés pouvant présenter des analogies structurales. Ces composés ternaires présentent des diagrammes de diffraction $00l$ dont les réflexions révèlent des intensités relatives similaires à celles mesurées pour la phase β , à savoir la réflexion 003 la plus intense suivie par la 006. Or, ces composés ternaires contiennent des feuillets intercalés tricouches K-O-K [117] et K-S-K [118]. Le Tableau 4-2 et la Figure 4-7 présentent la comparaison des séquences d'empilement entre ces deux CIG et la phase β .

Tableau 4-2. Comparaison entre $KC_{3,7}O_{0,08}$, $KC_3S_{0,25}$ et $Li_{0,2}K_{0,75}Ba_{0,6}C_6$ [117] [118]

| GIC | $KC_{3,7}O_{0,08}$ | $KC_3S_{0,25}$ | $Li_{0,2}K_{0,75}Ba_{0,6}C_6$ |
|-------------------|--------------------|----------------|-------------------------------|
| I_c (pm) | 850 | 875 | 950 |
| Distance K-K (pm) | 298 | 315 | 426 |
| Distance C-K (pm) | 276 | 280 | 262 |

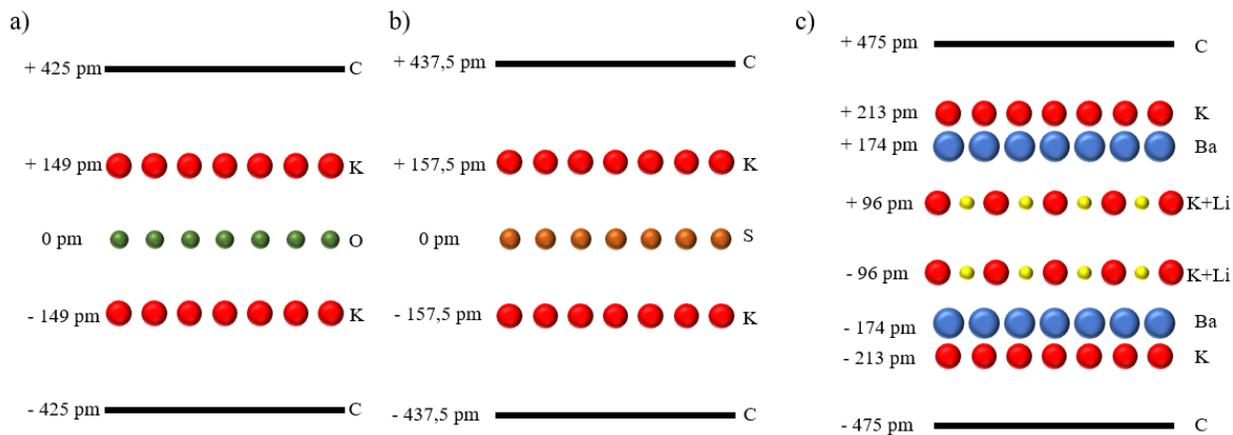


Figure 4-7. Comparaison des séquences d'empilement le long de l'axe \vec{c} entre a) $\text{KC}_{3,7}\text{O}_{0,08}$, b) $\text{KC}_3\text{S}_{0,25}$ et c) $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$

Les périodes d'identité des CIG potassium-oxygène et potassium-soufre sont respectivement 850 et 875 pm, légèrement inférieures à celle du composé β qui vaut 950 ± 1 pm. En effet, la distance entre les deux plans de potassium les plus éloignés vaut 426 pm pour le composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$, valeur supérieure à celle déterminées dans $\text{KC}_3\text{S}_{0,25}$ (315 pm) et $\text{KC}_{3,7}\text{O}_{0,08}$ (298 pm). Cette distance supérieure peut, notamment, s'expliquer par la présence d'espèces électropositives réparties sur deux feuillets atomiques dans la zone centrale du feuillet intercalé du composé β , qui ont tendance à se repousser et donc à éloigner les plans de potassium extrêmes. Par opposition, la présence d'espèces électronégatives au centre du feuillet inséré pour les composés ternaires $\text{KC}_{3,7}\text{O}_{0,08}$ et $\text{KC}_3\text{S}_{0,25}$ permettra une contraction du feuillet inséré à l'aide d'interactions électrostatiques attractives vis-à-vis des plans de potassium chargés positivement.

Enfin, il est intéressant de comparer la distance entre les feuillets de graphène et les couches de potassium adjacentes dans chacun de ces trois composés, en se référant par ailleurs à celle constatée pour le composé binaire KC_8 (267,5 pm). Cette distance augmente progressivement en allant du CIG potassium-oxygène (276 pm) au CIG potassium-soufre (280 pm) jusqu'à atteindre 281,5 pm dans le cas d'une position moyenne de la couche épaisse K-Ba. Dans ce dernier cas, l'éloignement entre feuillets de graphène et feuillets intercalés peut être dû à une forte cohésion interne de l'insérat.

2.4. Etude structurale bi- et tri-dimensionnelle

2.4.1. Maille plane du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$

L'enregistrement du diffractogramme $hk0$ de la phase β , représenté Figure 4–8, renseigne sur sa structure bidimensionnelle dans le plan (ab).

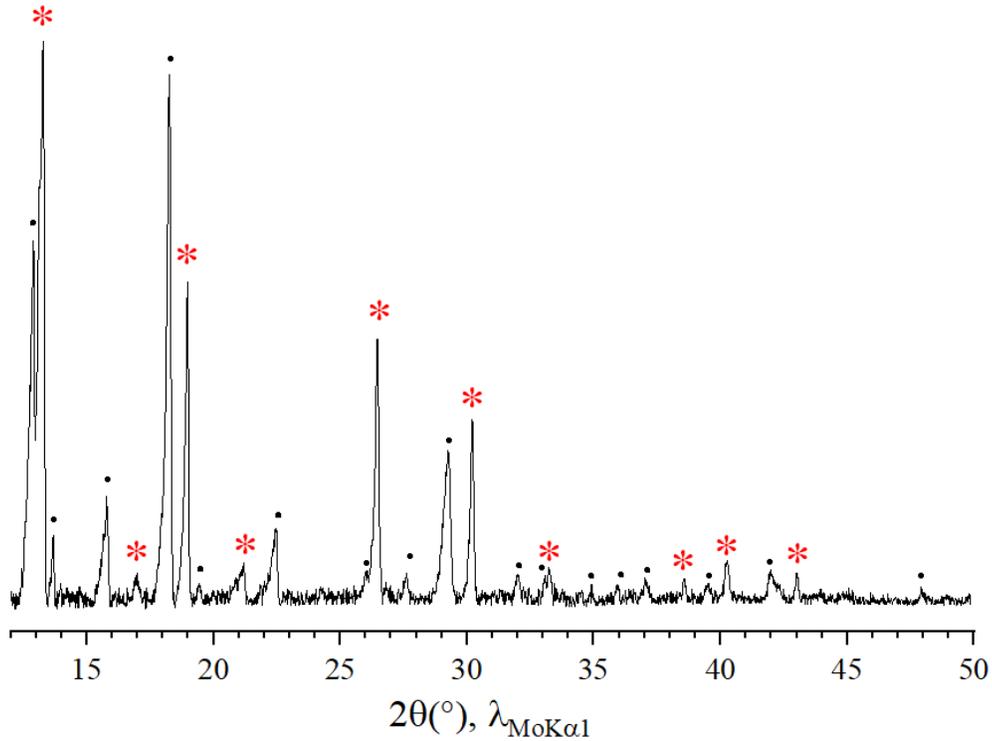


Figure 4–8. Diffractogramme $hk0$ de la phase β $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$ (*) avec (●) LiCl ou KCl (ICDD_{LiCl}: 04-016-2980 – ICDD_{KCl}: 04-007-3113)

Hormis les pics dus à la présence de chlorures, une famille de réflexion apparaît également. Tout d'abord, les trois pics visibles à $2\theta = 19 ; 33,2$ et $38,5^\circ$ correspondent aux positions théoriques des raies 100, 110 et 200 du graphite. Toutefois, l'absence de graphite est observée grâce au diffractogramme $00l$ (Figure 4–1). Alors, ces réflexions doivent être attribuées à la phase β dont le sous-réseau de l'insérat doit donc être commensurable avec celui du graphite.

Cette notion de commensurabilité est expliquée par Lagrange *et al.* [14] qui ont développé un modèle permettant de déterminer la maille plane de tout composé commensurable avec une surface en nid d'abeille. En effet, après intercalation, le feuillet inséré peut témoigner d'une faible cohésion interne. Les feuillets de graphène lui imposent alors leur symétrie,

et la maille résultante est alors dite commensurable avec celle du graphite. De ce fait, les mailles commensurables ne peuvent être que rectangulaires, hexagonales ou obliques. Les paramètres a et b de la maille plane du composé étudié sont alors exprimés sous forme d'une combinaison linéaire des paramètres a_g et b_g du réseau graphitique :

$$\vec{a} = u\vec{a}_g + v\vec{b}_g \quad (4-1)$$

$$\vec{b} = w\vec{a}_g + z\vec{b}_g \quad (4-2)$$

u, v, w et z étant des entiers relatifs

Les valeurs de a et b peuvent être définies par :

$$a = a_g \sqrt{u^2 + v^2 - uv} = a_g \sqrt{A} \quad (4-3)$$

$$b = b_g \sqrt{w^2 + z^2 - wz} = a_g \sqrt{B} \quad (4-4)$$

avec $\|\vec{a}_g\| = \|\vec{b}_g\|$ et A et B étant des entiers naturels compatibles avec la symétrie hexagonale reportés dans les tables internationales de cristallographie [119].

Ainsi, pour vérifier la commensurabilité d'une maille, différents paramètres doivent être considérés. Tout d'abord, le nombre d'atomes de carbone N est forcément pair et doit respecter la relation suivante :

$$N = 2|wv - uz| \quad (4-5)$$

Le 2 ajouté dans la relation (4-5) revient à la présence de deux atomes de carbone dans la maille élémentaire du graphite.

La valeur de N est déduite de la relation entre la surface de la maille plane du graphite S , et celle de la maille 2D commensurable notée S' :

$$S = a_g^2 \sqrt{3/2} \quad (4-6)$$

$$S' = \|\vec{a} \wedge \vec{b}\| = |wv - uz| a_g^2 \sqrt{3/2} \quad (4-7)$$

Ensuite, l'angle γ entre les deux vecteurs \vec{a} et \vec{b} , doit être inclus dans l'intervalle $[90^\circ - 120^\circ]$. Sa valeur peut être calculée à l'aide de l'expression (4-8) :

$$\sin \gamma = \frac{\|\vec{a} \wedge \vec{b}\|}{\|\vec{a}\| \times \|\vec{b}\|} = \sqrt{\frac{3}{AB}} \frac{N}{4} \quad (4-8)$$

D'après celle-ci, le nombre d'atomes de carbone N est lié à la géométrie de la maille étudiée, et donc fonction de l'angle γ . Il vient alors :

- pour une symétrie hexagonale : $\gamma = 120^\circ$ et $N = 2A$ (4-9)

- pour une maille rectangulaire : $\gamma = 90^\circ$ et $N = 4\sqrt{\frac{AB}{3}}$ (4-10)

- pour une maille oblique : $90^\circ < \gamma \leq 120^\circ$ et $2A < N \leq 4\sqrt{\frac{AB}{3}}$ (4-11)

Pour indexer le diffractogramme $hk0$, la première étape est alors de déterminer s'il existe pour l'insérer une maille plane commensurable avec celle du réseau graphitique et permettant de générer les réflexions $hk0$ susmentionnées. Toutes les mailles commensurables ont été étudiées jusqu'à un nombre d'atomes de carbone $N = 54$. Dans le cas des mailles obliques, plus nombreuses, seules les mailles jusqu'à $N = 24$ ont été analysées. Il résulte de ces calculs un total de 62 mailles. Parmi les différentes mailles commensurables possibles, une maille seulement permet l'indexation de la totalité des réflexions $hk0$ enregistrées. L'indexation résultante est donnée sur le diffractogramme de la Figure 4-9.

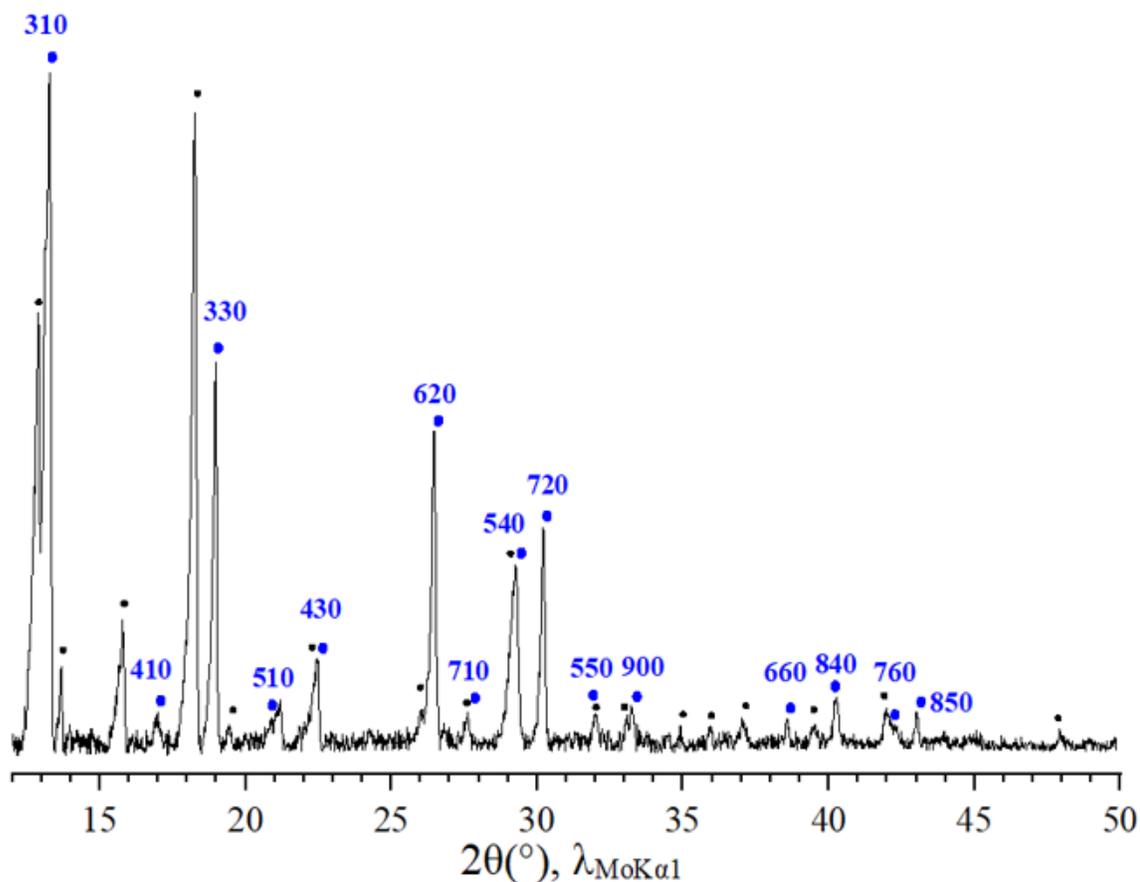


Figure 4–9. Diffractogramme $hk0$ de la phase β $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$ (●) avec (●) LiCl ou KCl (ICDD_{LiCl}: 04-016-2980 – ICDD_{KCl}: 04-007-3113)

La maille plane de la phase β issue des réflexions $hk0$ est hexagonale de paramètres $a = b = 3\sqrt{3} a_g = 1280$ pm et renfermant 54 atomes de carbone. Les réflexions 330, 900 et 660 du composé sont superposables avec les positions théoriques des raies 100, 110 et 200 du réseau graphitique. L'expression de cette maille plane s'écrit donc $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^{\circ}$, avec un angle de 30° entre la maille plane de la phase β et celle du graphite, comme représenté Figure 4–10.

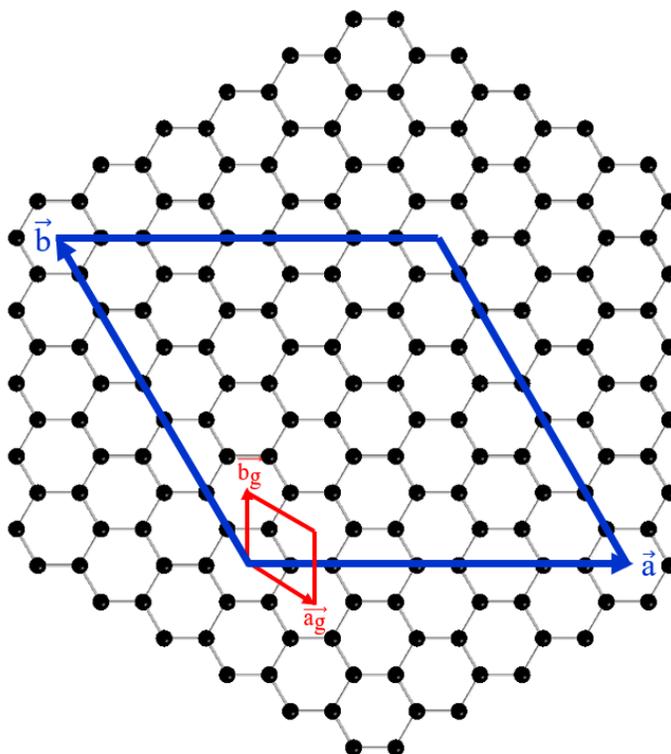


Figure 4–10. Mailles planes 2D du graphite (—) et de la phase β $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$ (—) tournées de 30° l'une par rapport à l'autre

2.4.2. Etude radiocristallographique du transfert de charge

L'insertion des atomes de lithium, potassium et baryum entre les feuillets de graphène contribue à une dilatation de la distance interplanaire ainsi qu'à un allongement de la liaison C-C lié au transfert de charge selon la formule de Pietronero et Strässler (3 – 4). En immergeant l'échantillon dans de la poudre de diamant, la mesure des réflexions $hk0$ est effectuée pendant 10 h sur le domaine angulaire $32\text{--}34^\circ 2\theta$. Le diagramme correspondant est représenté Figure 4–11.

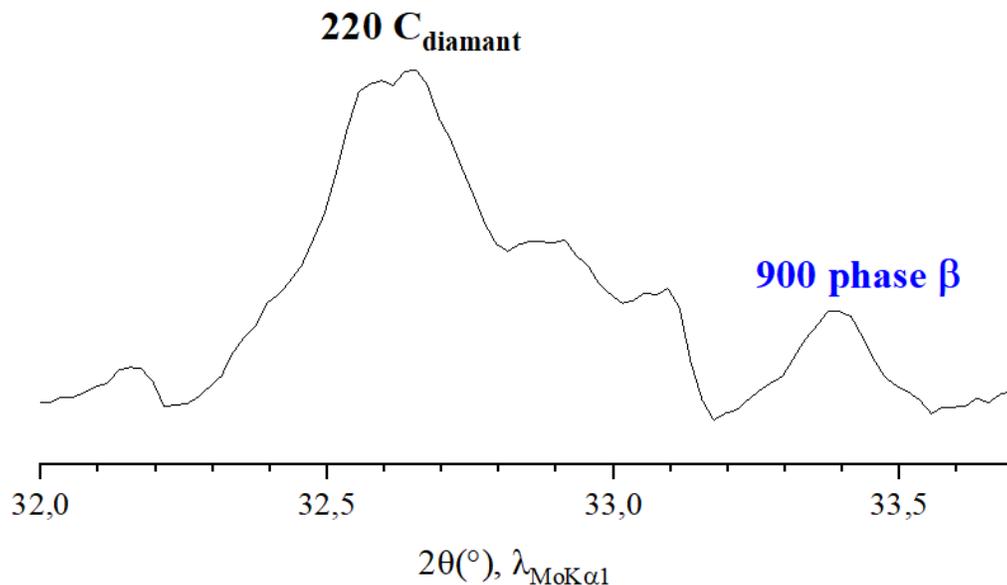


Figure 4–11. Diffractogramme $hk0$ de la phase β $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$ entre 32 et $34^\circ 2\theta$ avec ajout de diamant comme étalon interne

La valeur du paramètre a du composé β $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$ issue de cette mesure vaut $1283,1$ pm, ce qui correspond à une longueur de liaison C-C de $142,6$ pm et à un allongement $\Delta_{\text{dC-C}}$ de $0,6$ pm. Le transfert de charge qui en découle est de $0,03 e^-/\text{C}$, inférieur à celui constaté dans les composés binaires BaC_6 ($0,06 e^-/\text{C}$) ou KC_8 ($0,042 e^-/\text{C}$), parents de la phase. Cette diminution peut être liée à la structure unidimensionnelle du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$. En effet, la distance entre les feuillets de graphène et la couche épaisse K-Ba vaut $281,5$ pm ; elle est donc plus grande que la distance C-K dans KC_8 ($267,5$ pm), ce qui peut rendre plus difficile le transfert de charge de l'insérat vers les feuillets de graphène.

2.4.3. Structure tridimensionnelle du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$

Des analyses par la méthode du cristal tournant ont ensuite été réalisées dans le but d'étudier la séquence d'empilement hôte-insérat. Le cliché correspondant, représenté Figure 4–12, permet la visualisation des différentes strates hkl .

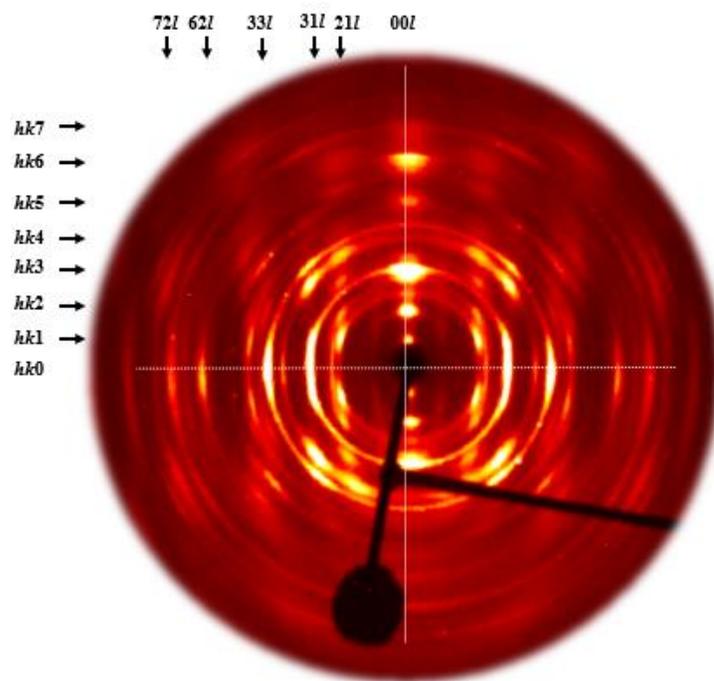


Figure 4–12. Cliché de cristal tournant de la phase β $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$ ($\lambda_{\text{MoK}\alpha 1} = 70,926$ pm)

La strate équatoriale du cliché de cristal tournant de la phase β révèle toutes les réflexions visibles sur le diffractogramme $hk0$ (Figure 4–9) dans une gamme de 2θ entre 10 et 35°. Les intensités relatives des pics sont également conservées. La maille hexagonale déjà proposée avec un paramètre de maille $3\sqrt{3} a_g$, soit 1280 pm, permet l’indexation complète de ce cliché.

Les réflexions $00l$ sont elles aussi toutes indexées jusqu’à la réflexion 007. Il est intéressant de noter la présence de la réflexion 001 sur le cliché de cristal tournant à $d_{001} = 960$ pm, réflexion non visible sur le diffractogramme $00l$ (Figure 4–1). Les intensités des réflexions sont une fois encore concordantes avec le diagramme correspondant.

La présence simultanée de la réflexion 001, 002 et la réflexion 211 à 382 pm permet de conclure que le paramètre c de cette maille vaut I_c , soit 950 pm et la séquence d’empilement qui en découle est du type $A\alpha A\alpha\dots$ correspondant à une stricte superposition des feuillets insérés et de graphène

L’ensemble de ces analyses permet donc de conclure que la phase β , de formule chimique $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$, cristallise dans une maille hexagonale commensurable avec le graphite, de paramètres $a = b = 1283,1$ pm et $c = I_c = 950$ pm.

3. Phase α : $\text{Li}_{0.2}\text{K}_{0.6}\text{Ba}_{0.35}\text{C}_6$

L'augmentation de la durée de réaction par rapport aux conditions d'obtention de la phase β a conduit à l'élaboration d'un nouveau composé dénommé phase α . Cette phase inédite a elle aussi été étudiée par le biais de mesures par diffraction des rayons X et microsonde nucléaire.

3.1. Etude préliminaire par diffraction 00l

Après plus de 12 jours de réaction, l'obtention d'un échantillon de couleur bleu clair fortement dilaté selon l'axe \vec{c} témoigne de la probable élaboration d'un nouveau composé différent du composé binaire BaC_6 et de la phase β . Le diffractogramme 00l correspondant est présenté Figure 4–13.

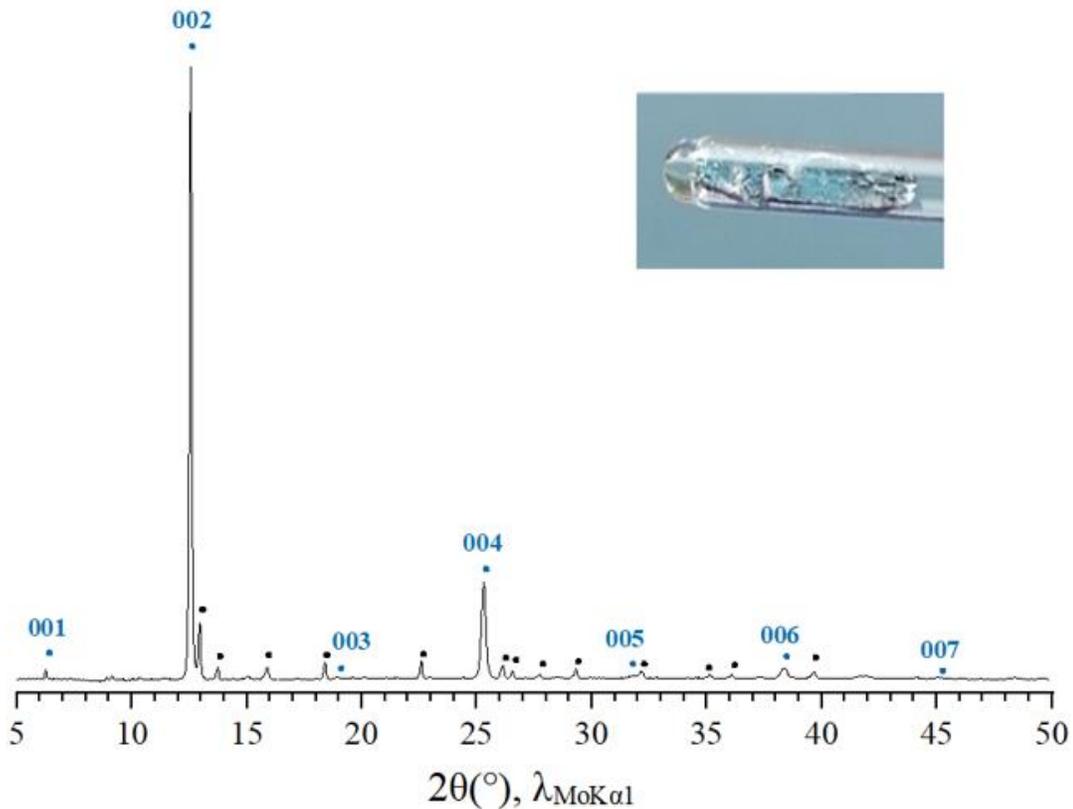


Figure 4–13. Diffractogramme 00l de la phase α (●) avec (●) LiCl ou KCl (ICDD_{LiCl} : 04-016-2980 – ICDD_{KCl} : 04-007-3113) et photographie de l'échantillon

Le diagramme des réflexions 00l présente des pics fins et bien individualisés s'indexant comme une nouvelle phase dénommée α , de période d'identité I_c voisine de 650 ± 1 pm. Cette valeur est largement différente de celle déterminée pour la phase β (950 ± 1 pm) et de celle

du composé BaC_6 ($529 \pm 0,2$ pm). Ce diagramme ne s'indexe pas non plus en considérant un composé de stade plus élevé à partir des distances interplanaires de BaC_6 ou de la phase β , hypothèse qui n'est de toute façon pas en accord avec la forte dilatation observée pour l'échantillon. Ainsi, il est possible de confirmer l'obtention d'un échantillon massif d'une nouvelle phase, inséré à cœur.

Il est ensuite nécessaire de recourir à des études plus approfondies pour mieux caractériser cette phase, notamment déterminer sa composition chimique.

3.2. Composition chimique de la phase α

Des analyses par faisceau de protons $^1\text{H}^+$ ont été réalisées à la microsonde nucléaire sur le composé α . Plusieurs zones ont été analysées, et un spectre expérimental considéré comme représentatif de cet échantillon est représenté Figure 4–14.

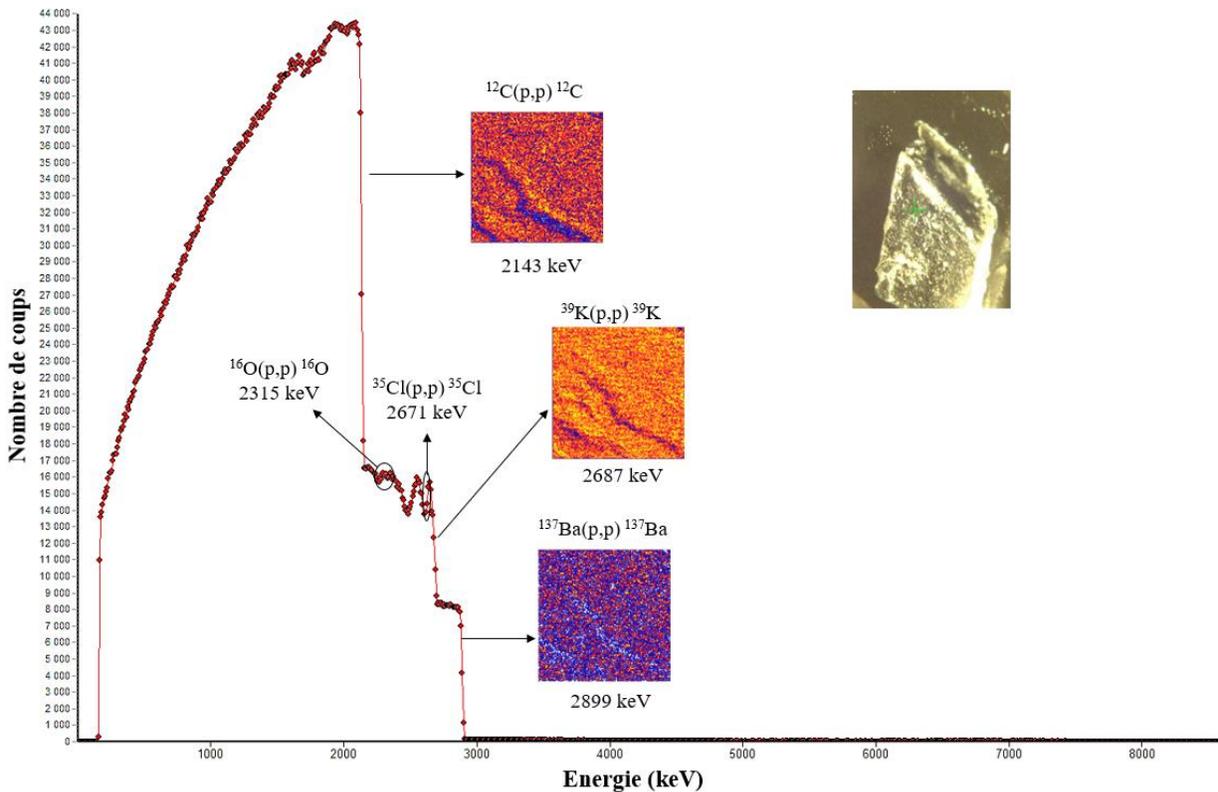


Figure 4–14. Spectre PES expérimental de l'échantillon de la phase α obtenu sur une zone sélectionnée (pointée vert sur la photo) et cartes élémentaires associées aux différentes régions d'intérêt du spectre

Les cartes de répartition élémentaire obtenues à partir des régions d'intérêt du spectre relatives au carbone, au potassium et au baryum révèlent un échantillon plutôt hétérogène. Ainsi la sélection d'une zone homogène de l'échantillon s'avère nécessaire. La comparaison entre le spectre représentatif extrait de la zone sélectionnée (ici 43,2% de la surface) et le spectre global est représentée Figure 4–15.

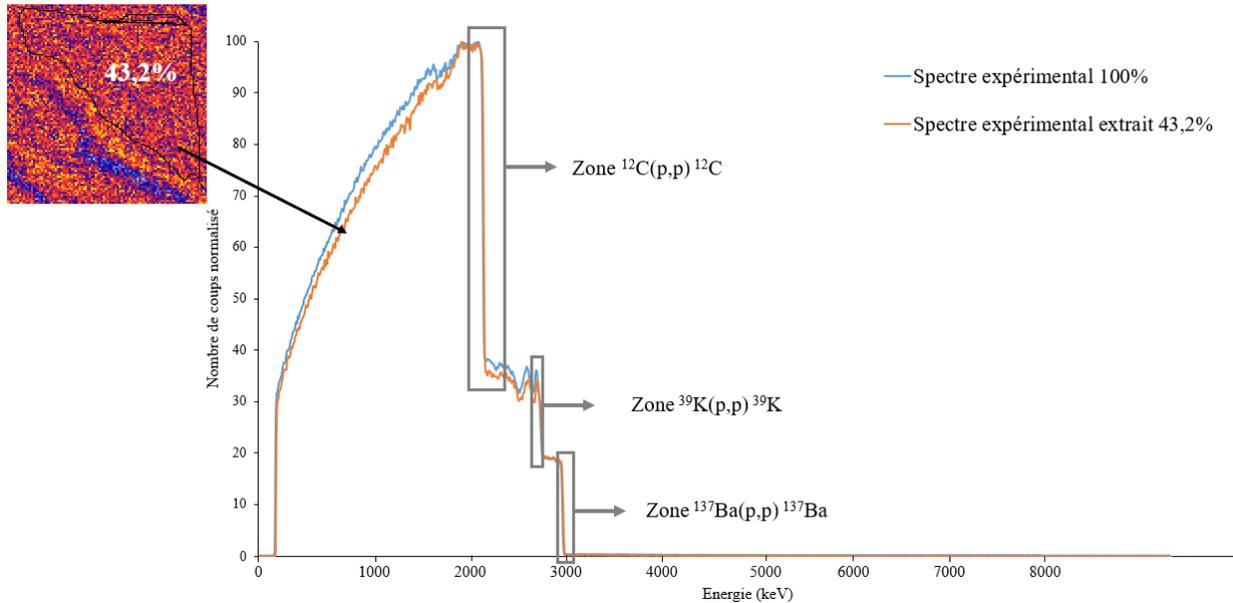


Figure 4–15. Spectres PES expérimentaux du composé α global et extrait obtenu sur une zone sélectionnée 43,2%

Après normalisation, ces deux spectres apparaissent tout à fait superposables. Par conséquent, la simulation du spectre correspondant à la totalité de la surface analysée est plus convenable afin d'améliorer la statistique de comptage. La modélisation de ce spectre est présentée Figure 4–16.

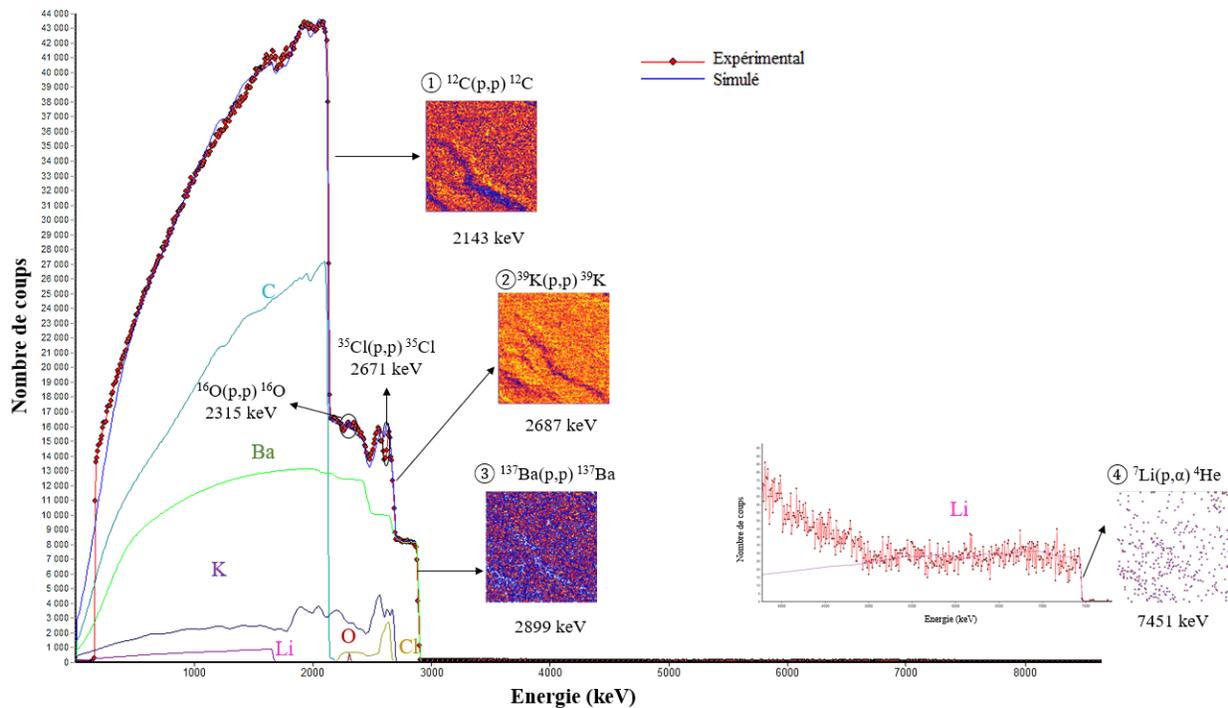


Figure 4–16. Spectres PES expérimental et simulé de l'échantillon de la phase α obtenus sur une zone sélectionnée et cartes élémentaires associées aux différentes régions d'intérêt du spectre

Cette modélisation permet de déduire que la phase α admet pour composition chimique $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$. En effet, hormis la présence d'un pic repéré vers 2315 keV dû à l'oxydation de surface de l'échantillon lors de son transfert vers la microsonde nucléaire, trois marches (① à ③) sont bien visibles aux basses énergies. Elles correspondent à la rétrodiffusion élastique du proton sur le carbone $^{12}\text{C}(\text{p},\text{p})^{12}\text{C}$ (vers 2143 keV), le potassium $^{39}\text{K}(\text{p},\text{p})^{39}\text{K}$ (à 2687 keV) et le baryum $^{137}\text{Ba}(\text{p},\text{p})^{137}\text{Ba}$ (2899 keV). Une quatrième région ④, observable à plus haute énergie, correspond à la réaction nucléaire des protons sur le lithium $^7\text{Li}(\text{p},\alpha)^4\text{He}$ à 7451 keV. Les cartes associées au spectre de la Figure 4–16 montrent une répartition élémentaire homogène pour cet échantillon. Les hétérogénéités visibles apparaissent alors plus comme des défauts de texture que des défauts chimiques.

La modélisation du spectre de la Figure 4–16 est réalisée à partir d'un échantillon modèle constitué de « tranches » d'épaisseur et de composition variables. Un schéma représentatif de l'échantillon modélisé est représenté Figure 4–17. L'évolution des concentrations élémentaires dans la profondeur de l'échantillon est tracée Figure 4–18.

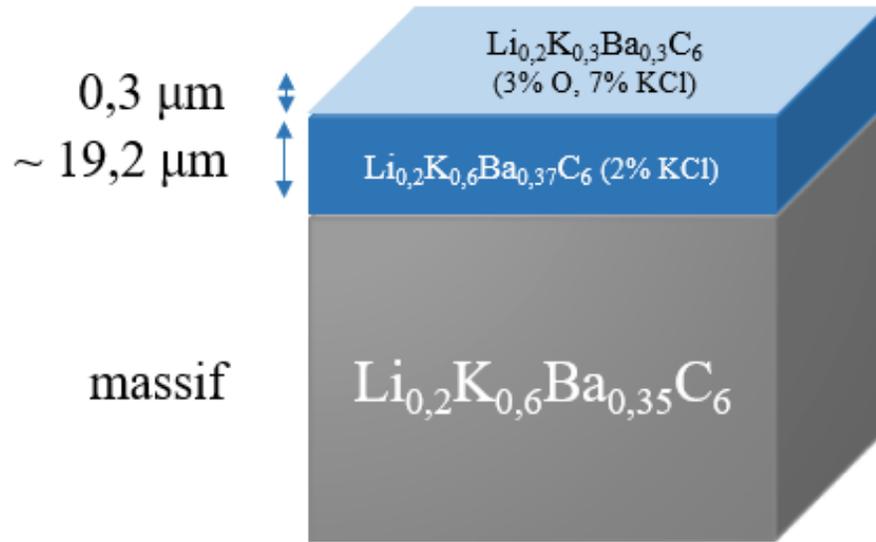


Figure 4–17. Représentation schématique des différentes couches utilisées pour modéliser l'échantillon de la phase α Li_{0,2}K_{0,6}Ba_{0,35}C₆

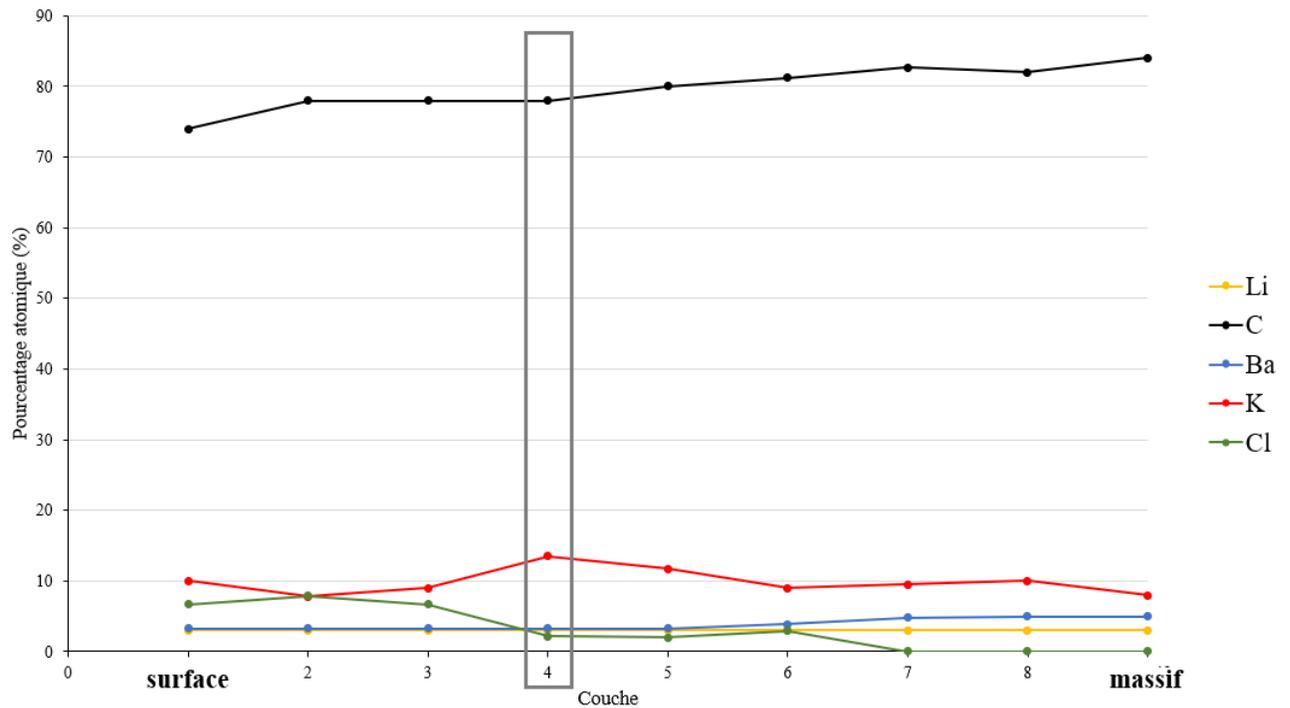


Figure 4–18. Evolution des concentrations élémentaires dans la profondeur de l'échantillon modélisé Figure 4–16

Les éléments sont uniformément répartis dans la profondeur, hormis du chlorure de potassium de surface ainsi qu'une surconcentration de potassium (couche n°4) probablement sous forme d'une inclusion métallique.

Les couches superficielles dégradées (Figure 4–17) suite au passage à l'air de l'échantillon représentent une épaisseur de 19,5 μm . Le cœur de l'échantillon est constitué d'un CIG quaternaire, caractérisé par une formule chimique $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$. Cette formule confirme la synthèse d'un nouveau composé quaternaire, obtenu pour la première fois sous forme d'un échantillon massif intercalé à cœur. Il renferme deux espèces métalliques de plus que le composé binaire BaC_6 , ce qui justifie la période d'identité de 650 ± 1 pm, plus élevée que celle de BaC_6 ($529 \pm 0,2$ pm). Par ailleurs, les teneurs en potassium et en baryum sont inférieures à celles que contient la phase β ; la période d'identité de cette nouvelle phase apparaît donc logiquement intermédiaire entre celle de BaC_6 et celle de la phase β .

3.3. Arrangement structural le long de l'axe \vec{c}

La détermination de la composition chimique de la phase α du système graphite-Ba/LiCl-KCl, soit $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$, permet l'analyse quantitative du diffractogramme 00l (Figure 4–13) pour la détermination de la séquence d'empilement du composé le long de l'axe \vec{c} . Les données expérimentales et calculées sont regroupées dans le Tableau 4-3, les profils de densités électroniques correspondants sont superposés Figure 4–19.

Tableau 4-3. Facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions 00l utilisés pour le calcul des profils de densité électronique de la phase α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$

| 00l | 2θ ($^\circ$, $\lambda_{\text{MoK}\alpha 1}$) | d (pm) | I_c (pm) | F_{00l} exp. | F_{00l} calc. |
|-----|---|--------|------------|----------------|-----------------|
| 001 | 6,25 | 650,5 | 650,5 | -11,7 | -11,6 |
| 002 | 12,55 | 324,5 | 649,0 | 100,0 | 100,0 |
| 003 | 18,85 | 216,6 | 649,8 | -7,8 | -7,9 |
| 004 | 25,30 | 162,0 | 648,0 | 57,8 | 53,5 |
| 005 | 31,75 | 129,8 | 649,0 | -11,7 | -9,8 |
| 006 | 38,35 | 108,0 | 648,0 | 24,7 | 35,6 |
| 007 | 45,03 | 92,7 | 648,9 | -12,9 | -7,9 |

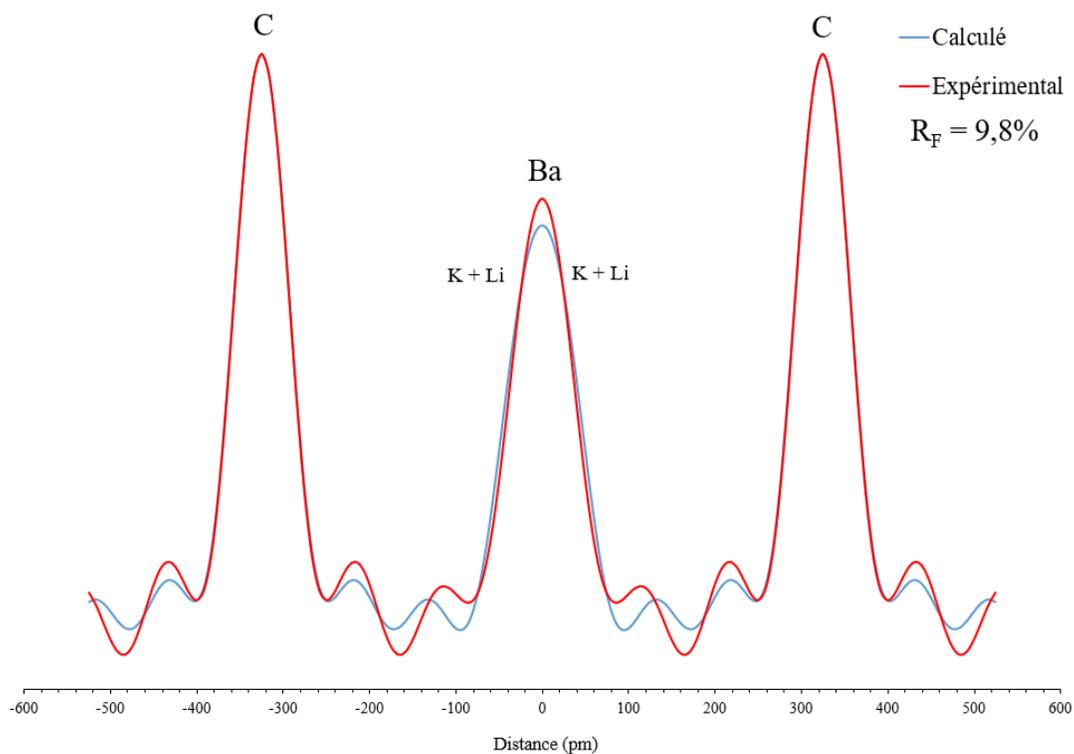


Figure 4–19. Profils de densité électronique le long de l'axe \vec{c} de la phase α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$

Le profil de densité électronique révèle une couche centrale de baryum entourée par deux couches symétriques de potassium et de lithium, l'ensemble étant encadré par deux feuillets de graphène. L'insérat est donc formé d'un feuillet tricouche (K+Li)-Ba-(K+Li). Le facteur résiduel vaut 9,8% sans correction de l'agitation thermique ($B = 0 \text{ \AA}^2$), ce qui confirme le bon accord entre le modèle et l'expérience.

La séquence d'empilement unidimensionnelle le long de l'axe \vec{c} du composé α est schématisée Figure 4–20.

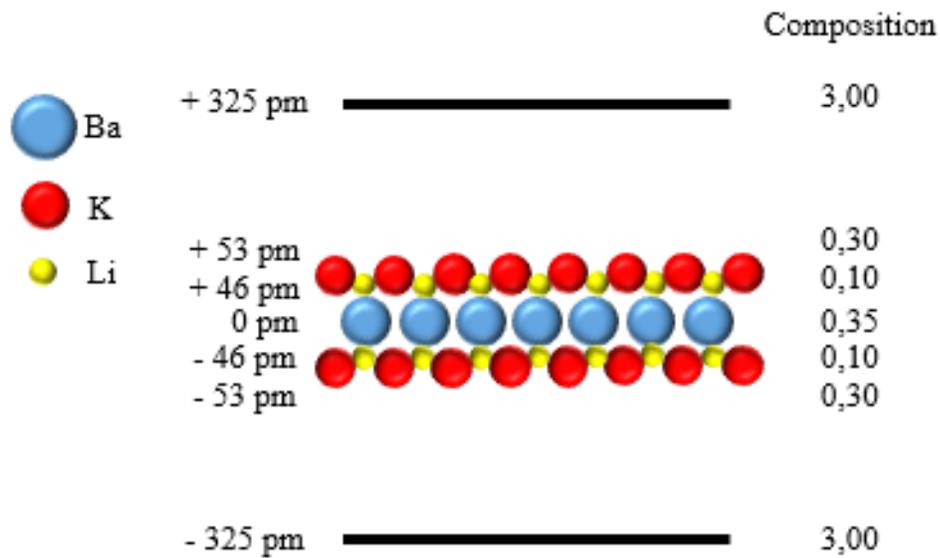


Figure 4–20. Modèle de la séquence d’empilement atomique le long de l’axe \vec{c} de la phase α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$

La comparaison des séquences d’empilements du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$ et le BaC_6 peut être réalisée par superposition des profils de densité électronique (Figure 4–21).

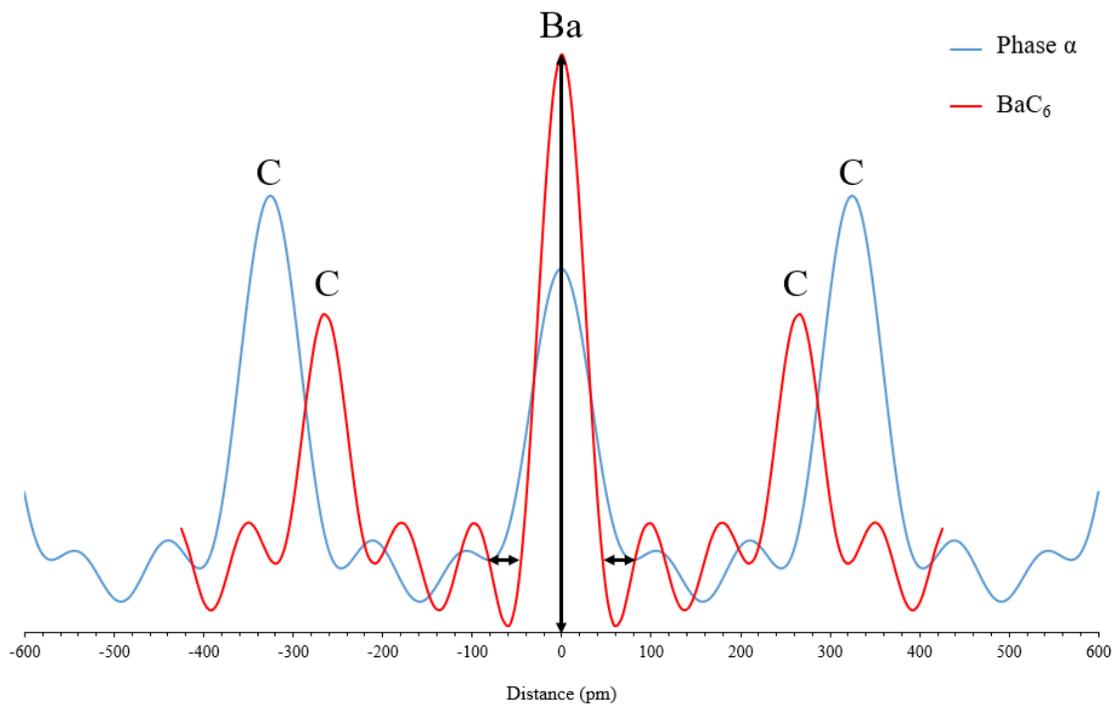


Figure 4–21. Profils de densité électronique le long de l’axe \vec{c} de BaC_6 et de la phase α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$

La densité électronique centrale le long de l'axe \vec{c} est plus étalée au centre du feuillet inséré dans le cas du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$ que dans celui du composé binaire. Ceci est lié à la présence des couches de potassium et de lithium à proximité de la couche centrale de baryum à des distances respectives de 46 et 53 pm du centre. La densité électronique est plus intense au centre du feuillet dans le cas du composé binaire BaC_6 , dont l'insérat est plus riche en électrons, que celui du composé α . Ce dernier, de formule globale $\text{M}_{1,15}\text{C}_6$ reste tout de même entièrement plus riche en atomes métalliques que le composé binaire MC_6 . Cette comparaison permet de conforter le profil de densité électronique proposé pour le composé α .

3.4. Etude structurale bi- et tri-dimensionnelle

3.4.1. Maille plane du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$

Le diffractogramme $hk0$ du composé α , représenté Figure 4–22, montre les réflexions des chlorures ainsi qu'une famille de pics attribués au composé α qui ont pu être indexés.

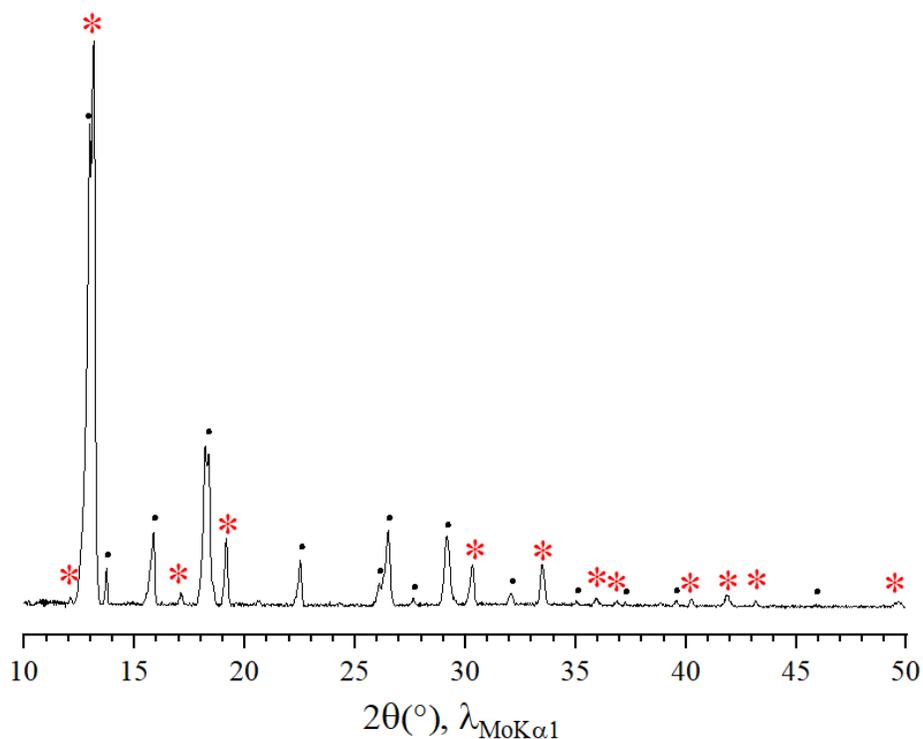


Figure 4–22. Diffractogramme $hk0$ de la phase α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$ (*) avec (●) LiCl ou KCl (ICDD_{LiCl}: 04-016-2980 – ICDD_{KCl}: 04-007-3113)

En effet, les réflexions à $19,2^\circ$, $33,5^\circ$ et $38,8^\circ$ 2θ sont superposées aux positions théoriques des réflexions 100, 110 et 200 du graphite, ce qui témoigne d'une relation de commensurabilité entre la maille plane de la phase α et le sous-réseau graphitique. Toutes les mailles commensurables possibles ont été calculées jusqu'à un nombre d'atomes de carbone $N = 54$ (pour les mailles obliques, seulement jusqu'à $N = 24$) ; il en résulte qu'une maille de symétrie hexagonale, commensurable avec celle du feuillet de graphène, permet l'indexation du diagramme de diffraction $hk0$, tel que présenté Figure 4–23.

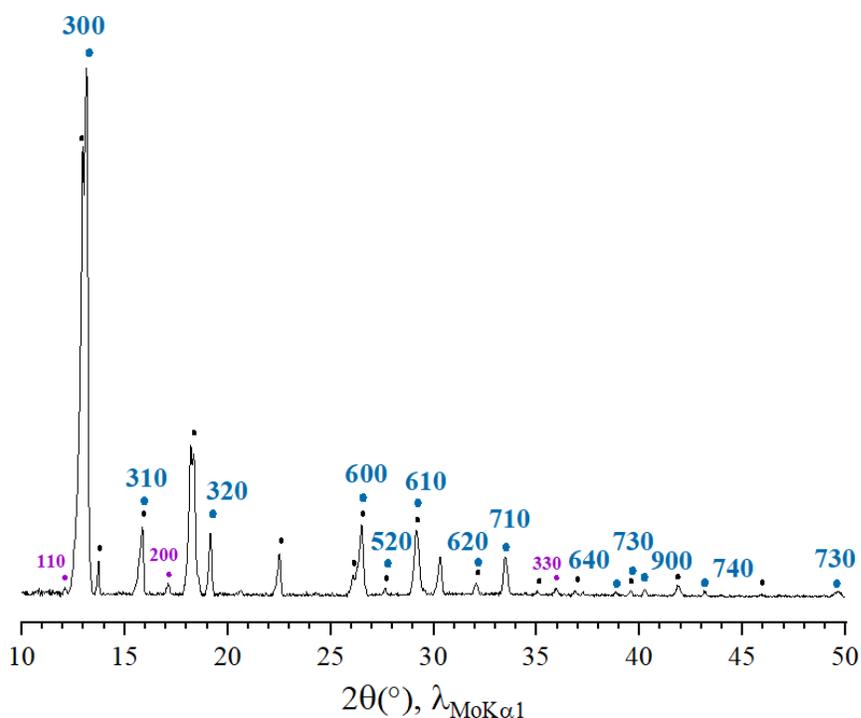


Figure 4–23. Diffractogramme $hk0$ de la phase α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$ (●) avec (●) Ba (ICDD : 04-001-6704) et (●) LiCl ou KCl (ICDD_{LiCl} : 04-016-2980 – ICDD_{KCl} : 04-007-3113)

La maille plane de ce CIG, de symétrie hexagonale et de paramètres $a = b = a_g\sqrt{19} = 1074$ pm, contient 38 atomes de carbone. L'expression de cette maille, représentée (Figure 4–24), peut être donnée sous la forme $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R36^\circ$. Les vecteurs \vec{a} et \vec{b} correspondants peuvent s'exprimer ainsi : $\vec{a} = 2\vec{a}_g - 3\vec{b}_g$ et $\vec{b} = 3\vec{a}_g + 5\vec{b}_g$.

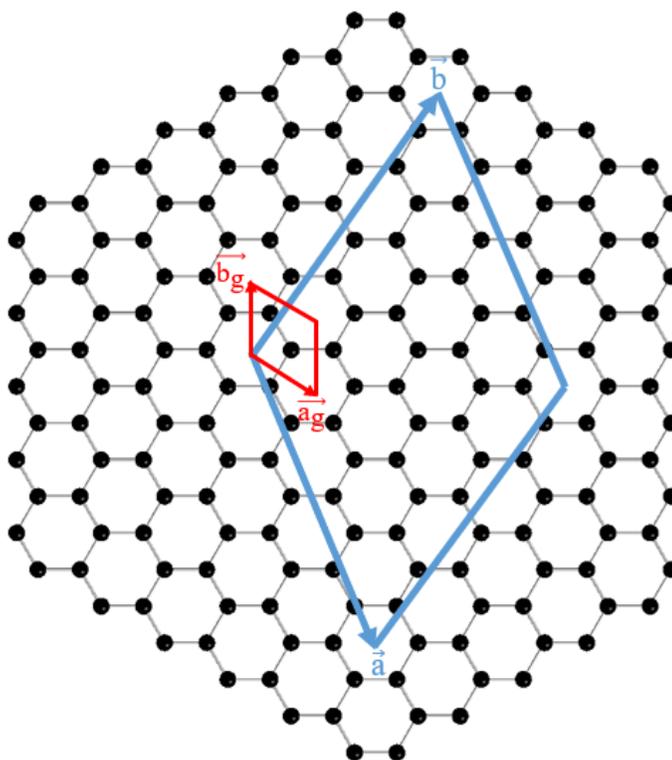


Figure 4–24. Mailles planes 2D du graphite (—) et de la phase α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$ (—) tournées de 36° l'une par rapport à l'autre

Hormis sa symétrie hexagonale, cette maille est complètement différente de celle de la phase β , et bien sûr aussi de celle du composé binaire BaC_6 .

3.4.2. Etude radiocristallographique du transfert de charge

Tout comme pour la phase β $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$, l'insertion des atomes de lithium, potassium et baryum entre les feuillets de graphène conduit à un allongement de la liaison C-C, lié au transfert de charge qui s'effectue au profit de ces derniers. La distance C-C peut être estimée à l'aide du diagramme $hk0$ du composé, enregistré en présence de diamant utilisé comme étalon interne (Figure 4–25).

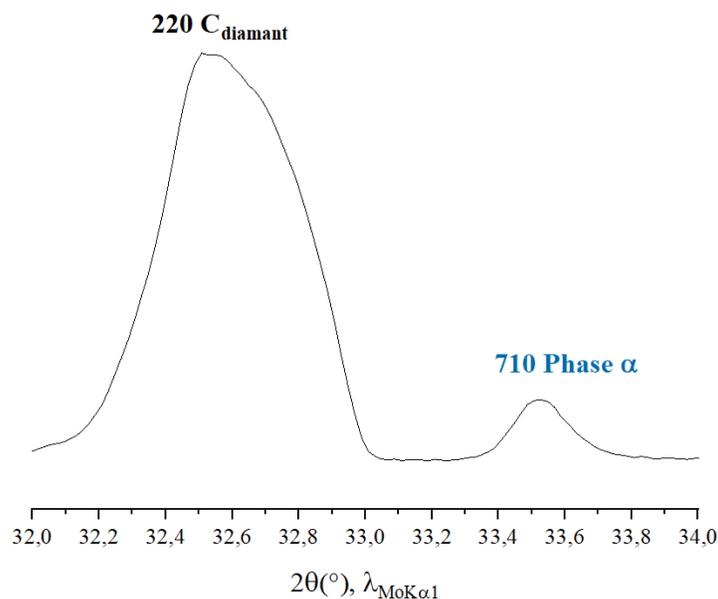


Figure 4–25. Diffractogramme $hk0$ de la phase α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$ entre 32 et $34^\circ 2\theta$ avec ajout de diamant comme étalon interne

Le paramètre a du composé α vaut $1072,6$ pm lorsqu'il est calculé à partir de la distance réticulaire de la réflexion 710 (aussi 110 du graphite). La valeur de la distance C-C intraplanaire vaut alors $142,06$ pm, ce qui correspond à un allongement de $0,06$ pm. Le transfert de charge, évalué en utilisant la relation de Pietronero et Strässler (3 – 4), de $0,004$ e⁻/C est nettement plus faible que celui observé dans la phase β ($0,03$ e⁻/C) ou dans les composé binaires BaC_6 ($0,06$ e⁻/C) et KC_8 ($0,042$ e⁻/C). Cette faible valeur pourrait s'expliquer par la quantité d'électrons transférés ; celle-ci est en effet réduite par rapport à celle déterminée dans les autres composés du système graphite-Ba/LiCl-KCl. Le composé α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$ contient moins de métal lourd, divalent, que la phase β $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$, mais également que le composé binaire. De plus, la distance entre les feuillets de graphène et la couche centrale de baryum vaut $322,5$ pm dans la phase α , valeur plus élevée que dans le composé binaire ($264,5$ pm), et également plus grande que la distance entre les feuillets de graphène et le milieu de la couche K-Ba dans la phase β ($281,5$ pm), ce qui peut rendre plus difficile le transfert de charge de l'insérat vers ces derniers.

3.4.3. Structure tridimensionnelle du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$

Un cliché de cristal tournant présenté Figure 4–26 a été réalisé sur le composé α afin d'étudier la séquence d'empilement hôte-insérat, et donc l'ordre tridimensionnel du composé.

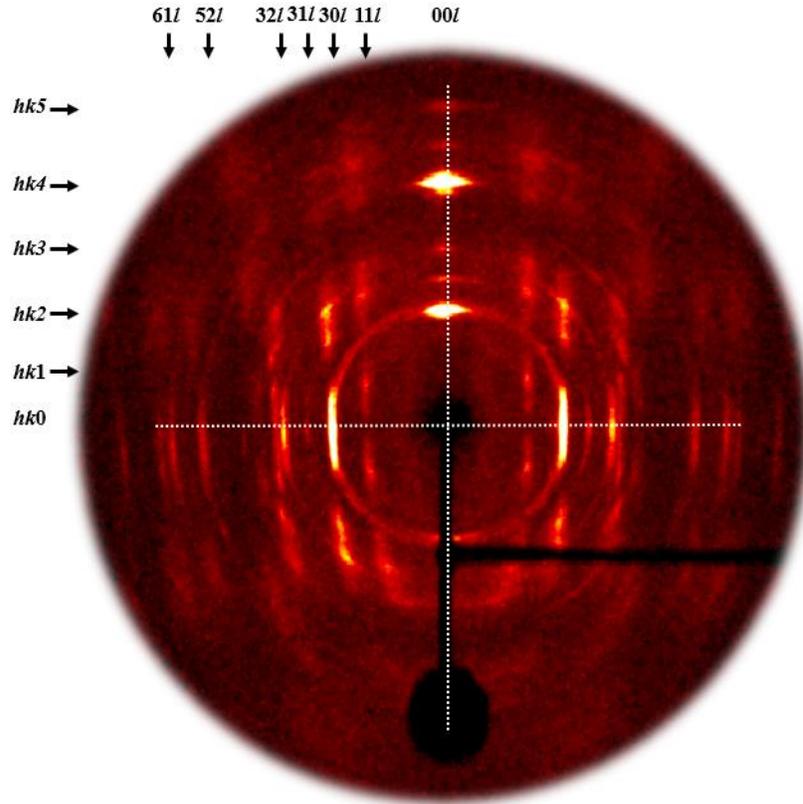


Figure 4–26. Cliché de cristal tournant de la phase $\alpha \text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$ ($\lambda_{\text{MoK}\alpha 1} = 70,926 \text{ pm}$)

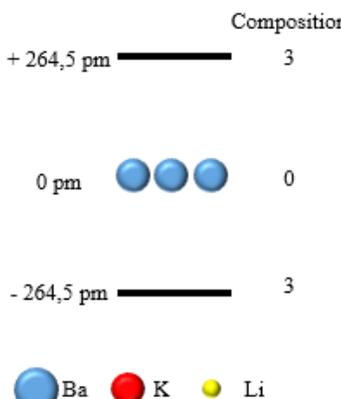
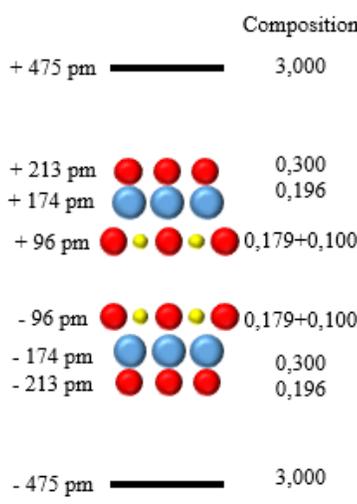
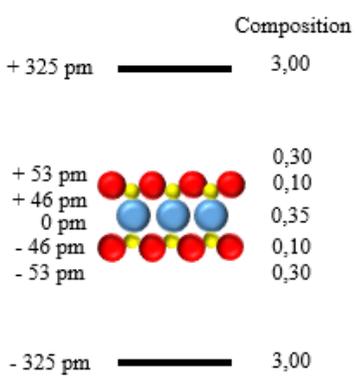
Ce cliché fournit plusieurs renseignements. La réflexion 300 de la strate équatoriale est la plus intense, ce qui est en bon accord avec le diffractogramme $hk0$ correspondant (Figure 4–23). L'indexation de ce cliché permet également de confirmer la valeur du paramètre a (1072,7pm) déjà déterminée à partir du diffractogramme $hk0$ (Figure 4–25). De plus, les positions et les intensités des réflexions de la rangée $00l$ sont compatibles avec le diffractogramme $00l$ correspondant (Figure 4–13). L'absence de la réflexion 001 est justifiée par sa faible intensité d'une part, et par le manque de contraste obtenu sur le cliché enregistré d'autre part. La détermination du paramètre c de la maille est possible à partir des strates hkl . La strate $hk1$ est alignée avec la position théorique de la réflexion 001, par exemple, validant l'équivalence entre

le paramètre c de la maille et la période d'identité, soit 650 pm. Cette analyse permet de conclure que la séquence d'empilement de ce composé est $A\alpha A\alpha\dots$

Les analyses précédentes ont permis la résolution de la structure cristalline de la phase α de formule chimique $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$ cristallisant dans une maille hexagonale d'expression $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R36^\circ$ de paramètres $a = b = 1072,6$ pm et $c = I_C = 650$ pm.

En guise de conclusion de cette étude structurale, le Tableau 4-4 regroupe les différentes caractéristiques structurales des composés d'intercalation du système graphite-Ba/LiCl-KCl mis en évidence au cours de ce travail.

Tableau 4-4. Comparaison des propriétés structurales des CIG obtenus dans le système graphite-Ba/LiCl-KCl

| | BaC₆ | β ($\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$) | α ($\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$) |
|--|---|--|---|
| d_i (pm) | 529 ± 0,2 pm | 950 ± 1 pm | 650 ± 1 pm |
| Structure et composition 1D le long de l'axe \vec{c} |  |  |  |
| Maille 2D | Hexagonale $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ | Hexagonale $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ | Hexagonale $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R36^\circ$ |
| Paramètres de maille | $a = b = a_g\sqrt{3}$ $c = 2I_C$ | $a = b = 3a_g\sqrt{3}$ $c = I_C$ | $a = b = a_g\sqrt{19}$ $c = I_C$ |
| Séquence d'empilement | $A\alpha A\beta\dots$ | $A\alpha A\alpha\dots$ | $A\alpha A\alpha\dots$ |

4. Mécanisme d'intercalation : de BaC₆ vers la phase α

Afin de comprendre les étapes permettant l'obtention des nouvelles phases α et β , une série d'expériences a été réalisée en respectant les mêmes conditions de synthèse ; 2% at. Ba, 450°C, faible homogénéisation dans la boîte à gants et une période d'agitation pendulaire du four (4^{ème} jour). Seule la durée de réaction a été modifiée, et des analyses par DRX *ex situ* ont été réalisées. Les diffractogrammes 00*l* correspondants sont représentés Figure 4–27.

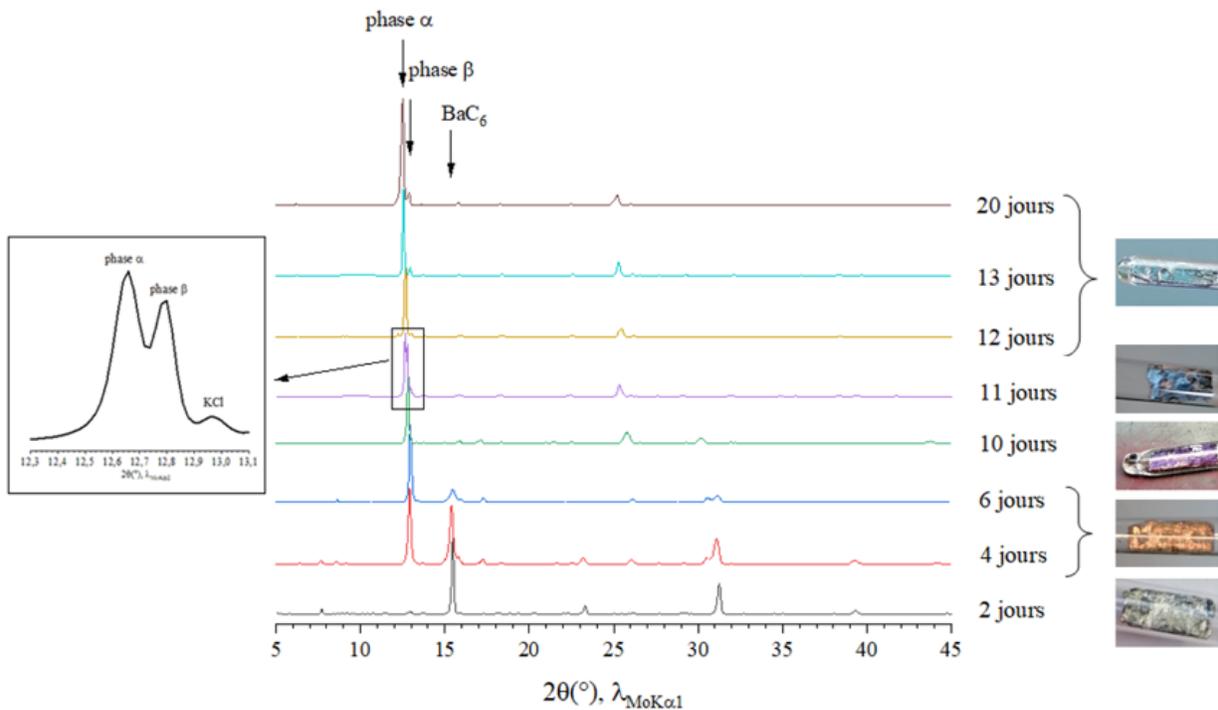


Figure 4–27. Diffractogrammes 00*l* des composés du système graphite-Ba/LiCl-KCl pour différentes durées de réaction et photographies correspondantes des échantillons

Tout d'abord, il est remarquable de noter la variation de couleurs des échantillons au fur et à mesure de l'augmentation de la durée de réaction.

L'intercalation débute par l'insertion du lithium entre les feuillets de graphène comme détaillé par Fauchard *et al.* [89]. À l'issue de 2 jours de réaction, le baryum s'est substitué au lithium pour former le composé binaire BaC₆ (argenté). À partir du 4^{ème} jour, la phase β Li_{0,2}K_{0,75}Ba_{0,6}C₆ commence à apparaître avec toutefois la persistance de BaC₆ (l'échantillon biphasé est de couleur bronze) dont la quantité diminue progressivement pour disparaître totalement après 10 jours

de réaction. La phase β (de couleur indigo) est alors isolée, et l'échantillon est inséré à cœur. Puis, la phase α apparaît après 24h de réaction supplémentaires, et l'échantillon biphasé $\alpha+\beta$ est bleu foncé. La coexistence des deux phases est visible à l'aide de l'insert de la Figure 4–27. Finalement, à partir du 12^{ème} jour, le composé α -Ba bleu clair est obtenu seul, et de manière stable même après 20 jours de réaction.

Une proposition de mécanisme expliquant cette succession de composés est schématisée Figure 4–28.

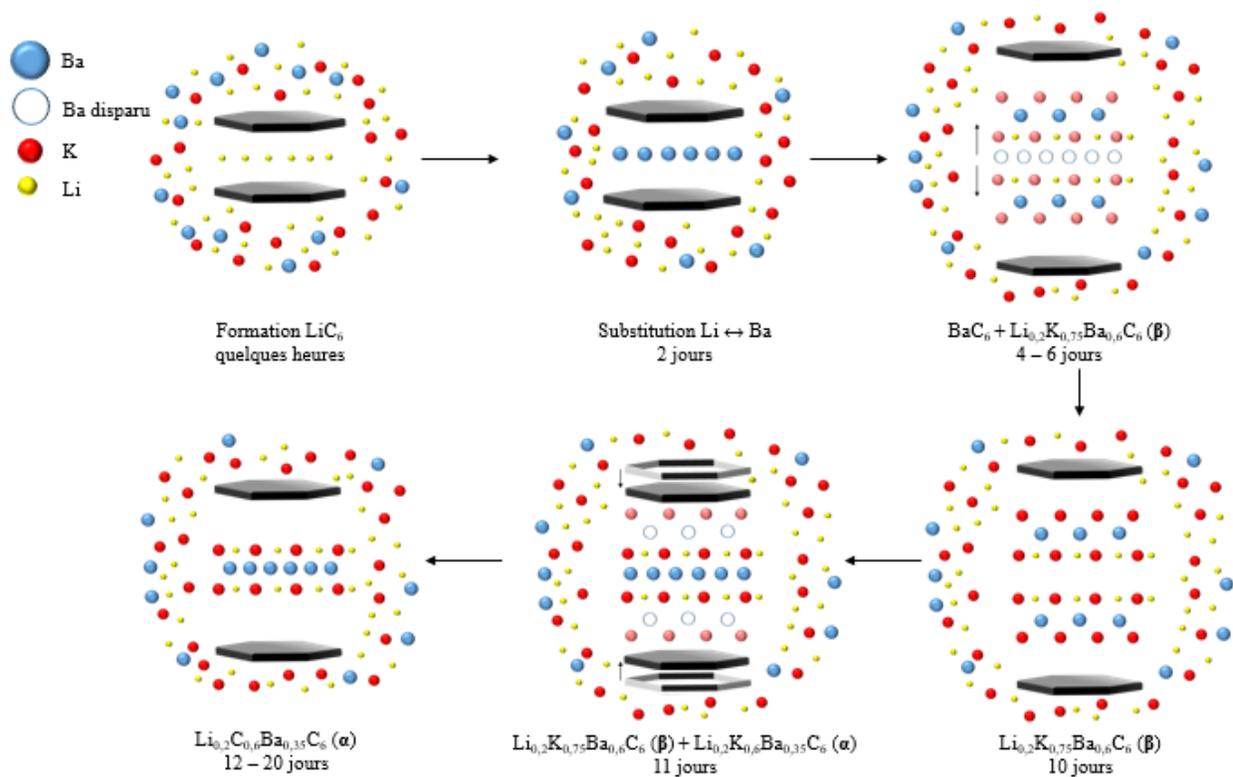


Figure 4–28. Représentation schématique du mécanisme réactionnel, depuis le composé binaire BaC_6 jusqu'à la phase quaternaire α -Ba $\text{Li}_{0.2}\text{K}_{0.6}\text{Ba}_{0.35}\text{C}_6$

Dans un premier temps, le binaire BaC_6 est obtenu. Puis, du fait de la faible dissolution des ions Ba^{2+} dans le milieu réactionnel, l'activité chimique des ions K^+ et Li^+ s'en trouve accrue, ce qui conduit à leur co-intercalation après 4 jours de réaction. Cette co-insertion s'accompagne d'une désintercalation partielle du baryum et du dédoublement de la couche centrale métallique. L'insertion d'une quantité supplémentaire de métal (composé β de formule générale $\text{M}_{1,55}\text{C}_6$) permet l'écartement des feuillets de graphène, avec augmentation de période d'identité (de $529 \pm 0,2$ pm à 950 ± 1 pm) le long de l'axe \vec{c} .

Puis, le composé α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$ est obtenu suite à une désintercalation partielle des couches de potassium et de baryum, ce qui s'accompagne par la coalescence des deux couches de baryum en une centrale et à la répartition des ions K^+ et Li^+ de part et d'autre de ce feuillet central. Ceci conduit à la contraction du CIG et à la diminution de la période d'identité de cette phase (650 ± 1 pm).

5. Conclusion

Les réactions d'intercalation étudiées au sein du système graphite-Ba/LiCl-KCl ont abouti, en plus du binaire BaC_6 inséré à cœur, à l'obtention de deux nouveaux composés quaternaires de premier stade, nommés α et β , dont les échantillons sont eux aussi intercalés à cœur. Les études par diffraction des rayons X et microsonde nucléaire ont permis de déterminer les structures et les compositions chimiques de ces deux phases.

Les mailles planes de ces deux composés inédits sont de géométrie hexagonale. Les séquences d'empilement le long de l'axe \vec{c} de α et β ont pu être affinées grâce aux analyses par faisceau de protons conduisant aux formules chimiques respectives $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$ et $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$.

Concernant la phase β ($I_c = 950 \pm 1$ pm), une structure composée de quatre couches épaisses entre les feuillets de graphène a été déterminée. Sa maille bidimensionnelle, commensurable, est de géométrie $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$. Quant à la phase α ($I_c = 650 \pm 1$ pm), un modèle de feuillet inséré pentacouche a été proposé. Les données collectées ont conduit à une maille plane de type $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R36^\circ$. Pour ces deux phases, les clichés de cristal tournant ont permis de déterminer que le paramètre c est égal à la période d'identité I_c , ce qui implique une séquence d'empilement hôte-insérat le long de l'axe \vec{c} de type $A\alpha A\alpha$. Une étude par DRX *ex situ* a été réalisée afin de proposer un mécanisme réactionnel expliquant la formation des deux nouvelles phases à partir du composé binaire BaC_6 .

Chapitre 5
Explorations du système graphite-Sr/LiCl-KCl

Au cours de ce travail, l'utilisation de sels fondus n'a pas seulement permis de synthétiser le composé binaire SrC_6 sous forme d'un échantillon massif intercalé à cœur, mais également d'élaborer deux nouveaux composés quaternaires à base de strontium, dénommés α et β , présentant des similitudes avec les phases équivalentes du système graphite-Ba/LiCl-KCl.

Contrairement aux CIG à base de baryum, la détermination des paramètres optimaux de synthèse de ces phases reste à conforter. Le travail présenté dans ce chapitre consiste en premier lieu en l'étude structurale et chimique des nouvelles phases α et β obtenues. Dans un second temps, une analyse calorimétrique du milieu réactionnel Sr/LiCl-KCl est présentée, qui doit permettre de mieux appréhender les mécanismes d'intercalation.

1. Phase α : $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$

Malgré les difficultés rencontrées pour obtenir de façon reproductible des échantillons de la phase α -Sr, des études structurales et chimiques ont pu être réalisées sur un échantillon synthétisé à partir de 2% at. de strontium dissous dans l'eutectique LiCl-KCl, à l'issue d'une réaction à 450°C pendant 8 jours. Si l'impact de l'homogénéisation du milieu réactionnel dans la boîte à gants et durant la réaction a été évalué, les paramètres clefs permettant d'isoler d'une façon systématique une telle phase reste encore à définir.

1.1. Etude préliminaire par diffraction 00l

Le diagramme de diffraction 00l réalisé sur un échantillon de la phase α -Sr est représenté Figure 5-1.

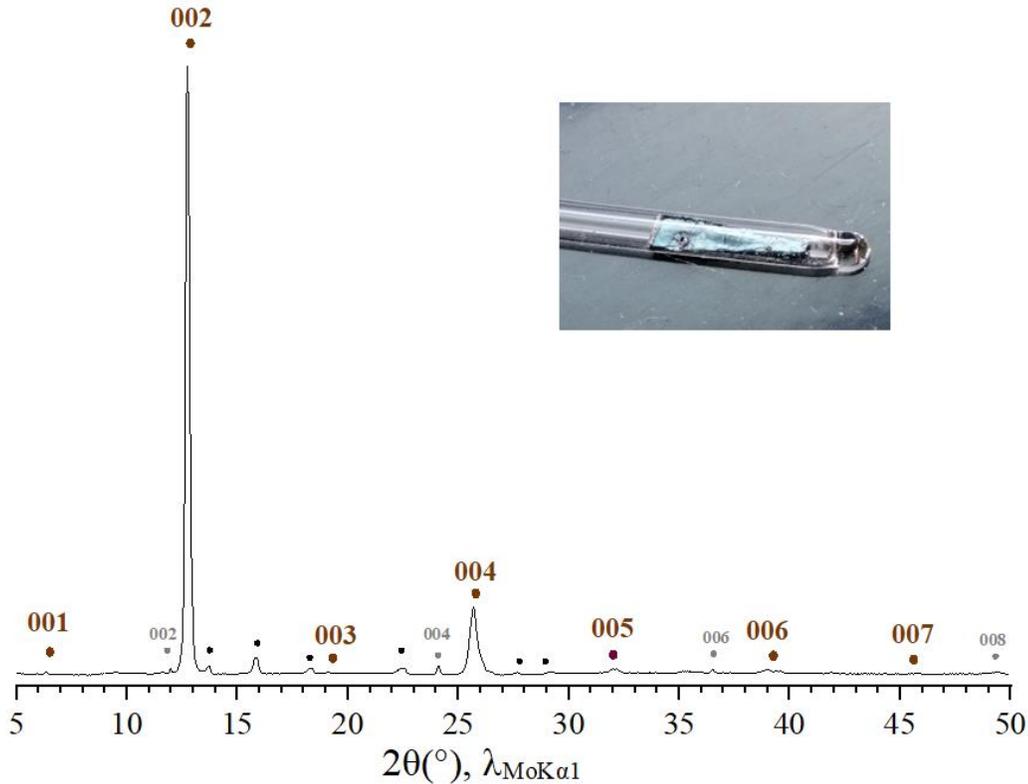


Figure 5-1. Diffractogramme 00l de la phase α (●) avec (●) C graphite (ICDD : 04-007-2081) ; (●) LiCl ou KCl (ICDD_{LiCl}: 04-016-2980 – ICDD_{KCl}: 04-007-3113) et photographie de l'échantillon étudié

Une famille de réflexions 00l est facilement identifiée pour la phase majoritaire α même si la présence de graphite (en quantité extrêmement faible) et de sels de surface semble encore persister. En considérant un composé de premier stade, la distance interplanaire vaut approximativement 640 ± 1 pm, supérieure à celle du composé binaire de premier stade SrC_6 ($494 \pm 0,3$ pm), différente de celle d'un hypothétique composé binaire de stade 2 (829 ± 1 pm) et légèrement plus faible que celle du composé quaternaire équivalent à base de baryum (650 ± 1 pm). La couleur bleu clair de l'échantillon, alors que SrC_6 est argenté, marque également la particularité de ce composé à base de strontium, et plutôt sa ressemblance avec son équivalent à base de baryum.

1.2. Composition chimique de la phase α

Comme pour les échantillons précédents, plusieurs régions ont été analysées par faisceau de protons H^+ . La Figure 5–2 représente les spectres, expérimental et simulé, représentatifs de l'échantillon étudié.

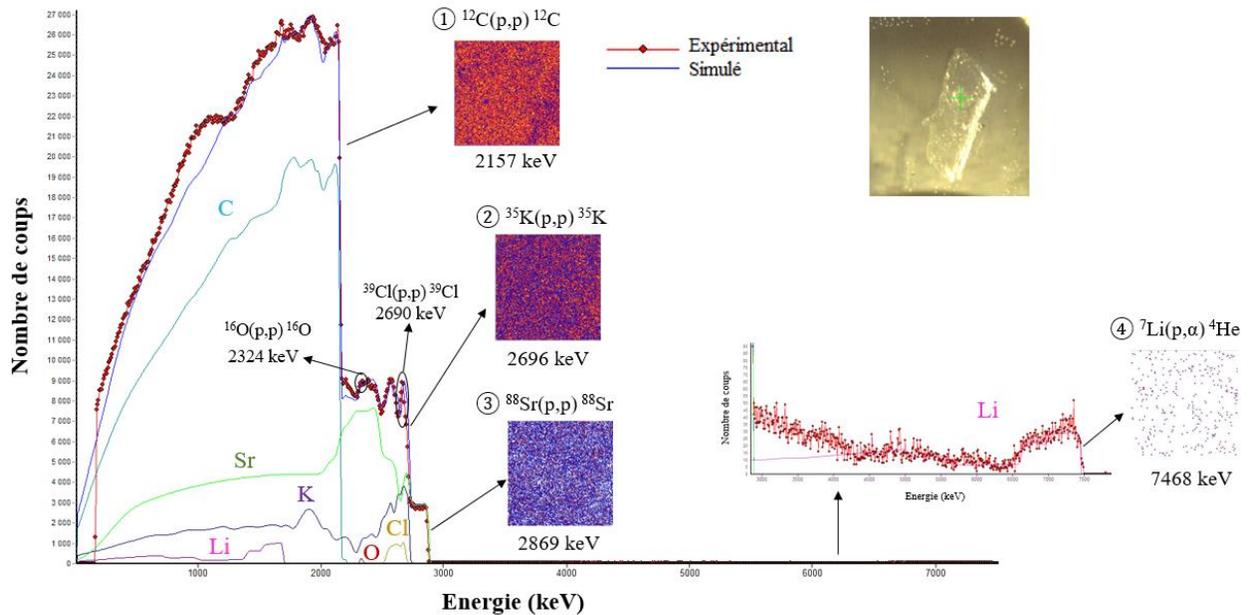


Figure 5–2. Spectres PES expérimental et simulé de l'échantillon de la phase α obtenus sur une zone sélectionnée (pointée vert sur la photo) et cartes élémentaires associées aux différentes régions d'intérêt du spectre

Les cartes élémentaires correspondant aux différentes régions d'intérêt du spectre révèlent l'homogénéité remarquable de cet échantillon. Le spectre expérimental présenté en rouge est en bon accord avec le spectre simulé tracé en bleu. Tous les éléments (Li, C, K, Cl et Sr) du milieu réactionnel sont présents dans l'échantillon final. Néanmoins, ce spectre présente principalement trois marches intenses ①, ② et ③ indiquant les trois éléments majoritaires composant cet échantillon. Ces marches (Figure 5–2) correspondent respectivement aux interactions de type rétrodiffusion élastique du proton sur le carbone $^{12}C(p,p)^{12}C$ (2157 keV), le potassium $^{35}K(p,p)^{35}K$ (2696 keV) et le strontium $^{88}Sr(p,p)^{88}Sr$ (2869 keV). Les réactions nucléaires des protons sur le lithium ($^7Li(p,\alpha)^4He$, région ④) sont observables de façon bien discriminées à plus haute énergie sur le spectre (vers 7468 keV), avec toutefois une faible intensité de signal.

Un spectre simulé tel que celui de la Figure 5–2 est déterminé à partir d’un échantillon modèle constitué de « tranches » d’épaisseur et de composition variables. Un schéma représentatif de l’échantillon modélisé est représenté Figure 5–3. L’évolution du profil de concentration en profondeur des différents éléments intercalés est tracée Figure 5–4.

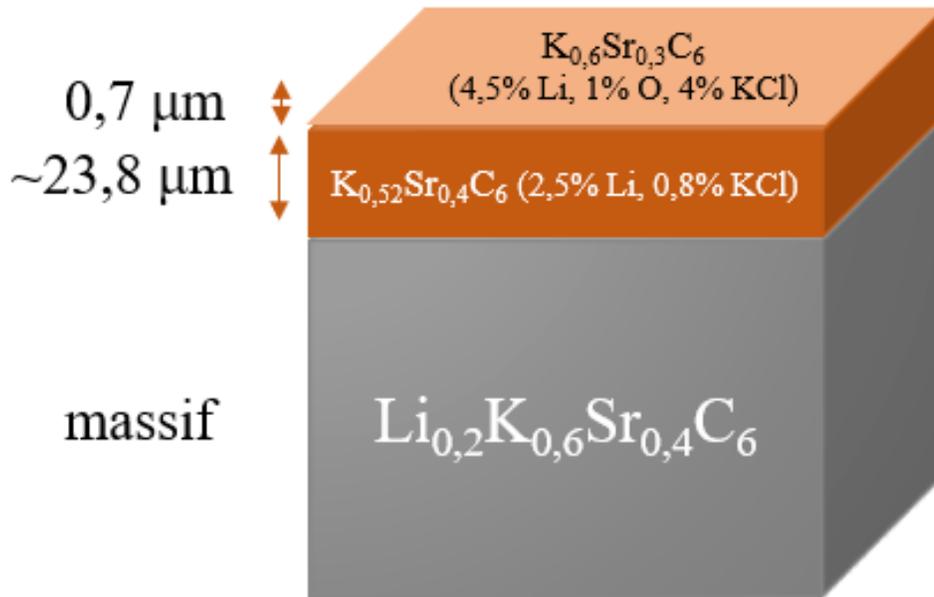


Figure 5–3. Représentation schématique des différentes couches utilisées pour modéliser l’échantillon de la phase $\alpha \text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$

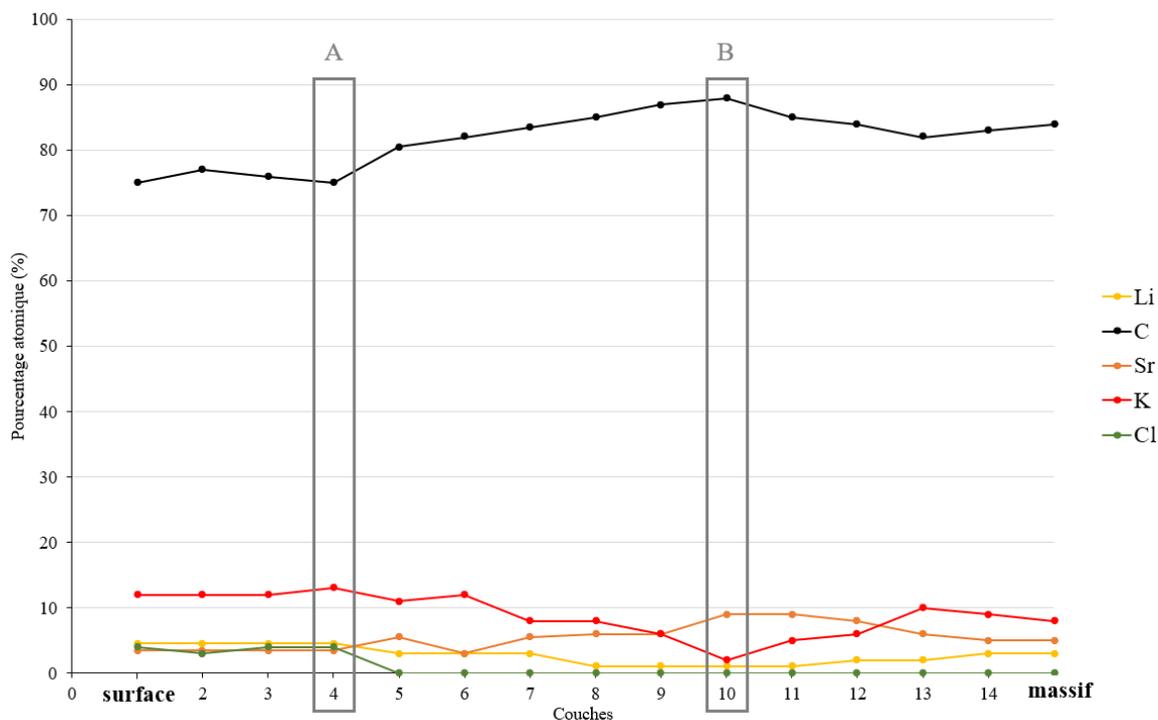


Figure 5-4. Evolution des concentrations élémentaires dans la profondeur de l'échantillon modélisé Figure 5-2

Les deux premières subdivisions de l'échantillon (Figure 5-3) correspondent à des couches superficielles (épaisseur totale de 24,5 μm) du composé, probablement altéré du fait de l'exposition de l'échantillon à l'air lors du transfert dans la chambre d'analyse. La zone profonde, en gris, correspond à l'échantillon massif.

L'analyse des différentes couches révèle une composition en accord (sauf pour les couches de surface) avec celle d'une nouvelle phase $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$. Toutefois, quelques défauts sont détectés, ce qui est visible sur la Figure 5-4 par deux zones notées A et B. La zone A, correspondant à la couche 4, marque la dernière couche présentant des résidus de chlorure de potassium. La zone B montre une diminution de la quantité de potassium avec une augmentation simultanée des teneurs en carbone et en strontium, ce qui pourrait signaler la présence d'une zone intercalée de type composé binaire SrC_6 . La teneur en lithium reste environ constante quelle que soit la profondeur sondée.

Hormis cette analyse des défauts de surface, il est possible de valider une composition de 3%at. Li, 84%at. C, 5%at. Sr et 8%at. K, aboutissant à la formule générale $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$ pour la phase α intercalée à cœur.

Cette composition élémentaire est très proche de celle de la phase α du système graphite-Ba/LiCl-KCl dont la formule est $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$. Ce constat autorise une analogie entre ces deux composés, au niveau de la couleur des échantillons et de leur période d'identité, et induit ainsi une possible similitude des séquences d'empilement le long de l'axe \vec{c} . De même, les études bi- et tridimensionnelle pourraient conduire à mettre en évidence des ressemblances structurales.

1.3. Arrangement structural le long de l'axe \vec{c}

La détermination de la composition chimique de la phase α du système graphite-Sr/LiCl-KCl ainsi que l'analyse quantitative du diffractogramme $00l$ (Figure 5-1) permettent la modélisation de la séquence d'empilement dans la direction de l'axe \vec{c} du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$. Le Tableau 5-1 regroupe les données expérimentales et calculées permettant la superposition des profils correspondants, représentés Figure 5-5.

Tableau 5-1. Facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions $00l$ utilisés pour le calcul des profils de densité électronique de la phase α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$

| $00l$ | 2θ ($^\circ$, $\lambda_{MoK\alpha 1}$) | d (pm) | I_c (pm) | F_{00l} exp. | F_{00l} calc. |
|-------------------------|---|----------------------------|------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| 001 | 6,34 | 641,9 | 641,9 | -20,4 | -20,4 |
| 002 | 12,55 | 319,7 | 639,4 | 100,0 | 100,0 |
| 003 | 18,85 | 213,0 | 639,0 | -5,9 | -12,8 |
| 004 | 25,30 | 159,7 | 638,8 | 56,3 | 52,8 |
| 005 | 31,75 | 128,4 | 642,0 | -18,8 | -14,8 |
| 006 | 38,35 | 106,4 | 638,4 | 25,4 | 32,5 |
| 007 | 45,03 | 91,2 | 638,4 | -15,4 | -15,6 |

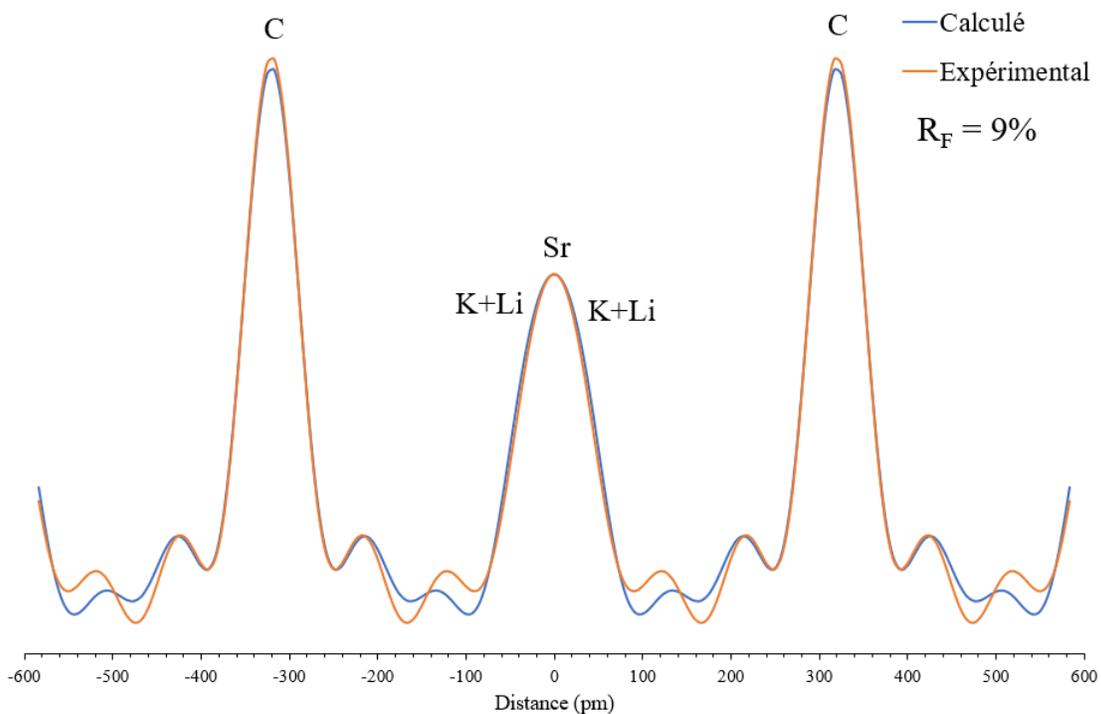


Figure 5-5. Profils de densité électronique le long de l'axe \vec{c} de la phase α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$

Les profils de densité électronique révèlent un feuillet inséré formé d'une couche centrale de strontium entourée par deux couches symétriques de potassium et de lithium, le tout encadré par deux feuillets de graphène. Le facteur résiduel vaut 9% en tenant compte de l'agitation thermique ($B = 1,9 \text{ \AA}^2$), ce qui confirme le bon accord entre le modèle et l'expérience.

Ces profils permettent de schématiser la séquence d'empilement unidimensionnelle le long de l'axe \vec{c} du composé α représentée Figure 5-6.

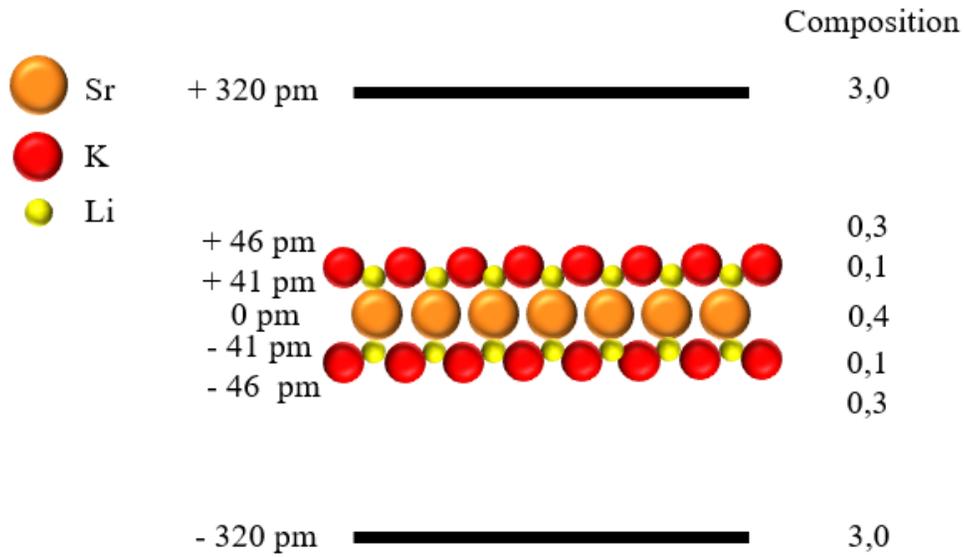


Figure 5-6. Modèle de la séquence d'empilement atomique le long de l'axe \vec{c} de la phase α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$

La comparaison des séquences d'empilement du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$ et de SrC_6 peut être réalisée par superposition des profils de densité électronique (Figure 5-7).

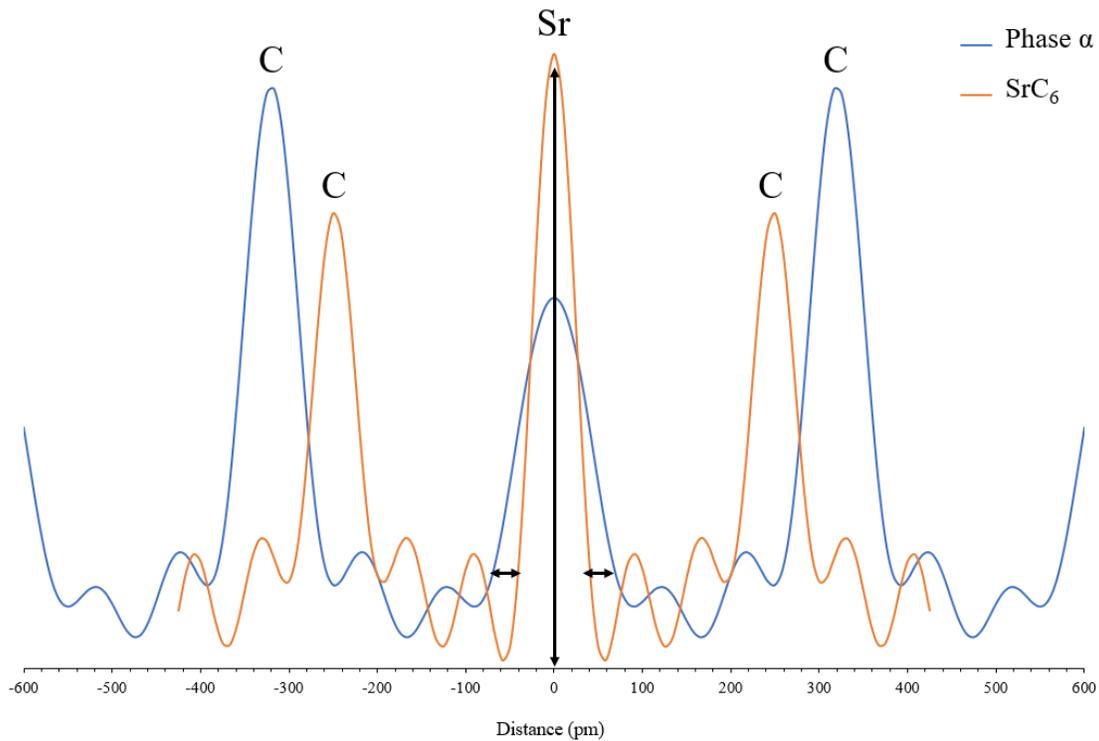


Figure 5-7. Profils de densité électronique le long de l'axe \vec{c} de SrC_6 et de la phase α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$

La densité électronique centrale le long de l'axe \vec{c} est plus étendue au centre du feuillet dans le cas du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$ que dans le composé binaire. Ceci est lié à la présence à proximité de la couche centrale de strontium, des couches de lithium et de potassium à des distances respectives de 41 et de 46 pm du centre. Comme dans le cas des composés contenant du baryum, la densité électronique est plus faible dans le cas du composé polycouche que dans celui du binaire. Le composé α -Sr ($\text{M}_{1,2}\text{C}_6$) reste tout de même globalement plus riche en atomes métalliques que le composé binaire MC_6 .

Par ailleurs, l'analogie entre les composés α des systèmes graphite-Sr/LiCl-KCl et graphite-Ba/LiCl-KCl semble légitime au regard de l'ensemble des données expérimentales présentées. Dans les deux cas, une couche monoatomique de métal alcalino-terreux est en position centrale, entourée par deux couches de potassium et lithium. Elles forment un feuillet tricouche épais entre les feuillets de graphène et leur position est similaire pour les deux composés (à quelques picomètres près). La distance entre les feuillets de graphène et la position moyenne des couches (K+Li) des phases α des deux systèmes est également comparable. Dans le cas du composé à base de strontium, elle est légèrement plus grande (276,5 pm) que celle du composé à base de baryum (273 pm) et dans les deux cas, supérieure à la distance C-K du binaire KC_8 (267,5 pm). En effet, malgré la similitude des compositions chimiques des deux phases α , la légère différence entre les périodes d'identité (650 ± 1 pm pour α -Ba et 640 ± 1 pm pour α -Sr) peut s'expliquer par la taille des rayons ioniques des deux métaux ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 135$ pm ; $r_{\text{Sr}^{2+}} = 118$ pm).

1.4. Etude structurale bi- et tri- dimensionnelle

1.4.1. Maille plane du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$

Le diffractogramme $hk0$ du composé $\alpha \text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$ est représenté Figure 5–8.

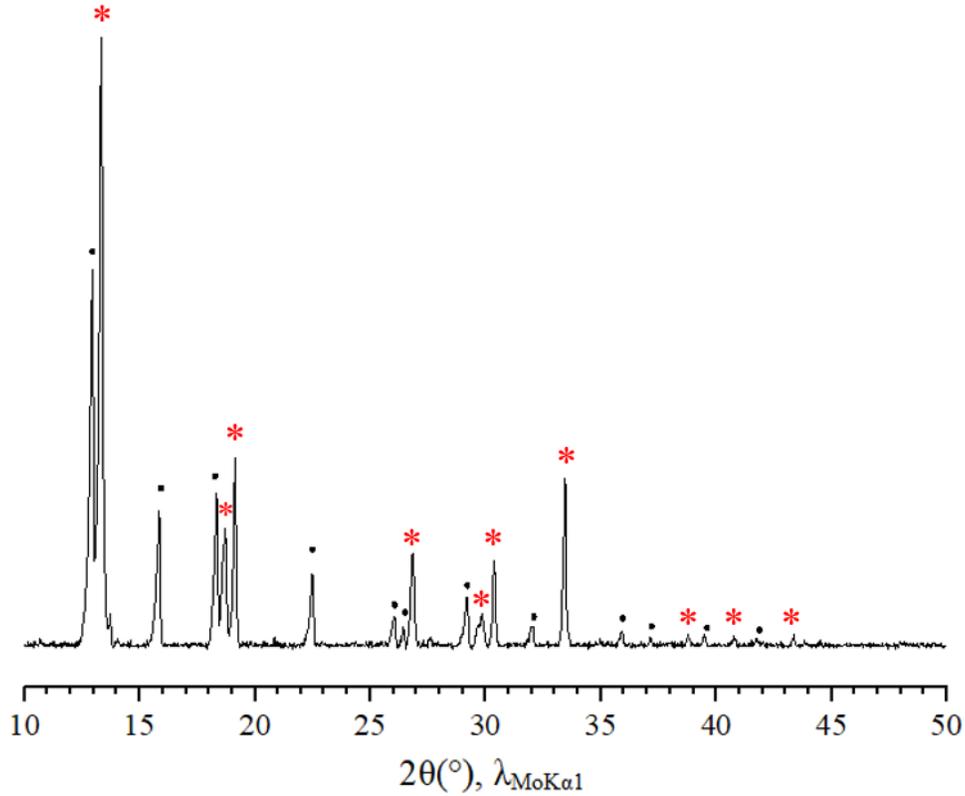


Figure 5–8. Diffractogramme $hk0$ de la phase $\alpha \text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$ avec (●) LiCl ou KCl (ICDD_{LiCl}: 04-016-2980 – ICDD_{KCl}: 04-007-3113)

Il présente, en plus des réflexions dues aux chlorures de surface, des pics attribués aux réflexions $hk0$ du composé $\alpha \text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$. Les réflexions détectées à 19,15 ; 33,3 et 38,7° 2θ pour le composé α sont situées aux mêmes positions angulaires théoriques que les réflexions 100 ; 110 et 200 du graphite, révélant ainsi une relation de commensurabilité entre la maille plane de la phase α et le réseau graphitique. Toutes les mailles commensurables pour un nombre d'atomes de carbone $N = 54$ ont été étudiées, et jusqu'à $N = 78$ pour les mailles hexagonales. Une seule maille a permis une indexation totale du diagramme des réflexions $hk0$, comme présenté Figure 5–9.

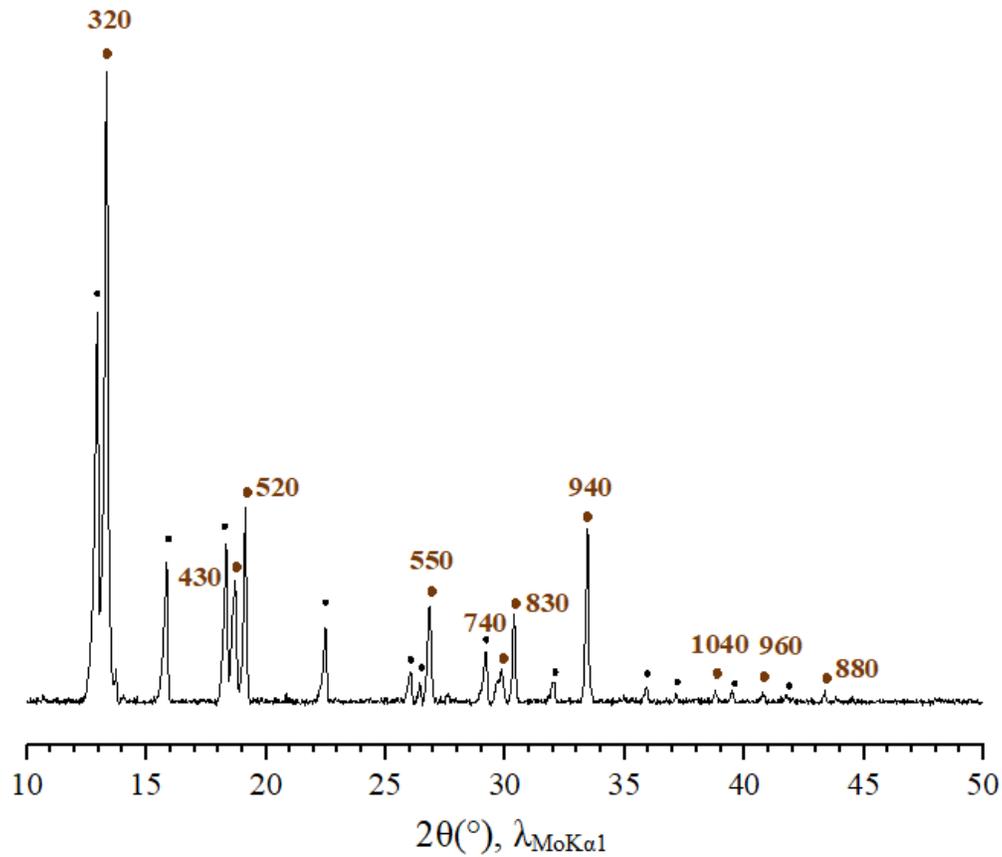


Figure 5-9. Diffractogramme $hk0$ de la phase α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$ (●) avec (●) LiCl ou KCl (ICDD_{LiCl}: 04-016-2980 – ICDD_{KCl}: 04-007-3113)

Le réseau bidimensionnel ainsi proposé est celui d'une maille hexagonale contenant 78 atomes de carbone avec des paramètres $a = b = a_g \sqrt{39} = 1536$ pm. Les vecteurs \vec{a} et \vec{b} correspondants sont tels que $\vec{a} = 7\vec{a}_g + 5\vec{b}_g$ et $\vec{b} = 5\vec{a}_g - 2\vec{b}_g$, et l'expression de cette maille est donnée sous la forme $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})R43^\circ$ (Figure 5-10).

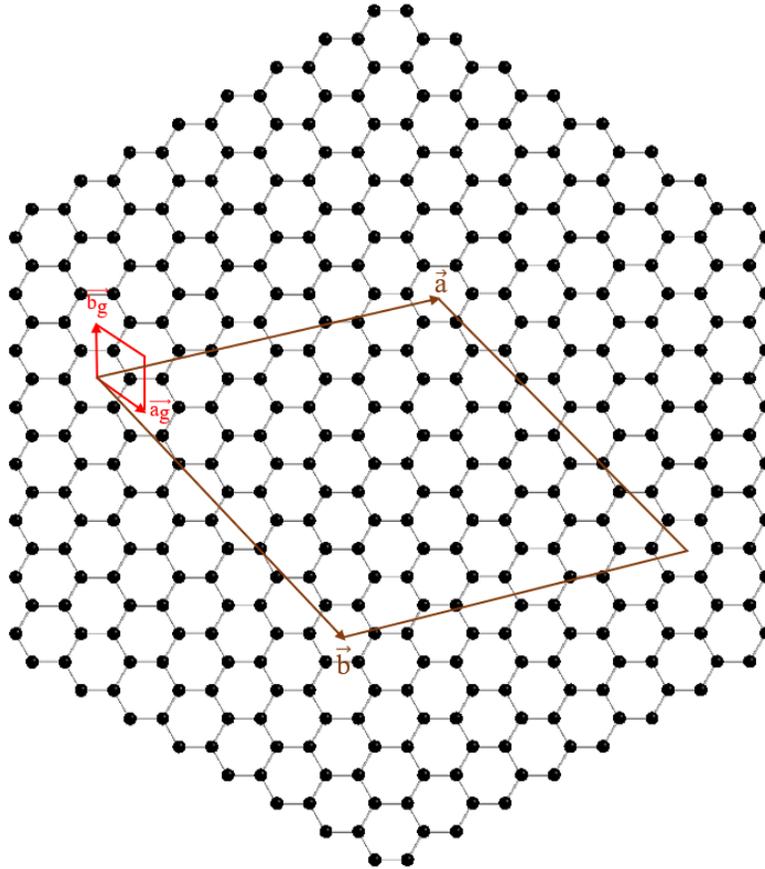


Figure 5-10. Mailles planes 2D du graphite (→) et du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$ (→) tournées de 43° l'une par rapport à l'autre

Cette maille bidimensionnelle est bien plus large que celle du composé SrC_6 , comme cela a déjà été observé lors de la comparaison du composé BaC_6 avec la phase α du même système. En revanche, malgré la similitude des périodes d'identité (650 et 640 pm respectivement), des séquences d'empilement le long de l'axe \vec{c} et des compositions chimiques, il est surprenant de constater une forte différence entre les mailles planes de ces composés α : $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})\text{R}43^\circ$ avec 78 atomes de carbone dans le cas du strontium, $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}36^\circ$ contenant 38 atomes de carbone dans le cas du composé au baryum Cette différence entre les mailles planes de deux composés de formule voisine, mais avec des insérats distincts a été déjà rencontrée dans le cas des composés d'intercalation graphite-bismuth-alkalin [120] [121].

1.4.2. Structure tridimensionnelle du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$

Pour compléter l'étude structurale du composé $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$, un cliché de cristal tournant, présenté Figure 5–11 a été enregistré, permettant la visualisation des différentes strates hkl .

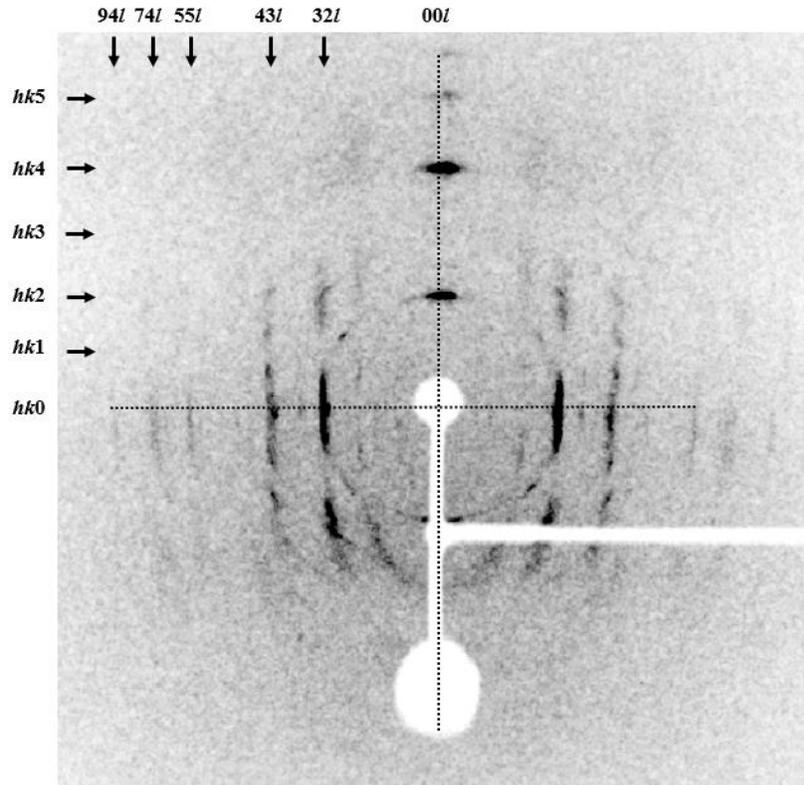


Figure 5–11. Cliché de cristal tournant de la phase α $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$ ($\lambda_{\text{MoK}\alpha 1} = 70,926$ pm)

En premier lieu, la réflexion 320 de la strate équatoriale est la plus intense, ce qui est en bon accord avec le diffractogramme $hk0$ enregistré (Figure 5–9). L'indexation de ce cliché permet également de confirmer la valeur du paramètre a (1536 pm) déjà déterminée à partir du diffractogramme $hk0$. De plus, les positions et les intensités des réflexions de la rangée $00l$ sont compatibles avec le diffractogramme $00l$ correspondant (Figure 5–1). L'absence des réflexions 001 et 003 est justifiée par leur faible intensité d'une part, et par le manque de contraste obtenu sur le cliché enregistré d'autre part. La détermination du paramètre c de la maille est notamment possible à partir des strates hkl . Ainsi, la strate $hk1$ est alignée avec la position théorique de la réflexion 001 confirmant alors que le paramètre c de la maille est équivalent à la période

d'identité, soit 640 pm. Cette analyse permet de conclure que la séquence d'empilement de ce composé est AαAα...

En conclusion, le composé quaternaire α Li_{0,2}K_{0,6}Sr_{0,4}C₆ cristallise dans une maille hexagonale d'expression $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})R43^\circ$ et de paramètres a = b = 1538 pm et c = 640 pm.

Une analogie structurale le long de l'axe \vec{c} a pu être établie entre les phases α -Sr et α -Ba bien que leurs mailles planes soient différentes. Un résumé de la comparaison des deux composés est présenté dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2. Comparaison des propriétés structurales des deux phases α -Sr et α -Ba

| | Composé α -Sr | Composé α -Ba |
|--|---|---|
| d_i (pm) | 640 ± 1 pm | 650 ± 1 pm |
| Structure et composition 1D le long de l'axe \vec{c} | Composition | Composition |
| | + 320 pm 3,0 | + 325 pm 3,00 |
| | + 46 pm 0,3 + 41 pm 0,1 0 pm 0,4 - 41 pm 0,1 - 46 pm 0,3 | + 53 pm 0,30 + 46 pm 0,10 0 pm 0,35 - 46 pm 0,10 - 53 pm 0,30 |
| | - 320 pm 3,0 | - 325 pm 3,00 |
| | Sr K Li | Ba K Li |
| Maille 2D | Hexagonale | Hexagonale |
| Paramètres de maille | $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})R43^\circ$ a = b = $a_g\sqrt{39}$ c = I _c | $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R36^\circ$ a = b = $a_g\sqrt{19}$ c = I _c |
| Séquence d'empilement | AαAα... | AαAα... |

2. Phase β : $\text{Li}_{0.4}\text{K}_{0.8}\text{Sr}_{0.7}\text{C}_6$

Un autre composé d'intercalation inédit a été obtenu dans le système graphite-Sr/LiCl-KCl. Ce composé, dénommé β , n'a jamais pu être isolé de façon reproductible. Toutefois, la qualité de l'échantillon obtenu a permis des études structurales et chimiques préliminaires réalisées sur un échantillon synthétisé dans un mélange contenant 2% at. de strontium dissous dans l'eutectique LiCl-KCl, chauffé à une température de 450°C pendant 7 jours.

2.1. Etude préliminaire par diffraction 00l

Tout d'abord, une comparaison des couleurs des composés des deux systèmes graphite-Sr/LiCl-KCl et graphite-Ba/LiCl-KCl a été effectuée. Les composés binaires SrC_6 et BaC_6 sont argentés, les phases α de deux systèmes sont bleu clair. Ainsi, par analogie avec le composé β -Ba, une coloration indigo est attendue pour le composé β à base de strontium. La coloration bronze de l'échantillon obtenu ici rappelle celle observée pour un échantillon hétérogène Figure 4-27 du système graphite-Ba/LiCl-KCl renfermant plusieurs CIG (BaC_6 + phase β -Ba), ce qui suggère qu'il pourrait être hétérogène. Une analyse par diffraction des rayons X des réflexions 00l, présentée Figure 5-12, a permis de confirmer cette hypothèse.

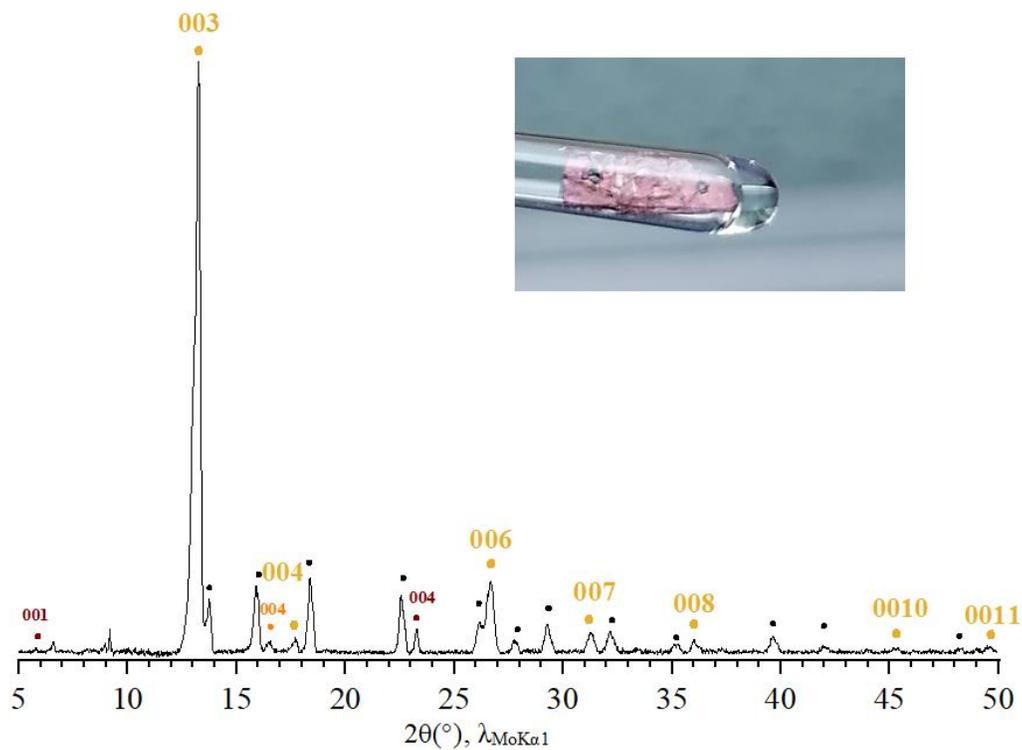


Figure 5–12. Diffractogramme 00 l de la phase β (●) avec (●) LiC_{18} ; (●) SrC_6 (ICDD : 04-001-8711) ; (●) LiCl ou KCl (ICDD $_{\text{LiCl}}$: 04-016-2980 – ICDD $_{\text{KCl}}$: 04-007-3113) et photographie de l'échantillon étudié

En effet, en plus des réflexions attribuées à des sels de surface, une famille de réflexions est attribuée à la phase β -Sr qui coexiste avec d'autres CIG minoritaires tels que LiC_{18} et SrC_6 . Les pics sont bien définis et permettent, en considérant un composé de stade 1, de déterminer la distance interplanaire qui vaut 922 ± 1 pm. Elle est supérieure à celle de la phase α -Sr (640 ± 1 pm), mais elle est inférieure à celle de la phase β -Ba (950 ± 1 pm) identifiée précédemment.

La comparaison des diffractogrammes 00 l des phases α -Sr et β -Sr, représentés Figure 5–13, permet de différencier ces deux phases.

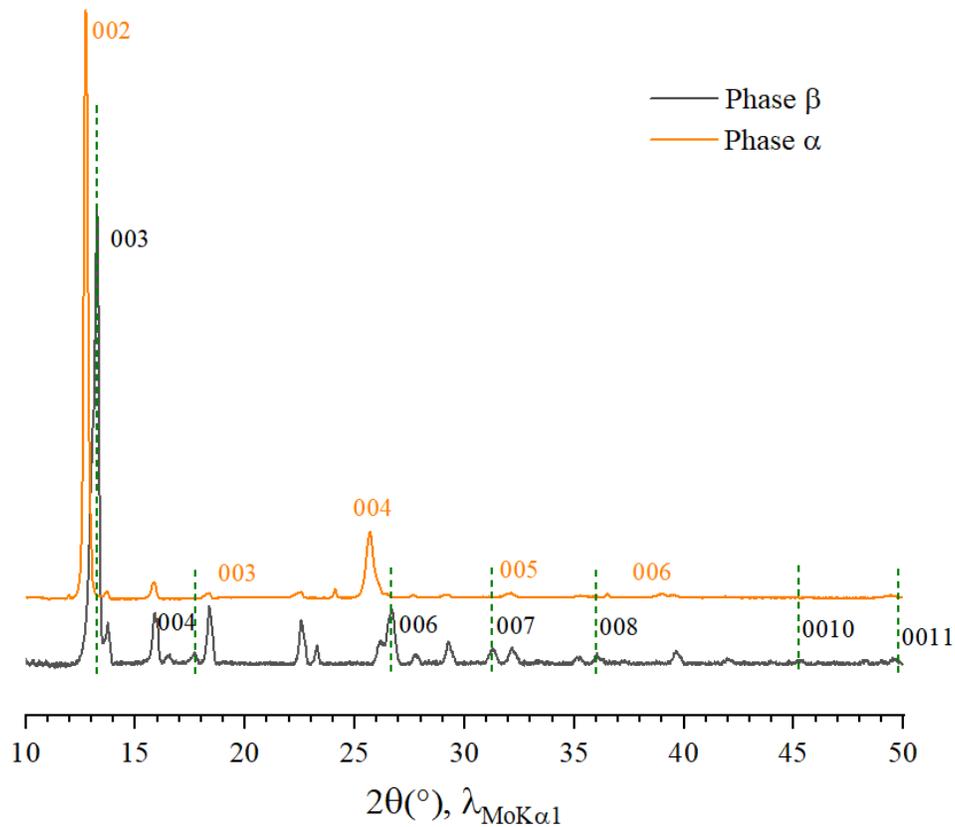


Figure 5–13. Diffractogrammes 00*l* des deux phases α - et β -Sr

La différence entre ces deux diffractogrammes est visible en comparant les réflexions 002 et 004 de la phase α -Sr avec les réflexions 003 et 006 de la phase β -Sr. Un net décalage angulaire implique une différence entre les distances interplanaires. De plus, des pics 00*l* supplémentaires d'intensité moyenne sont observés dans le cas de la phase β (8 réflexions dans le domaine angulaire 10-36° 2θ contre 5 réflexions pour la phase α). Cette information permet de conclure non pas à une phase dont la distance interplanaire serait légèrement inférieure à celle du composé α , mais bien à la synthèse d'un CIG radicalement différent.

2.2. Analyse par faisceau d'ions

L'analyse de la composition chimique de la phase β a été réalisée sur différentes régions de l'échantillon. Un spectre expérimental, présenté Figure 5–14, est représentatif de l'intégralité des zones sondées pour cet échantillon.

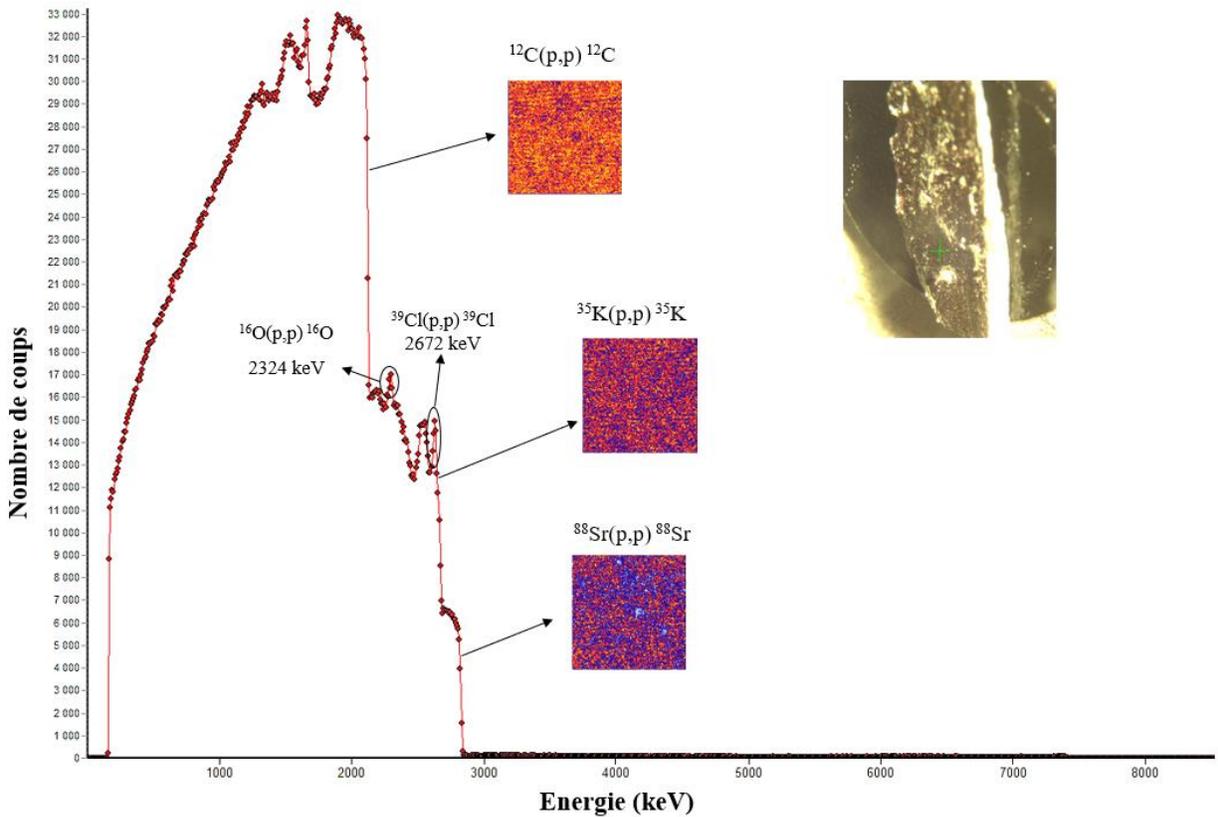


Figure 5–14. Spectres PES expérimental et simulé de l'échantillon contenant la phase β obtenus sur une zone sélectionnée (pointée vert sur la photo) et cartes élémentaires associées aux différentes régions d'intérêt du spectre

Après observation des cartes élémentaires des différentes régions d'intérêt du spectre (pour le carbone, le potassium et le strontium), il apparaît que l'échantillon n'est pas parfaitement homogène, en accord avec les observations précédentes. L'extraction d'un spectre d'une zone homogène de ces cartes révèle cependant des résultats superposables avec le spectre global de l'échantillon. Il est donc finalement choisi d'analyser le spectre expérimental total. Les spectres PES expérimental et simulé sont présentés Figure 5–15.

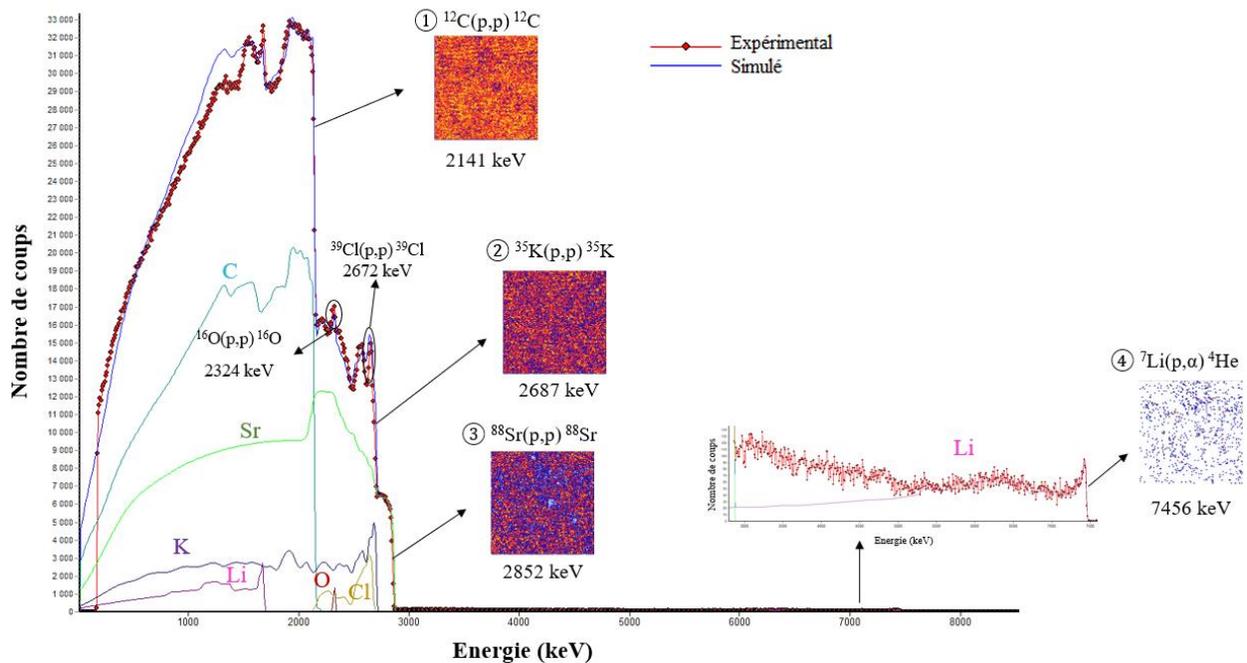


Figure 5–15. Spectres PES expérimental et simulé de l'échantillon contenant la phase β obtenus sur une zone sélectionnée et cartes élémentaires associées aux différentes régions d'intérêt du spectre

Les deux spectres expérimental (en rouge) et simulé (en bleu) sont en bon accord. Ils révèlent tous les éléments présents dans le milieu réactionnel (Li, C, K, Cl et Sr) ainsi qu'une faible teneur en oxygène. Ces spectres présentent trois marches majoritaires ①, ② et ③ caractéristiques des réactions de rétrodiffusion élastique des protons sur le carbone $^{12}\text{C}(\text{p,p})^{12}\text{C}$ (2141 keV), le potassium $^{35}\text{K}(\text{p,p})^{35}\text{K}$ (2687 keV) et le strontium $^{88}\text{Sr}(\text{p,p})^{88}\text{Sr}$ (2852 keV). Les cartes de la distribution élémentaire du carbone, du potassium et du strontium témoignent d'une faible hétérogénéité, en accord avec l'analyse du diffractogramme 001 (Figure 5–12). Encore une fois, les réactions nucléaires du lithium avec les protons $^7\text{Li}(\text{p},\alpha)^4\text{He}$ sont visibles à plus haute énergie (7456 keV, ④). La hauteur de la marche ainsi que la carte de la distribution élémentaire du lithium illustrent la teneur plutôt faible de cet élément par rapport aux autres.

En comparant les spectres des échantillons des phases α et β à base de strontium (Figure 5-16), les hauteurs de marches et donc les contenus atomiques des deux CIG présentent des différences notables.

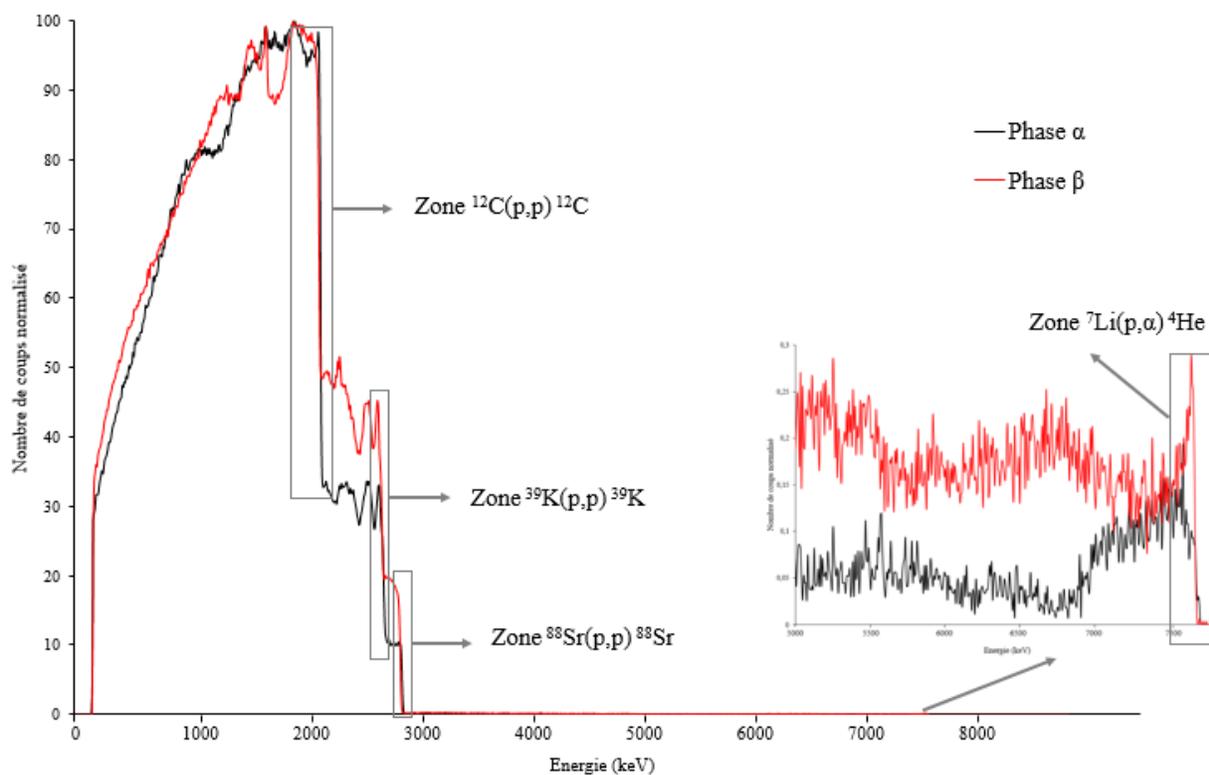


Figure 5-16. Superposition des spectres expérimentaux des phases α - et β -Sr

Le rapport atomique M/C est plus important dans le cas de la phase β -Sr (de formule générale $M_{1,9}C_6$) que dans celui de la phase α -Sr ($M_{1,2}C_6$). Les teneurs en strontium et en lithium sont plus faibles dans la phase α -Sr que dans la phase β -Sr. En revanche, la quantité de potassium dans ces deux composés semble identique (hauteurs de marche équivalentes). Cette comparaison conforte bien l'idée de l'obtention d'une nouvelle phase, complètement différente des deux autres composés du système graphite-Sr/LiCl-KCl.

La modélisation du spectre de la Figure 5-16 est réalisée à partir d'un échantillon modèle constitué de « tranches » d'épaisseur et de composition variables. Un schéma représentatif de l'échantillon modélisé est représenté Figure 5-17. L'évolution des concentrations élémentaires dans la profondeur de l'échantillon est tracée Figure 5-18.

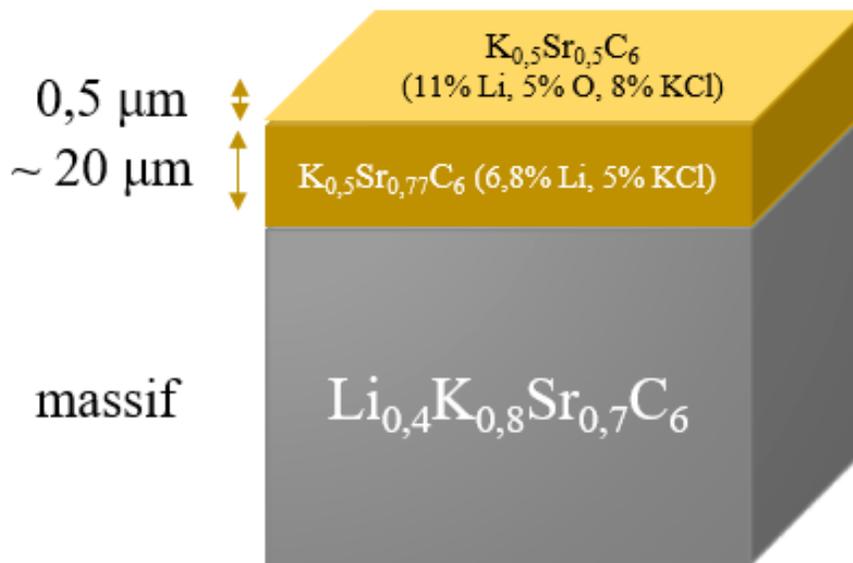


Figure 5–17. Représentation schématique des différentes couches utilisées pour modéliser l'échantillon contenant la phase β

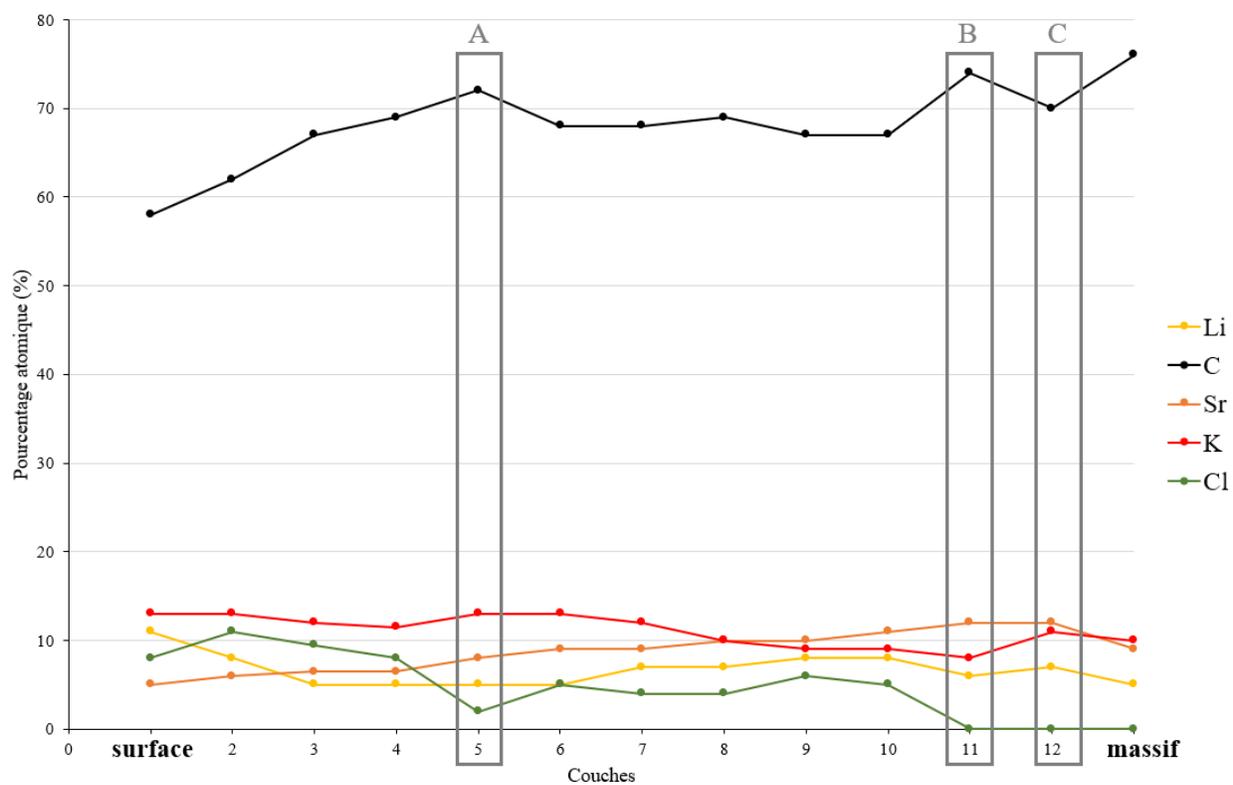


Figure 5–18. Evolution des concentrations élémentaires dans la profondeur de l'échantillon modélisé Figure 5–15

Les couches superficielles dégradées du composé sont schématisées par les deux premières régions de la Figure 5–17, d’une épaisseur totale de 20,5 μm . La principale tranche de l’échantillon, en gris, correspond à l’échantillon massif dans lequel la teneur en lithium, plus élevée que dans les autres phases, reste notable.

Comme déjà mis en évidence par les mesures de diffraction des rayons X, l’échantillon synthétisé, est polyphasé. Ceci est bien révélé par les analyses par faisceau de protons avec lesquelles plusieurs discontinuités dans la composition chimique ont été détectées. Trois zones particulières sont observées à la surface de l’échantillon :

- la zone A présente une diminution des chlorures de surface avec une augmentation des teneurs en autres éléments.
- la zone B témoigne d’une surconcentration en carbone et strontium indiquant plutôt la présence du composé binaire SrC_6 .
- la zone C met en évidence des surconcentrations en métal (lithium, potassium et strontium) signalant probablement une zone riche en composé $\beta\text{-Sr}$.

Dans le cœur de l’échantillon, il est intéressant de noter la quantité de lithium doublée (5%at.) dans ce composé par rapport à celle présente dans les phases précédemment étudiées. Ceci est partiellement dû à la présence de LiC_{18} .

Ces résultats permettent de conclure à l’obtention d’un échantillon massif de CIG $\beta\text{-Sr}$, de composition 5%at. Li, 76%at. C, 10%at. K et 9%at. Sr, soit une formule générale $\text{Li}_{0,4}\text{K}_{0,8}\text{Sr}_{0,7}\text{C}_6$ pour cet échantillon.

Il est intéressant de comparer les rapports atomiques Li/C , K/C et Sr/C entre les trois composés d’intercalation du système graphite-Sr/LiCl-KCl par le biais du diagramme de la Figure 5–19.

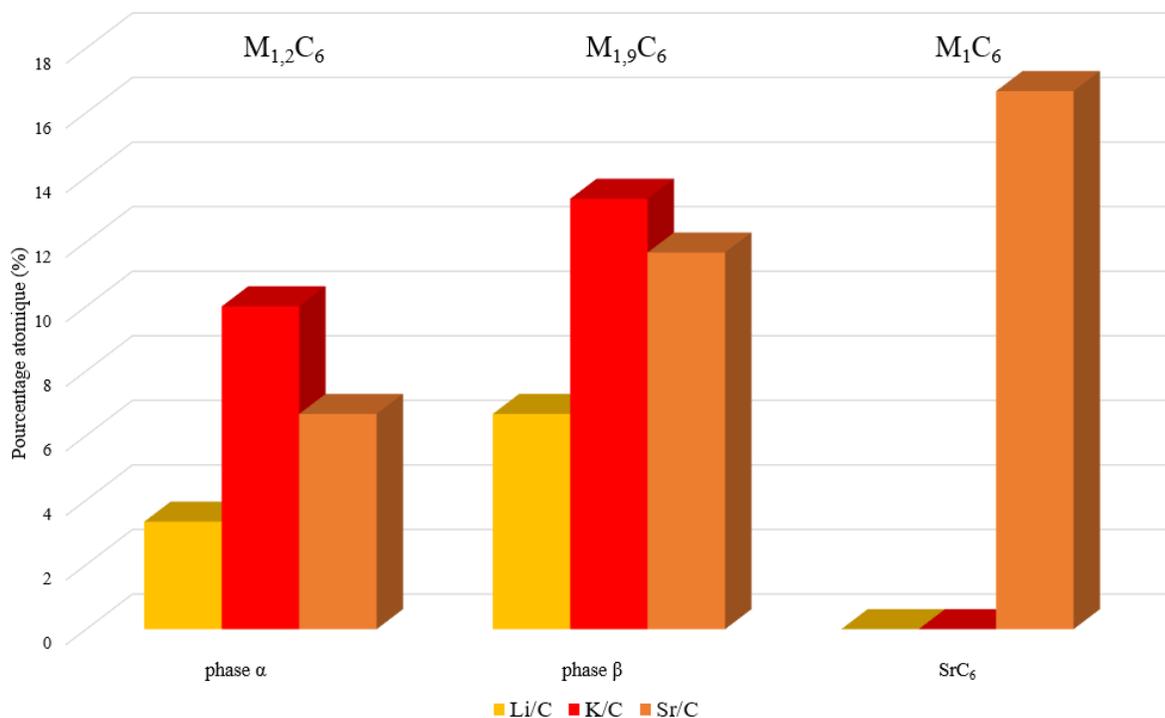


Figure 5–19. Rapports atomiques $M(\text{Li, K, Sr})/C$ dans les composés d'intercalation du système graphite-Sr/LiCl-KCl

Les graphes ci-dessus sont réalisés sans tenir compte de la faible quantité de lithium présente dans le composé binaire SrC₆. La différence de composition élémentaire entre les différents CIG est évidente. En premier lieu, la phase β contient plus d'éléments métalliques que les autres composés. Ceci est surtout le résultat de la présence de quantités importantes de potassium et de lithium. Cette forte quantité de métal est à mettre en lien avec l'écart entre les distances interplanaires des différents CIG, plus élevée pour la phase β (922 ± 1 pm) que pour les autres CIG (640 ± 1 pm pour la phase α et $494 \pm 0,3$ pm pour SrC₆). En revanche, le composé binaire SrC₆ renferme toujours la plus grande quantité en strontium correspondant à l'intercalation d'une quantité plus élevée de ce métal dans la phase binaire que les autres phases.

Toutefois, l'examen des compositions chimiques des deux phases β à base de baryum et de strontium révèle des différences notables, contrairement à la similitude observée entre compositions chimiques des phases α des deux systèmes. Les pourcentages des différents métaux par rapport au carbone dans les différents composés sont représentés Figure 5–20.

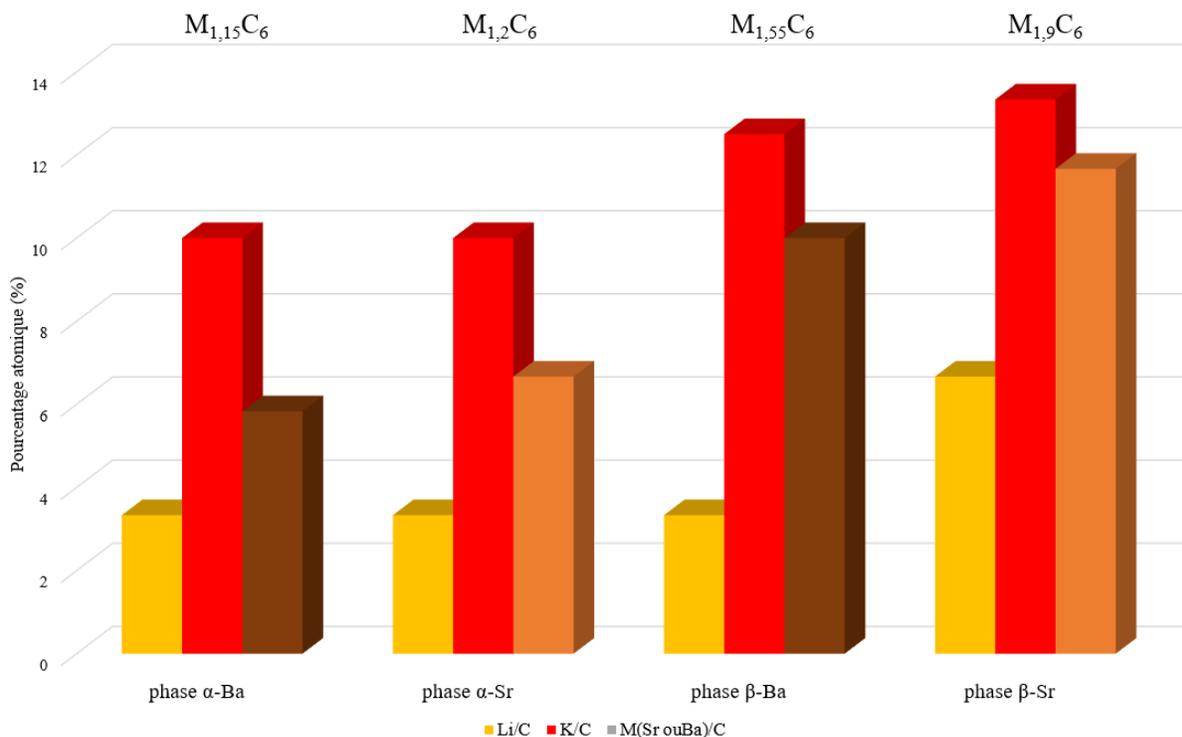


Figure 5-20. Rapports atomiques Li/C , K/C et $M(Sr \text{ ou } Ba)/C$ dans les composés d'intercalation des systèmes graphite-Sr/LiCl-KCl et graphite-Ba/LiCl-KCl

Les rapports Li/C , K/C et $M(Sr \text{ ou } Ba)/C$ sont systématiquement plus élevés dans le composé β à base de strontium $Li_{0,4}K_{0,8}Sr_{0,7}C_6$ que dans le composé β à base de baryum $Li_{0,2}K_{0,75}Ba_{0,6}C_6$, particulièrement en ce qui concerne la teneur en lithium. Cette différence de composition chimique est notamment liée au caractère polyphasé de l'échantillon β -Sr obtenu.

La différence entre les deux nouveaux composés du système graphite-Sr/LiCl-KCl, mais surtout la difficulté à préparer des échantillons monophasés de façon reproductible, ont incité à réaliser une étude calorimétrique du milieu Sr/LiCl-KCl dans le but de mieux appréhender le comportement du métal vis-à-vis de l'eutectique fondu.

3. Etude calorimétrique du milieu réactionnel Sr/LiCl-KCl

Afin de comprendre le comportement du strontium dans le milieu eutectique LiCl-KCl, une étude calorimétrique a été menée sur ce système. L'objectif est de collecter des informations permettant de comprendre les mécanismes de dissolution du métal et son devenir à l'état ionique dans le milieu chlorures fondus. Ces informations pourraient permettre d'expliquer les réactions d'intercalation observées dans les différents systèmes M/LiCl-KCl

3.1. Conditions de synthèse

Un premier creuset, pauvre en strontium (3,5%at. de Sr dans LiCl-KCl), a été préparé dans le but de reproduire les conditions expérimentales de synthèse des CIG dans ce système. Les thermogrammes correspondants sont présentés Figure 5–21.

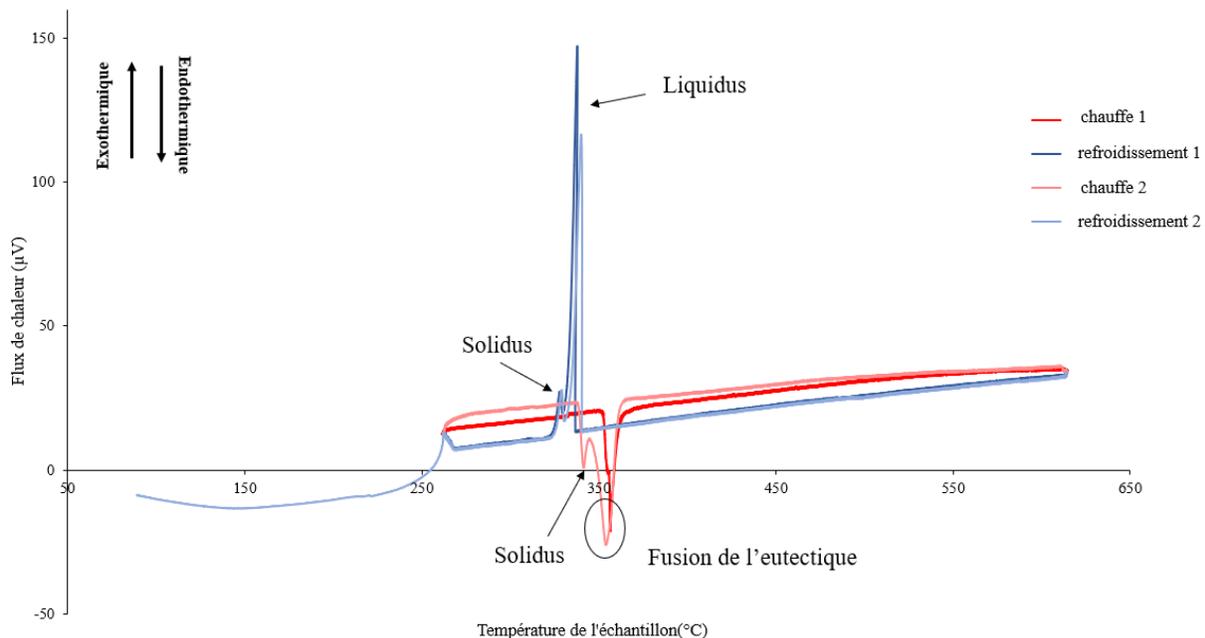


Figure 5–21. Thermogrammes de chauffe et de refroidissement du mélange eutectique LiCl-KCl avec 3,5%at. de strontium

La première montée en température (en rouge) montre un seul pic endothermique vers 355°C lié à la fusion de l'eutectique, en accord avec le diagramme de phases LiCl-KCl (Figure 5–22).

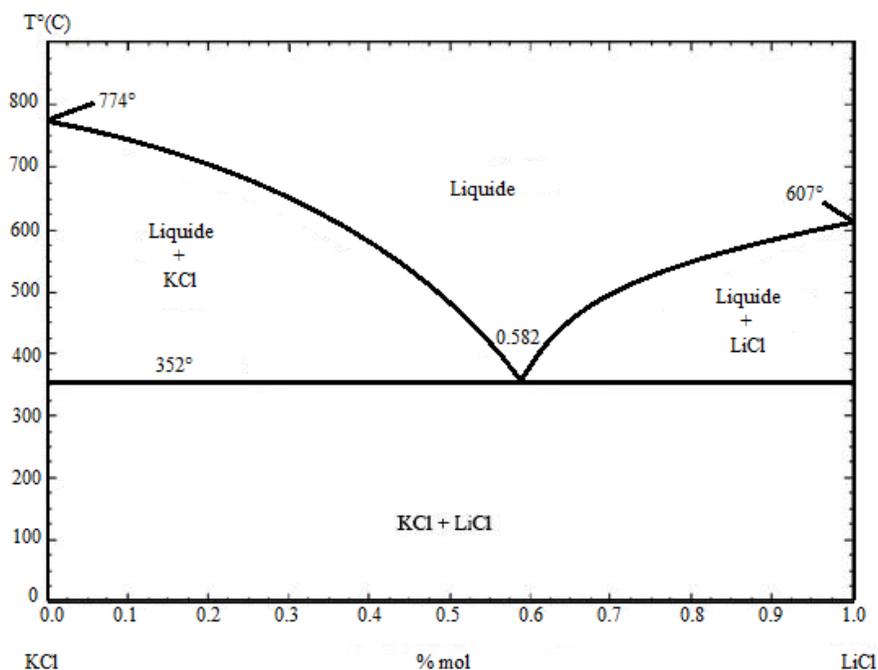


Figure 5–22. Diagramme de phases LiCl-KCl [85]

A plus haute température, aucun autre phénomène n'est détecté. Lors du refroidissement, un pic exothermique dédoublé est observé, attribué à la solidification du mélange : le premier pic correspond au franchissement du liquidus et le deuxième à celui du solidus. Il apparaît donc une modification de la composition eutectique suite à la première chauffe.

Le deuxième cycle de chauffage-refroidissement confirme le dédoublement observé, en accord avec la modification de composition du milieu. Ainsi, en présence d'une faible quantité atomique de strontium, les seuls phénomènes observés sont liés à la fusion et à la solidification des chlorures.

3.2. Etude de l'influence de la teneur en métal

Il est alors intéressant d'augmenter la quantité de strontium dans le mélange LiCl-KCl et d'en étudier l'effet. Différents creusets scellés ont été préparés en boîte à gants, avec des teneurs atomiques en strontium de 10,3%, 20,7% et 34% dans LiCl-KCl.

La Figure 5–23 présente les thermogrammes enregistrés durant la première chauffe pour des échantillons contenant 10,3 et 20,7% at. de strontium.

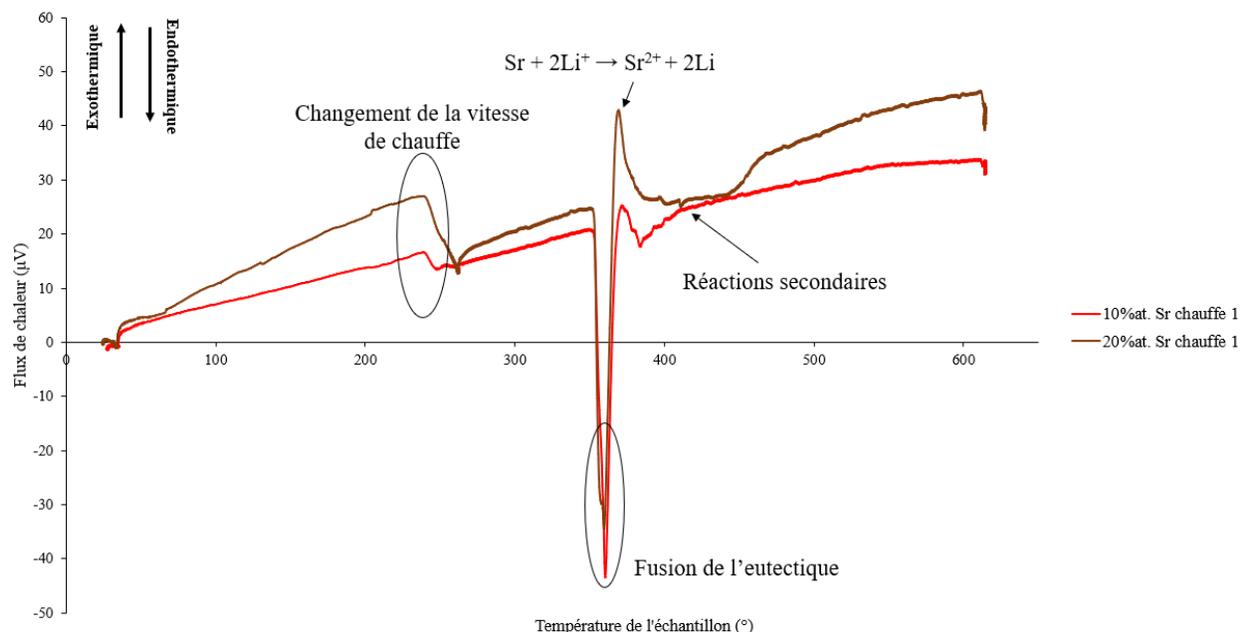
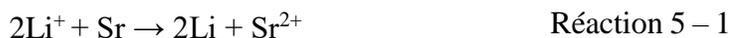


Figure 5–23. Thermogrammes de la première chauffe du mélange eutectique LiCl-KCl avec 10,3 et 20,7%at. de strontium

Le pic endothermique à 354°C, lié à la fusion de l'eutectique, est présent. La légère différence de flux de chaleur entre les deux thermogrammes est due à la moindre quantité de sel. En effet, à volume constant, l'augmentation de la teneur en strontium induit une diminution de la quantité de sels. La présence importante de strontium dans le milieu liquide engendre alors une réaction redox spontanée et irréversible avec les ions Li^+ présents dans le milieu selon l'équation :



Cette réaction est détectée par un pic exothermique visible vers 370°C. Puis, les ions Sr^{2+} libérés réagissent avec le milieu réactionnel contribuant à des réactions secondaires, plutôt liées à des phénomènes de complexation. Ce phénomène est repéré par une vague endothermique à la suite du pic exothermique. Elle apparaît d'autant plus intense que la quantité de strontium dans le milieu est importante.

Il s'ensuit un refroidissement dont le thermogramme est présenté Figure 5–24 (cas de l'échantillon contenant 20,7%at. Sr/LiCl-KCl).

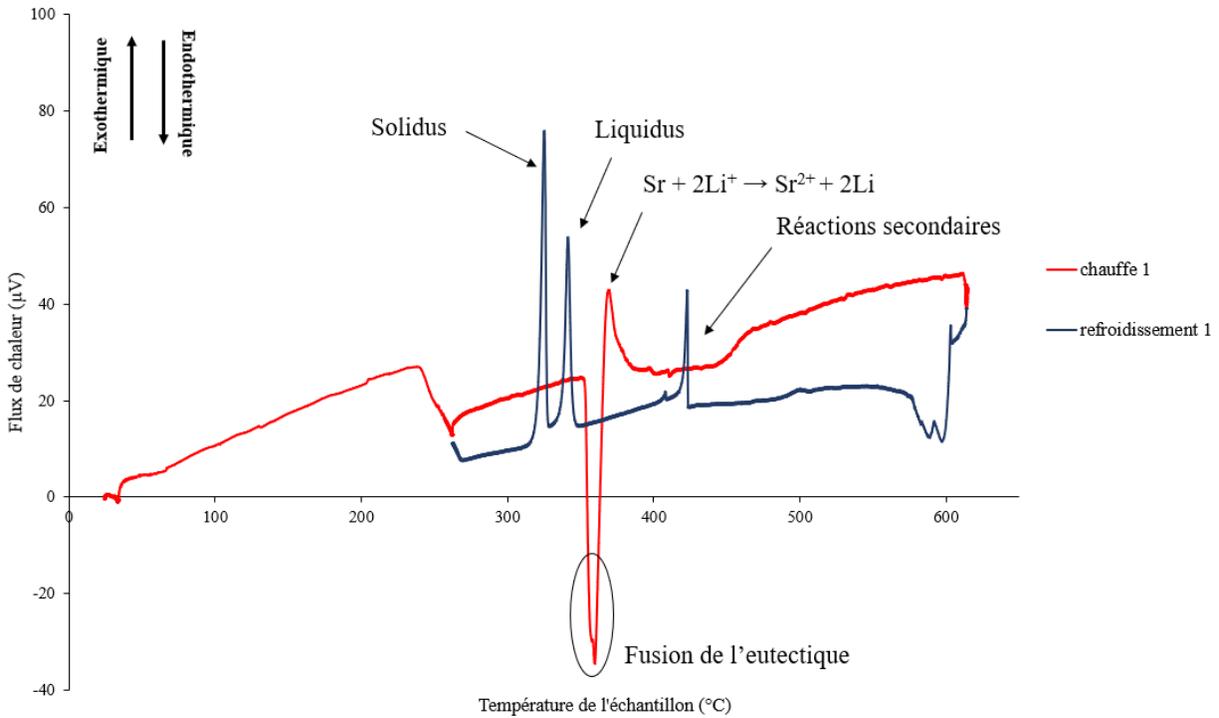


Figure 5–24. Thermogrammes du chauffage puis refroidissement du mélange eutectique LiCl-KCl avec 20,7%at. de strontium

Lors du refroidissement, le pic exothermique vers 420°C est associé à la vague endothermique détectée entre 390 et 466°C lors du chauffage, et serait lié soit à la solidification soit à la décomposition d'un chlorure complexe. Les deux pics exothermiques suivants, vers 340 et 325°C, sont dus au franchissement du liquidus puis du solidus du diagramme LiCl-KCl.

Un second cycle de chauffage-refroidissement est ensuite réalisé, et les thermogrammes correspondants sont représentés Figure 5–25 et Figure 5–26

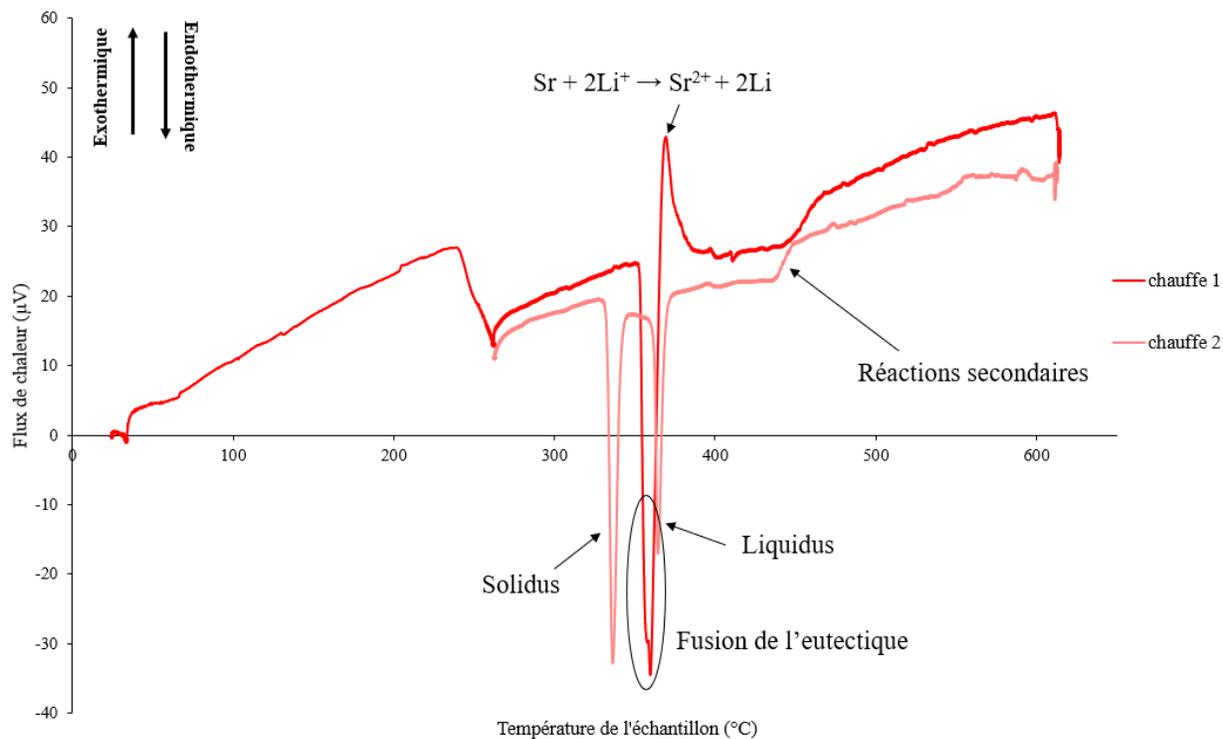


Figure 5–25. Thermogrammes des chauffages du milieu eutectique LiCl-KCl avec 20,7%at. de strontium

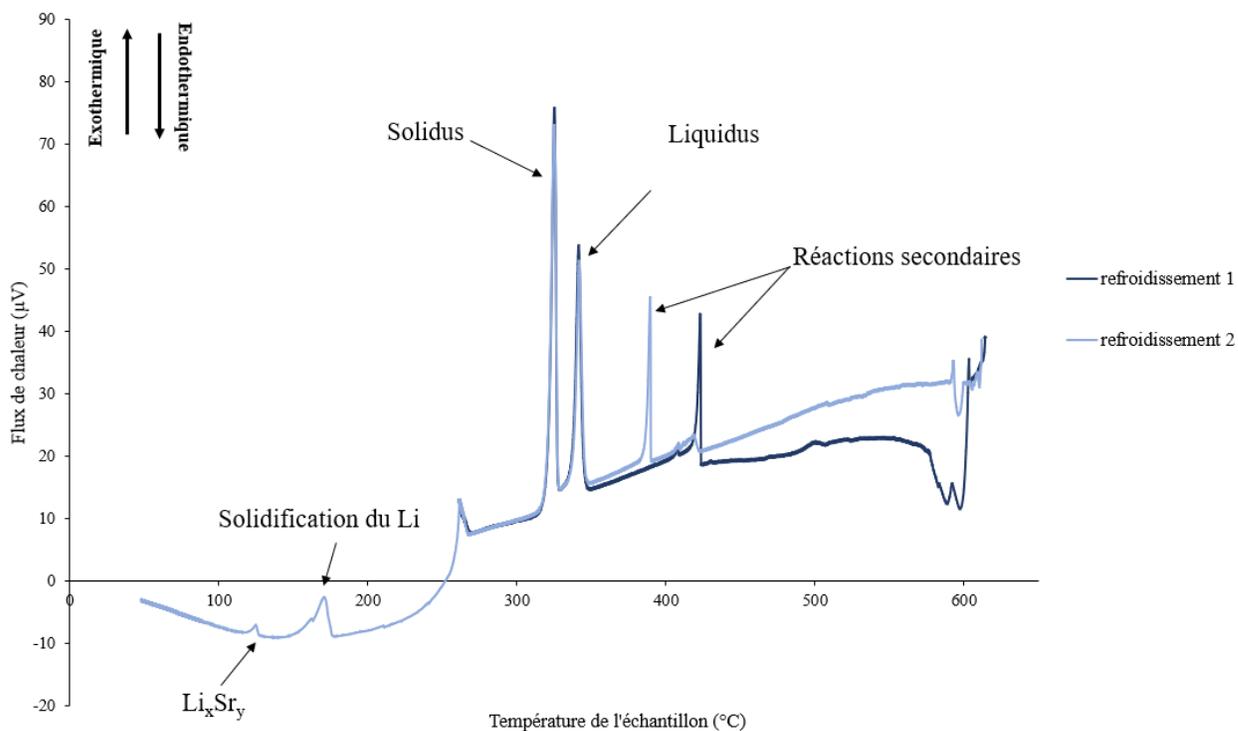


Figure 5–26. Thermogrammes des refroidissements du milieu eutectique LiCl-KCl avec 20,7%at. de strontium

Lors du chauffage, l'observation de deux pics endothermiques (Figure 5–25), correspondant au franchissement du solidus à 336°C puis du liquidus à 364°C, est attendue du fait de la modification de la composition du milieu réactionnel qui n'est plus celle de l'eutectique. L'oxydation du strontium (signal exothermique) n'est en revanche plus observée, le métal a donc complètement réagi lors de la première montée en température. Enfin, la vague endothermique précédemment observée reste visible dans un intervalle de température voisin de celui observé lors du premier chauffage.

Au refroidissement (Figure 5–26), un pic exothermique est détecté vers 390°C, similaire mais décalé par rapport à celui noté pendant le premier refroidissement (à 423°C). Il est associé aux chlorures complexes. Les deux pics exothermiques qui suivent coïncident quant à eux avec le franchissement du liquidus puis du solidus, comme observé lors du premier refroidissement. A plus basse température, le pic vers 260°C correspond au changement de vitesse de refroidissement. Ensuite, à 178°C, la solidification du lithium métallique résiduel est observée. Enfin, le pic à plus basse température est attribué à la solidification d'un alliage métallique Li_xSr_y , probablement $\text{Li}_{23}\text{Sr}_6$, en accord avec le diagramme de phase lithium-strontium [122], représenté Figure 5–27.

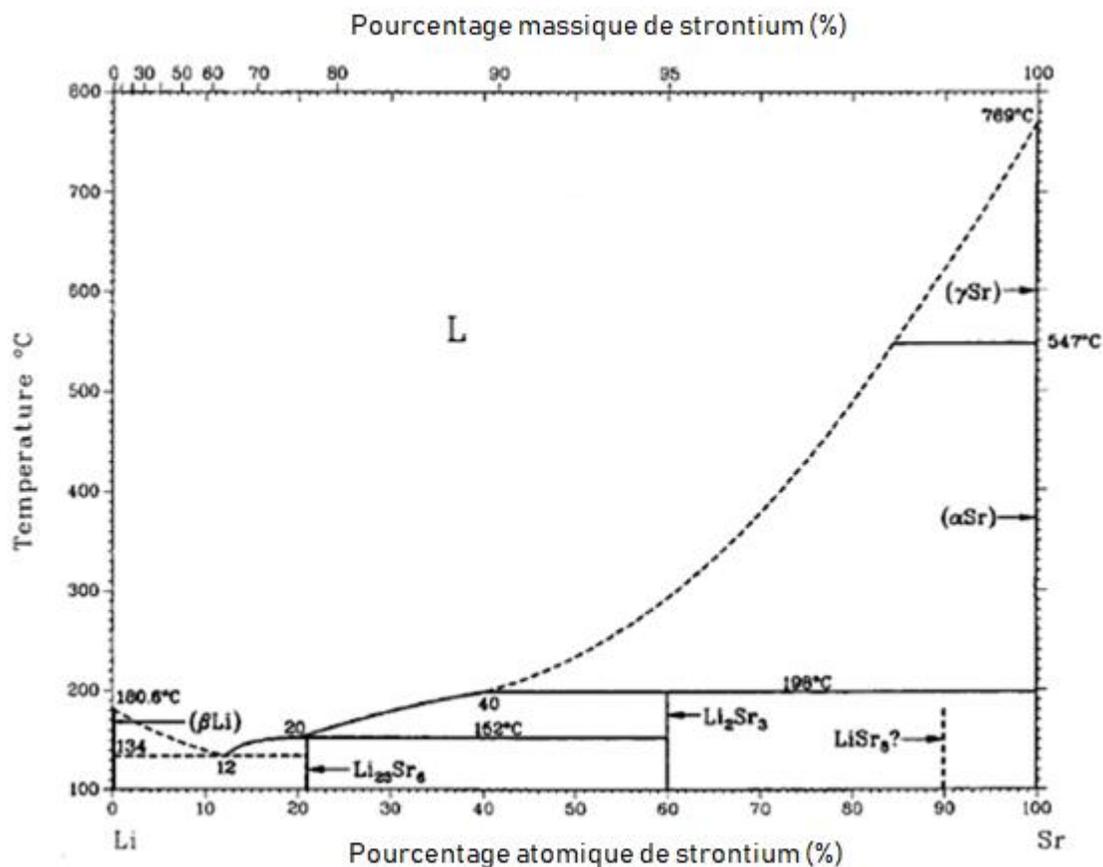


Figure 5-27. Diagramme de phases lithium-strontium [122]

L'augmentation de la teneur en strontium (34%at.) modifie encore quelque peu les signaux détectés, comme le montre la comparaison des thermogrammes des échantillons contenant 20,7 et 34%at. de strontium (Figure 5-28). Seuls les thermogrammes enregistrés lors de la première chauffe et du second refroidissement sont présentés.

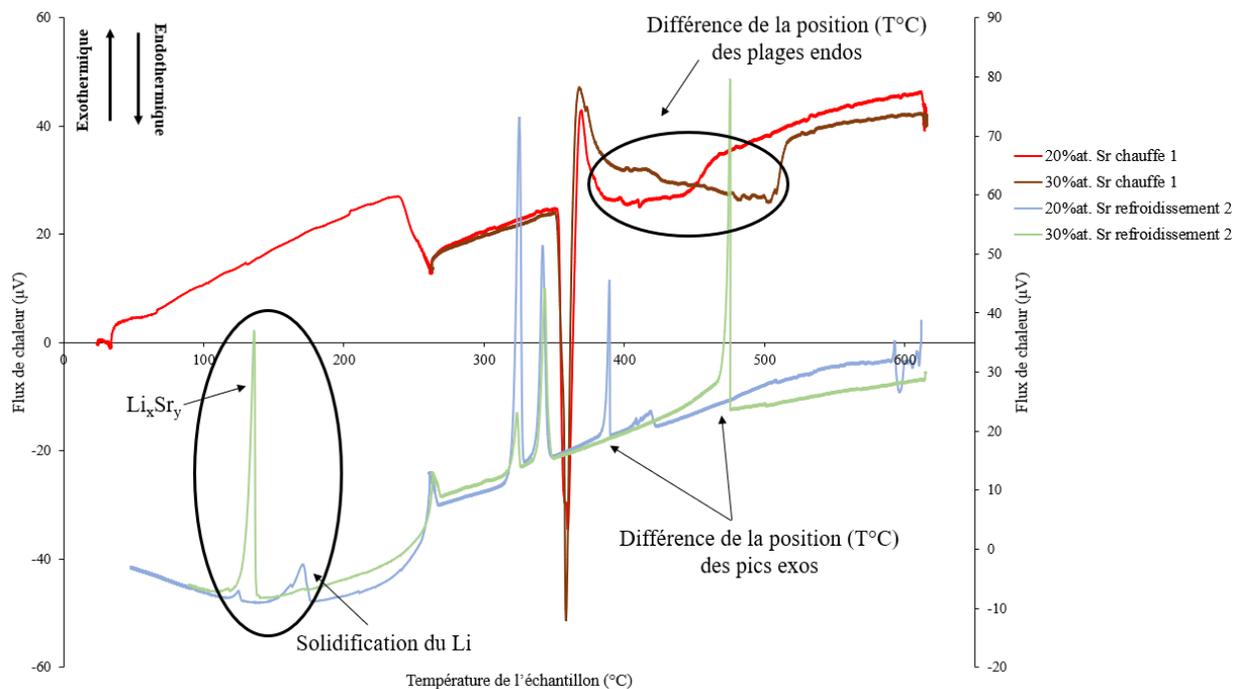


Figure 5-28. Thermogrammes de la première chauffe et du deuxième refroidissement du milieu eutectique LiCl-KCl avec 20,7 et 34%at. de strontium

Une première différence est détectée au chauffage : la vague endothermique associée aux réactions secondaires est décalée de 410°C (pour 20,7%at. Sr) vers 490°C (pour 34%at. Sr). Ce déplacement est également visible lors du refroidissement, pour lequel deux pics exothermiques sont visibles et centrés sur les vagues endothermiques correspondantes. Si la nature exacte du phénomène ayant lieu reste à déterminer, il apparaît clairement dépendant de la quantité de strontium présent dans l'échantillon analysé.

Une autre modification est observée lors du refroidissement. Le pic témoin de la solidification du lithium disparaît presque complètement avec l'augmentation de la quantité de strontium dans le creuset de départ. Ceci s'accompagne d'une augmentation du flux de chaleur lié à la solidification du composé défini $\text{Li}_{23}\text{Sr}_6$, formé en quantité plus importante.

3.3. Etude radiocristallographique

Afin de mieux appréhender les réactions secondaires mises en évidence vers 500°C lors de l'analyse calorimétrique, des études par DRX *ex situ* ont été réalisées. Ainsi, deux réacteurs contenant initialement 34%at. de Sr dans LiCl-KCl ont été préparés. Le premier a été porté à 550°C

pendant 210 minutes avant d'être trempé à l'eau à température ambiante ; le second a été chauffé à 550°C, refroidi à 450°C de façon à se situer en-dessous du pic exothermique observé à 490°C pour cette composition, puis finalement trempé à l'eau (voir lois de chauffe correspondantes Figure 5–29).

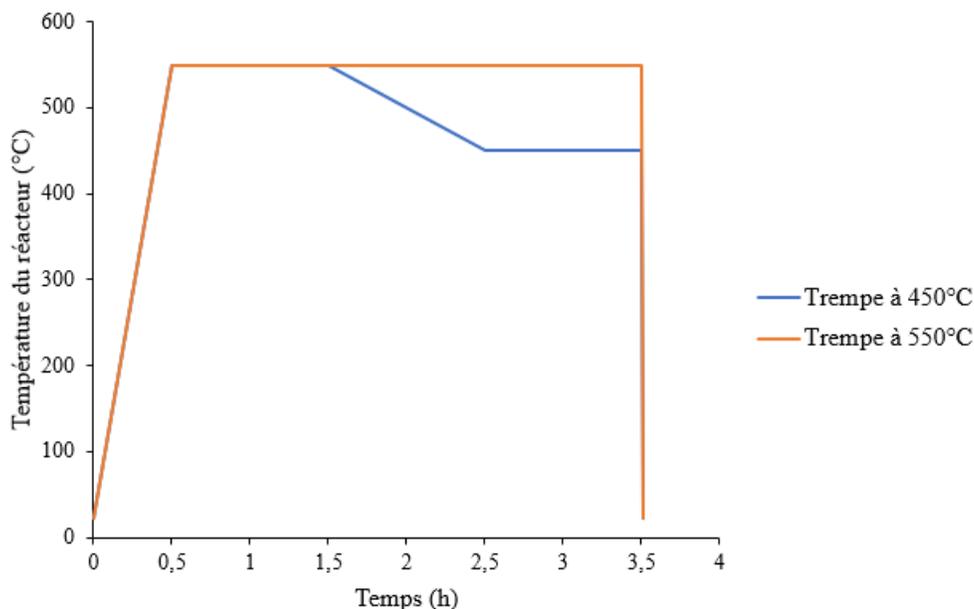


Figure 5–29. Lois de chauffe pour les trempes des réacteurs avec 34%at. de strontium dans LiCl-KCl à 450 et 550°C

Après la trempe, les échantillons sont récupérés en boîte à gants, conditionnés dans un dôme étanche puis analysés par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance à anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 154,182 \text{ pm}$) et en configuration $(\theta, 2\theta)$. Le changement de longueur d'onde permet de mieux discriminer les réflexions. Les diffractogrammes de poudre, obtenus à 450 et 550°C, sont représentés Figure 5–30.

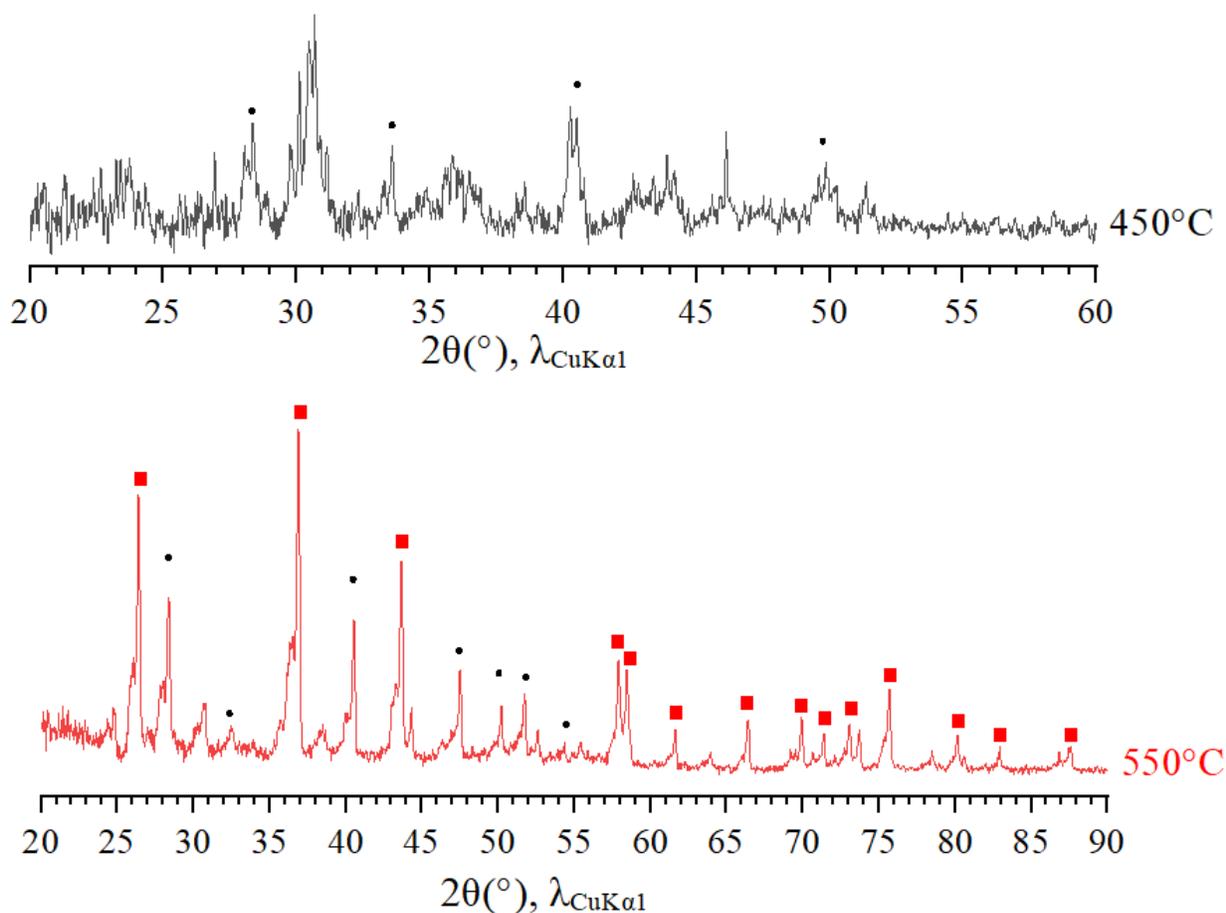


Figure 5–30. Diffractogramme sur poudres des échantillons trempés à 450 (noir) et 550°C (rouge) avec (■) composé(s) non identifié(s) et (●) KCl (ICDD : 04-015-4079)

Ces diffractogrammes révèlent la présence, en plus du chlorure de potassium, d'un ou plusieurs composés non identifiés formés à 550°C, mais absents de l'échantillon refroidi à 450°C. Ainsi, la vague endothermique observée vers 490°C lors des chauffes du creuset contenant 34%at. de strontium serait plutôt liée à la formation d'un complexe $K_xSr_yCl_z$ dont les pics de diffraction restent encore à indexer précisément.

Ces résultats fournissent des éléments de compréhension quant à la réactivité du strontium vis-à-vis du milieu eutectique LiCl-KCl et permettent de mieux appréhender certaines réactions ayant lieu dans tel milieu. Selon la teneur en strontium dissous, les équilibres chimiques observés

sont modifiés. Notamment un composé défini $K_xSr_yCl_z$ pourrait se former à haute température et jouer un rôle dans la réactivité du milieu réactionnel vis-à-vis du graphite.

Ainsi, d'une manière générale, il apparaît intéressant d'étudier par une approche expérimentale le diagramme de phases d'un système M/LiCl-KCl donné pour mieux appréhender la chimie du milieu considéré. En effet, les informations ainsi obtenues peuvent être utiles pour comprendre les mécanismes réactionnels susceptibles de régir les réactions d'intercalation dans le graphite. De ce fait, des études préliminaires similaires ont été réalisées avec d'autres métaux (Ba, Yb et Sm) dans le milieu eutectique LiCl-KCl (Annexe 7).

4. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, deux nouveaux composés d'intercalation du système graphite-Sr/LiCl-KCl ont été mis en évidence et analysés.

Dans le cas du composé α -Sr de premier stade et de période d'identité 640 ± 1 pm, la microsonde nucléaire a permis de déterminer sa composition chimique ($Li_{0,2}K_{0,6}Sr_{0,4}C_6$) facilitant ainsi la résolution de sa séquence d'empilement le long de l'axe \vec{c} . Un modèle pentacouche paraît le plus adapté pour décrire les feuillets intercalés de cette phase. Des calculs ont montré que la maille plane de ce composé était commensurable avec celle du graphite, de symétrie hexagonale $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})R43^\circ$ et renfermant 78 atomes de carbone. Le cliché de cristal tournant a permis de proposer une séquence d'empilement hôte-insérat le long de l'axe \vec{c} du type $A\alpha A\alpha$.

Concernant la phase β -Sr de premier stade et de période d'identité 922 ± 1 pm, différente de la phase α -Sr, l'analyse par faisceau de protons a permis de proposer une composition de l'échantillon polyphasé étudié ($Li_{0,4}K_{0,8}Sr_{0,7}C_6$). Les conditions expérimentales de synthèse restent toutefois à optimiser afin de réussir à isoler cette phase pour pouvoir effectuer une étude structurale plus approfondie.

Le deuxième volet de ce chapitre a consisté en une étude calorimétrique détaillée effectuée sur le système strontium-LiCl/KCl. Ainsi, certains phénomènes sont désormais bien compris, notamment la dissolution du métal par réaction d'oxydo-réduction avec les ions Li^+ . Il est également apparu la formation de chlorures complexes à plus haute température, dont l'existence

pourrait jouer un rôle dans les mécanismes d'intercalation dans le graphite. Des études expérimentales raisonnées semblent donc nécessaires afin de mieux connaître la chimie des systèmes M/LiCl-KCl qui régit leur réactivité vis-à-vis du graphite.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe « Matériaux Carbonés » de l'Institut Jean Lamour dans la continuité des études précédentes concernant les composés d'intercalation graphite-donneurs d'électrons. Ces dernières années, l'équipe a pu préparer une grande variété de composés à base d'un ou plusieurs métaux en utilisant différentes méthodes de synthèse, d'abord l'action de vapeurs métalliques sur le graphite, les réactions solide-solide, puis l'utilisation des alliages fondus à base de métaux alcalins. Ces dernières années, c'est l'emploi du milieu eutectique LiCl-KCl qui a été privilégié.

Les études présentées dans ce mémoire sont menées sur des composés synthétisés par le biais de la méthode sels fondus. A l'aide de cette dernière, et dans la continuité des premiers travaux de l'équipe portant sur l'insertion dans le graphite des métaux alcalins, alcalino-terreux et lanthanoïdes, plusieurs systèmes graphite-M/LiCl-KCl (avec M = baryum, strontium, ytterbium ou samarium) ont été étudiés en raison de la difficulté pour ces éléments métalliques à s'insérer de façon homogène dans le graphite par les autres voies de synthèse. Le mécanisme admis pour l'intercalation en milieu sels fondus passe d'abord par une dissolution du métal dans le mélange eutectique. Puis, il s'opère une insertion progressive de lithium, qui peut ensuite être remplacé par le métal désiré au fur et à mesure de la réaction. Il a toutefois été montré qu'en fonction des conditions thermodynamiques et cinétiques, des phénomènes de co-intercalation pouvaient avoir lieu.

Au cours de ce travail, plusieurs composés d'intercalation à base de baryum et de strontium ont pu être synthétisés, voire isolés. De nombreuses techniques de caractérisation complémentaires ont été mises en œuvre afin d'étudier les propriétés structurales, chimiques et physiques des différents composés obtenus. La diffraction des rayons X contribue à la détermination de la période d'identité de chaque composé, la séquence d'empilement le long de l'axe \vec{c} , la géométrie de la maille bidimensionnelle et les paramètres de la maille élémentaire. Les analyses radiocristallographiques permettent également d'évaluer le transfert de charge entre les métaux et les feuillets de graphène dans les composés binaires comme dans les nouvelles phases à base de baryum. Les composés binaires sont également l'objet de mesures par spectroscopie Raman pour appuyer les résultats obtenus par DRX concernant le transfert de charge. Les analyses par faisceau de protons permettent d'une part de sonder l'homogénéité des échantillons préparés, et d'autre part de déterminer la composition chimique de tels échantillons. Enfin, ces travaux ont

été accompagnés par des études calorimétriques dans le but d'appréhender les interactions entre les métaux utilisés et l'eutectique LiCl-KCl.

L'investigation du système graphite-Ba/LiCl-KCl a conduit à l'obtention de trois composés, un déjà connu, le composé binaire BaC_6 , et deux quaternaires totalement inédits qui ont été dénommés α et β . Les analyses par diffraction $00l$ ont révélé dans chaque cas des composés de premier stade de périodes d'identité bien distinctes, avec une valeur de 529 pm pour le composé binaire, plus petite que celle de la phase α (650 pm) et de la phase β (950 pm). Les analyses par faisceau de protons ont permis d'établir la composition chimique de chaque CIG : la stœchiométrie BaC_6 est belle et bien retrouvée dans le cas du composé binaire, tandis que les formules chimiques des phases α et β sont respectivement $Li_{0,2}K_{0,6}Ba_{0,35}C_6$ et $Li_{0,2}K_{0,75}Ba_{0,6}C_6$. Le potassium ainsi que le lithium ont ainsi été intercalés conjointement au baryum dans ces deux nouveaux composés. Cette information capitale a ensuite permis d'établir les séquences d'empilement le long de l'axe \vec{c} . Le composé α présente une séquence, pentacouche C-(K+Li)-Ba-(Li+K)-C, alors qu'une séquence hexacouche C-(K+Ba)-(K+Li)-(Li+K)-(Ba+K)-C a été établie pour la phase β . Ceci est en accord avec l'évolution des périodes d'identité. Il faut noter que l'insertion du lithium entre les feuillets de graphène reste discutable, toutefois la prise en considération de cet élément dans les empilements atomiques améliore quelque peu la modélisation des profils de densité électronique le long de l'axe \vec{c} . Des études bidimensionnelles ont permis de proposer des mailles hexales commensurables avec celle du graphite d'expressions $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ pour le composé binaire; $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R36^\circ$ pour la phase α et $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ dans le cas de la phase β . Les clichés de cristal tournant ont ensuite permis d'établir la séquence d'empilement hôte-insérat, $A\alpha A\beta\dots$ pour le binaire de paramètre $c = 2I_C$; $A\alpha A\alpha\dots$ pour les deux nouvelles phases de paramètre c chacune égale à la période d'identité I_C . Enfin, toujours à partir de mesures de diffraction, le transfert de charge entre l'insérat et les plans de graphène a pu être évalué pour chacun des trois composés, puis comparé. Pour clore cette étude, un mécanisme réactionnel a été proposé. Il confirme d'abord le mécanisme déjà établi pour l'intercalation en milieu sels fondus, à savoir l'insertion du lithium seul dans un premier temps, puis sa substitution par le baryum pour former BaC_6 . Le composé β se forme ensuite comme intermédiaire réactionnel avant l'apparition du composé α .

Concernant le système graphite-Sr/LiCl-KCl, le composé SrC_6 (494 pm) a pu être préparé à l'état massif et homogène pour la première fois, et la maille de ce composé a été validée. Deux autres nouvelles phases ont également été obtenues. De même que dans le cas des composés à base de baryum, elles ont été nommées α et β , et possèdent des périodes d'identité respectives de 640 et 922 pm, voisines des phases équivalentes à base de baryum. L'étude bidimensionnelle de chacun des composés a indiqué une maille hexale d'expression $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ pour le composé binaire et $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})R43^\circ$ pour la phase α . L'étude tridimensionnelle a validé la séquence d'empilement hôte-insérat $A\alpha A\alpha$. Les analyses par faisceau de protons ont permis de confirmer l'homogénéité de la phase α ainsi que de déterminer la formule chimique de cette dernière, soit $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_6$. Tout comme dans le système graphite-Ba/LiCl-KCl, le lithium et le potassium sont intercalés avec le strontium. Cette phase présente une séquence d'empilement pentacouche C-(K+Li)-Sr-(Li+K)-C. Quant à la phase β , elle n'a pas pu être synthétisée de façon homogène, ce qui a limité le champ des possibilités concernant les études structurales même si, tout comme pour la phase α , le lithium et le potassium sont également intercalés.

L'ensemble de ces résultats a révélé des analogies ainsi que des différences dans les systèmes graphite-Ba/LiCl-KCl et graphite-Sr/LiCl-KCl. Dans les deux cas, les composés binaires, de même que deux nouvelles phases quaternaires contenant également du lithium et du potassium, ont pu être préparés. Enfin, dans l'objectif de mieux appréhender le cas particulier de l'intercalation du strontium, notamment au regard des difficultés observées à isoler la phase β , des études calorimétriques ont été menées et montrent l'importance de la solubilisation des métaux dans le milieu eutectique.

Des études plus approfondies ont également été effectuées sur les composés binaires SrC_6 et BaC_6 . Les tailles de cristallite ainsi que les contraintes intrinsèques ont été déterminées par l'approche de Williamson et Hall, révélant des valeurs légèrement plus élevées dans les deux cas pour BaC_6 : ces résultats restent à conforter avec l'étude d'autres composés. Un intérêt tout particulier sera porté à l'évolution du terme ε relatif aux micro-contraintes qui pourrait au final être relié à la pression chimique exercée par le réseau graphitique sur l'insérat.

De plus, le transfert de charge comparé des composés SrC_6 et BaC_6 a été évalué à la fois par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman. Les deux techniques confirment un transfert

électronique du métal vers les feuillets de graphène, montrant comme attendu que celui-ci est plus important dans SrC_6 que dans BaC_6 .

L'intercalation de deux lanthanoïdes, l'ytterbium et le samarium, a également été explorée lors de ces travaux, dans l'objectif d'obtenir des échantillons permettant d'étudier les propriétés physiques des composés binaires correspondants. Des traces du composé YbC_6 ont été mises en évidence par diffraction des rayons X, spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie et analyse par faisceau d'ions, validant ainsi l'intercalation superficielle de l'ytterbium dans le graphite. Des mesures magnétiques ont mis en évidence un caractère supraconducteur débutant dès 6 K, conformément à la littérature. Quant au samarium, il n'a pas pu être intercalé, même de façon superficielle, et ce malgré de nombreux essais : les travaux restent à poursuivre.

Les perspectives ouvertes par ces travaux de thèse sont riches et nombreuses. Tout d'abord, l'optimisation des conditions de synthèse des nouveaux composés, particulièrement ceux à base de strontium, sont encore à parfaire afin d'en effectuer l'étude la plus complète possible. Des efforts restent également à consentir sur l'intercalation des lanthanoïdes. Des caractérisations ultérieures, par diffraction des électrons à l'aide d'un porte-échantillon cryogénique étanche récemment acquis par le laboratoire, doivent être réalisées afin d'aller plus loin dans les analyses structurales. Des études de surface par spectroscopie Auger, XPS, et microscopie STM sont envisagées afin d'étudier la composition et les liaisons chimiques des différents CIG. Pour cela, un système de transfert sous-ultra-vide est en cours de conception, et les premiers essais réalisés par spectroscopie Auger semblent prometteurs. De plus, les mesures par spectroscopie Raman, mises en œuvre pour la première fois au laboratoire au cours de cette thèse, restent à compléter afin d'aller plus loin dans la caractérisation du transfert de charge et du caractère supraconducteur éventuel des composés. Ce type de mesure pourra ensuite être déployé sur une vaste gamme de composés d'insertion que l'équipe est capable de préparer (insertion de donneurs ou d'accepteurs électroniques, maîtrise du stade des composés, mesures *in situ*...). Des mesures magnétiques pourront enfin être mises en œuvre afin de détecter un potentiel comportement supraconducteur pour les nouvelles phases à base de baryum et de strontium. Des études de résistivité sous pression sur les composés binaires SrC_6 et BaC_6 sont également en cours via une collaboration avec l'université d'Osaka au Japon. Enfin, des études calorimétriques supplémentaires permettront certainement d'encore mieux appréhender le comportement d'autres métaux (Ba, Yb et Sm) dans le milieu LiCl-KCl et de mieux comprendre les mécanismes régissant

l'intercalation de ces métaux dans le graphite par le biais de l'utilisation de ce nouveau milieu réactionnel.

Finalement, l'exploration des systèmes graphite-lanthanoïdes/LiCl-KCl ainsi que les systèmes graphite-(Li/Sr/Ca) et graphite-(Li/Mg/Yb) seront entreprises afin de déterminer les conditions optimales de synthèse de nouveaux composés, binaires ou ternaires, présentant de préférence des caractères magnétiques ou bien supraconducteurs. A terme, le développement de cette nouvelle voie de synthèse utilisant le milieu eutectique fondu LiCl-KCl pour l'intercalation dans le graphite de différents éléments pourrait nécessiter une assistance électrochimique par le biais d'un système à trois électrodes (Pt : contre-électrode ; Ag : référence ; graphite : travail), cela pour permettre l'insertion des éléments les plus récalcitrants.

Annexes

Annexe 1 : présentation de différents composés graphite – métal – tiers-élément

Tableau A - 1. Composés ternaires graphite – métal – tiers-élément moyennement
électronégatif

| Tiers-élément | Système | Type | Formule | Stade (s) | d_i (pm) | Référence |
|---------------|---------|---------------------|---|---------------|--------------|--|
| As | K/As | α | $\text{KAs}_{0,6}\text{C}_{4s}$ | 1, 2, 3 | 950 | Assouik & Lagrange 1992 [123] |
| | | β | $\text{K}_{1,4}\text{As}_{0,6}\text{C}_4$ | 1 | 988 | |
| | | γ | - | 2 | 1380 | |
| | | δ | KAsC_8 | 2 | 1373 | |
| | Rb/As | α | $\text{RbAs}_{0,6}\text{C}_4$ | 1 | 987 | |
| | | β | $\text{Rb}_{0,8}\text{AsC}_{4s}$ | 2, 3 | 1076 | |
| | | γ | RbAsC_8 | 2 | 1400 | |
| | Cs/As | α | $\text{CsAs}_{0,6}\text{C}_{4s}$ | 1, 2 | 1050 | |
| | | β | $\text{Cs}_{0,8}\text{AsC}_{4s}$ | 1, 2, 3, 4 | 1077 | |
| γ | | CsAsC_{4s} | 1, 2 | 1110 | | |
| Sb | Cs/Sb | α | $\text{CsSb}_{0,6}\text{C}_{4s}$ | 1, 2 | 1045 | Essadek <i>et al.</i> 1989 [121] |
| | | β | - | 1, 2, 3 | 1058 | |
| | | γ | $\text{CsSb}_{0,5}\text{C}_{4s}$ | 1, 4 | 1063 | |
| | | δ | $\text{Cs}_{0,8}\text{Sb}_{0,7}\text{C}_{4s}$ | 1, 2 | 1078 | |
| | | ϵ | - | 2 | 1431 | |
| Au | K/Au | α | $\text{KAu}_{0,7}\text{C}_4$ | 1 | 500 | Fauchard <i>et al.</i> 2019 [124] |
| | | β | $\text{K}_{1,6}\text{Au}_{0,7}\text{C}_4$ | 1 | 953 | Fauchard <i>et al.</i> 2018 [125] |
| | | γ | $\text{K}_{1,3}\text{Au}_{1,5}\text{C}_4$ | 1 | 1311 | |
| Hg | K/Hg | α | KHgC_{4s} | 1, 2 | 1016 | El Makrini <i>et al.</i> 1980 [126] |
| | | β | $\text{KHg}_{0,5}\text{C}_4$ | 1 | 1076 | Lagrange 1993 [68] |
| | Rb/Hg | α | RbHgC_{4s} | 1, 2 | 1076 | El Makrini <i>et al.</i> 1980 [126] |
| Tl | K/Tl | x | $\text{KTl}_{0,67}\text{C}_4$ | 1 | 1074 | Outti <i>et al.</i> 1994 [127] |
| | | α | $\text{KTl}_{1,5}\text{C}_{4s}$ | 1, 2 | 1210 | |
| | | β | KTlC_8 | 2 | 1291 | |
| | Rb/Tl | α | $\text{RbTl}_{1,5}\text{C}_4$ | 1 | 1265 | |
| | | β | RbTlC_4 | 1 | 1340 | |
| Bi | K/Bi | α | $\text{KBi}_{0,6}\text{C}_{4s}$ | 2, 3, 4, 5 | 990 ± 4 | Lagrange & Bendriss-Rerhrhaye 1988 [120] |
| | | β | - | 2 | 1421 | |
| | Rb/Bi | α | $\text{RbBi}_{0,6}\text{C}_{4s}$ | 1, 2, 3, 4, 6 | 1009 ± 5 | |
| | | β | - | 2, 3, 4, 7 | 1052 | |
| | Cs/Bi | α | $\text{CsBi}_{0,53}\text{C}_{4s}$ | 1, 2, 3, 4 | 1065 ± 5 | |
| | | β | CsBiC_{4s} | 1, 2, 3, 4 | 1147 ± 3 | |

Tableau A - 2. Composés ternaires graphite – métal – tiers-élément fortement électronégatif

| Tiers-élément | Système | Type | Formule | Stade | d_i (pm) | Référence |
|---------------|---------|---------------|---|-------|------------|--|
| O | Na/O | α | $\text{NaO}_{0,44\pm 0,06}\text{C}_{5,84\pm 0,06s}$ | 2 | 1077 | El Gadi <i>et al.</i> 1997 [128] |
| | | β | $\text{NaO}_{0,44\pm 0,06}\text{C}_{5,84\pm 0,06}$ | 2, 3 | 745 | |
| | K/O | - | KO_2C_{4s} | 1, 2 | 844 | Mordkovich <i>et al.</i> 1994 [129] |
| | | α | - | 1 | 840 | El Gadi <i>et al.</i> 1993 [130] |
| | | β | $\text{KO}_{0,07}\text{C}_{3,8}$ | 1 | 850 | |
| | | γ | - | 1 | 860 | |
| | | δ | - | 1 | 870 | |
| | | ε | - | 1 | 890 | |
| | Cs/O | - | $\text{CsO}_{1,2}\text{C}_8$ | 1 | 984 | Mordkovich <i>et al.</i> 1996 [131] |
| | | - | $\text{CsO}_{0,5}\text{C}_{18}$ | 2 | 1319 | |
| | | - | $\text{CsO}_{0,5-2}\text{C}_{60}$ | 5 | 2305 | |
| | | - | $\text{CsO}_{0,3-0,6}\text{C}_4$ | 1 | 960 | |
| | Rb/O | - | $\text{RbO}_{0,1-0,3}\text{C}_4$ | 1, 2 | 882 – 920 | Lagrange <i>et al.</i> 1996 [34] |
| P | K/P | α | $\text{KP}_{0,3}\text{C}_{3,2}$ | 1 | 886 | Hérolde <i>et al.</i> 1998 [132] |
| | | β | $\text{KP}_{0,3}\text{C}_{3,2}$ | 1 | 900 | |
| | | - | $\text{KP}_{0,05}\text{C}_6$ | 2 | 1206 | |
| S | K/S | α | $\text{KS}_{0,15}\text{C}_3$ | 1 | 863 | Goutfer-Wermser <i>et al.</i> 1998 [118] |
| | | β | $\text{KS}_{0,25}\text{C}_3$ | 1 | 875 | |
| | | γ | $\text{KS}_{0,35}\text{C}_3$ | 1 | 888 | |
| | | δ | - | 1 | 900 | |
| Cl | Na/Cl | - | $\text{NaCl}_{0,5}\text{C}_{3s}$ | 2, 3 | 756 | Hérolde <i>et al.</i> 2000 [133] |
| Se | K/Se | α | $\text{KSe}_{0,05}\text{C}_{3,4}$ | 1 | 855 | Goutfer-Wermser <i>et al.</i> 1998 [118] |
| | | β | - | 1 | 864 | |
| | | γ | $\text{KSe}_{0,15}\text{C}_3$ | 1 | 871 | |
| | | δ | - | 1 | 880 | |
| | | ε | - | 1 | 890 | |
| | | ζ | $\text{KSe}_{0,3}\text{C}_4$ | 1 | 900 | |
| | | η | - | 1 | 910 | |
| Br | Na/Br | - | $\text{NaBr}_{0,5}\text{C}_{3s}$ | 2, 3 | 771 | Hérolde <i>et al.</i> 2000 [133] |
| Te | K/Te | α | $\text{KC}_3\text{Te}_{0,02}$ | 1 | 850 | Briard <i>et al.</i> 2000 [134] |
| | | β | $\text{KC}_{3,4}\text{Te}_{0,02}$ | 1 | 855 | |
| | | γ | $\text{KC}_{3,4}\text{Te}_{0,06}$ | 1 | 857 | |
| | | δ | - | 1 | 865 | |
| | | ε | $\text{KC}_{3,8}\text{Te}_{0,15}$ | 1 | 875 | |
| | | ϕ | $\text{KC}_{2,6}\text{Te}_{0,31}$ | 1 | 1122 | |
| | | γ | $\text{KC}_{2,3}\text{Te}_{0,26}$ | 1 | 1115 | |
| | | - | $\text{KTe}_{0,28}\text{C}_{3,1}$ | 1 | 927,3 | |
| I | Na/I | - | $\text{NaI}_{0,16-0,33}\text{C}_{3s}$ | 2 | 1104±1 | Hérolde <i>et al.</i> 2000 [133] |
| | | - | - | 2 | 1110±3 | |
| | K/I | - | $\text{KI}_{0,3}\text{C}_5$ | 1 | 920 | |
| | | - | $\text{KI}_{0,35}\text{C}_5$ | 1 | 935 | |

Annexe 2 : Sections efficaces des différentes réactions utilisées pour les simulations des spectres obtenus à la microsonde nucléaire

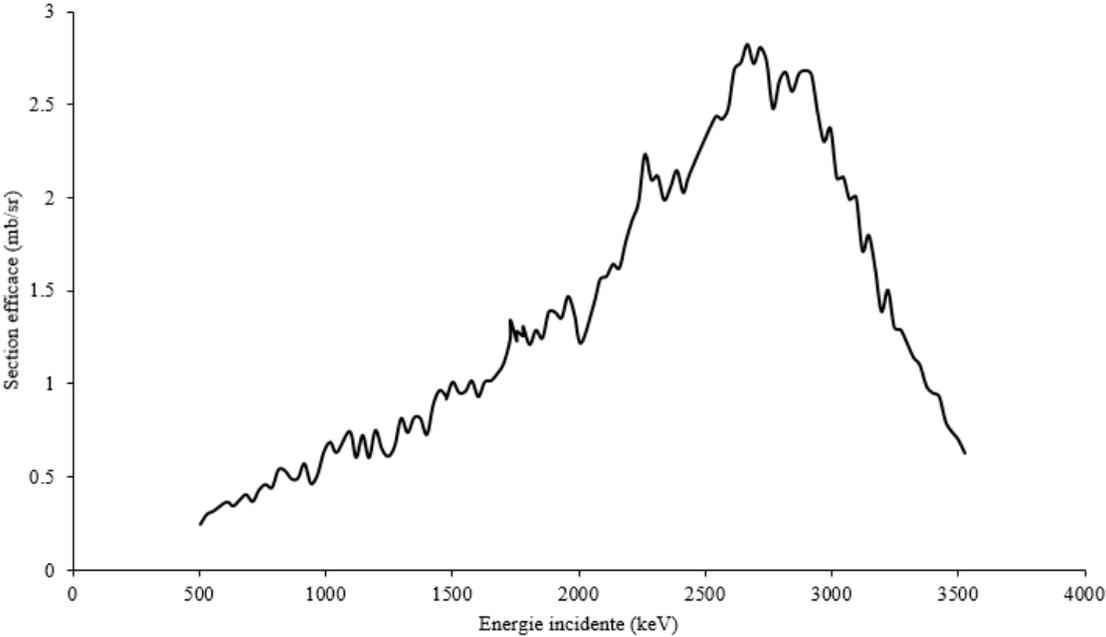


Figure A - 1. Section efficace de ${}^7\text{Li}$ pour la réaction ${}^7\text{Li} (p, \alpha) {}^4\text{He}$

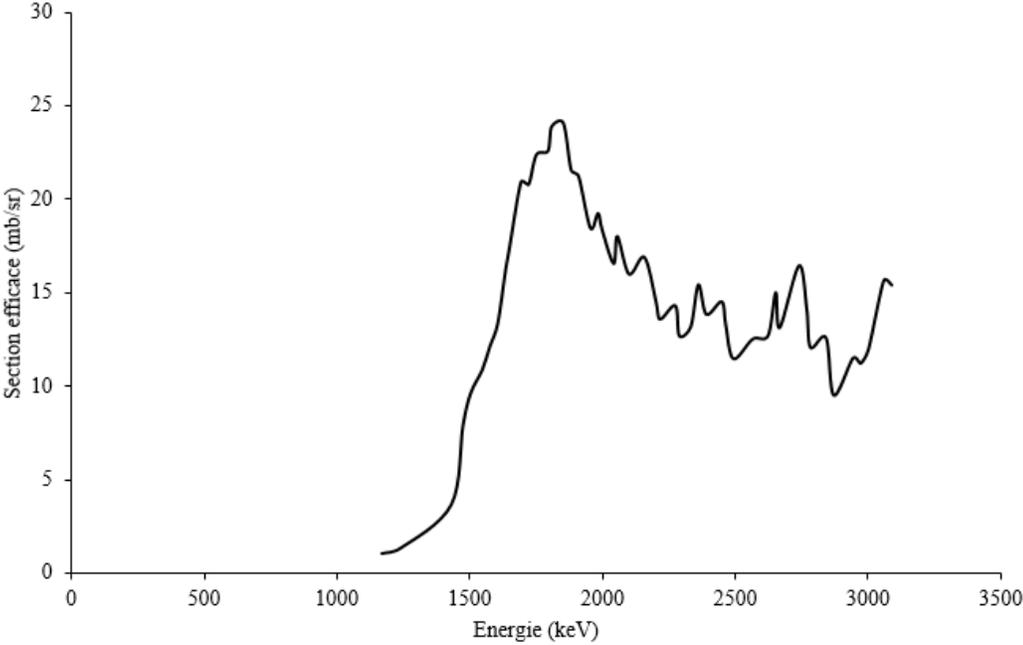


Figure A - 2. Section efficace de ${}^6\text{Li} : {}^6\text{Li} (p, p) {}^6\text{Li}$

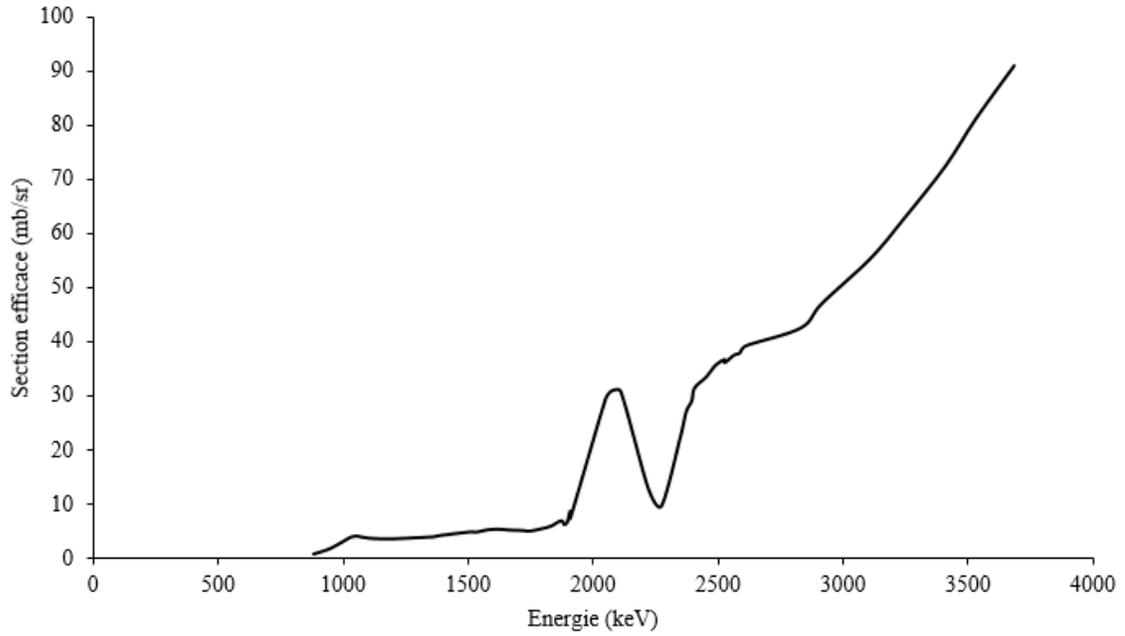


Figure A - 3. Section efficace de ${}^7\text{Li} : {}^7\text{Li}(p, p) {}^7\text{Li}$

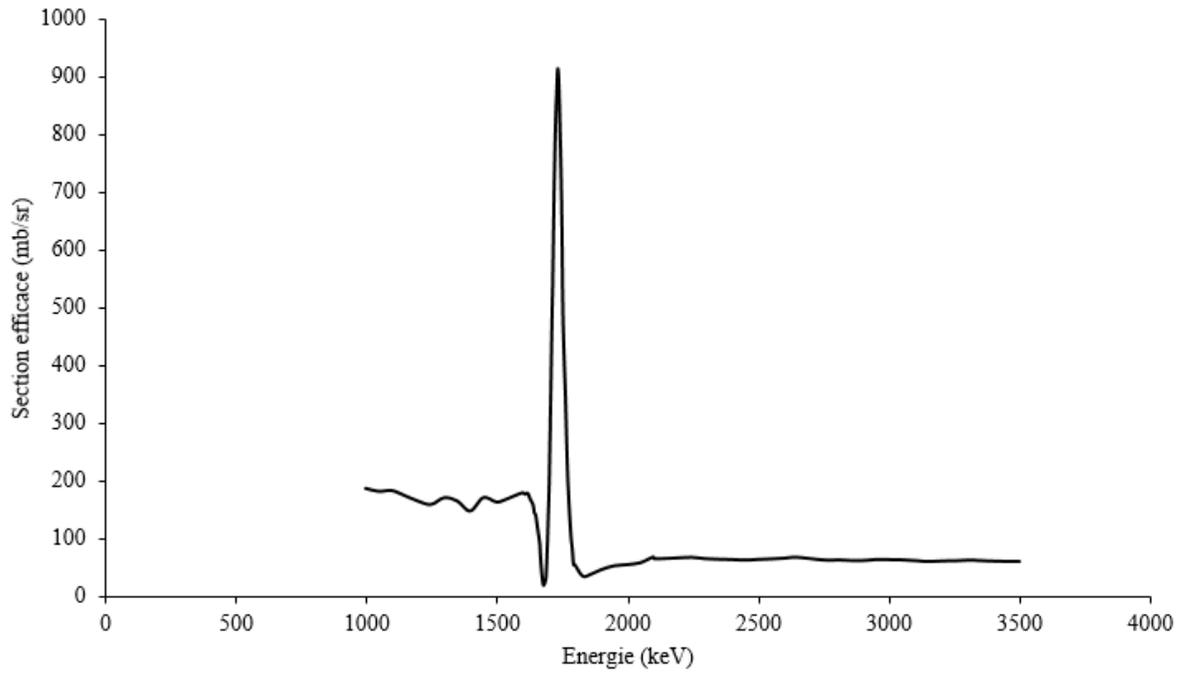


Figure A - 4. Section efficace de ${}^{12}\text{C} : {}^{12}\text{C}(p, p) {}^{12}\text{C}$

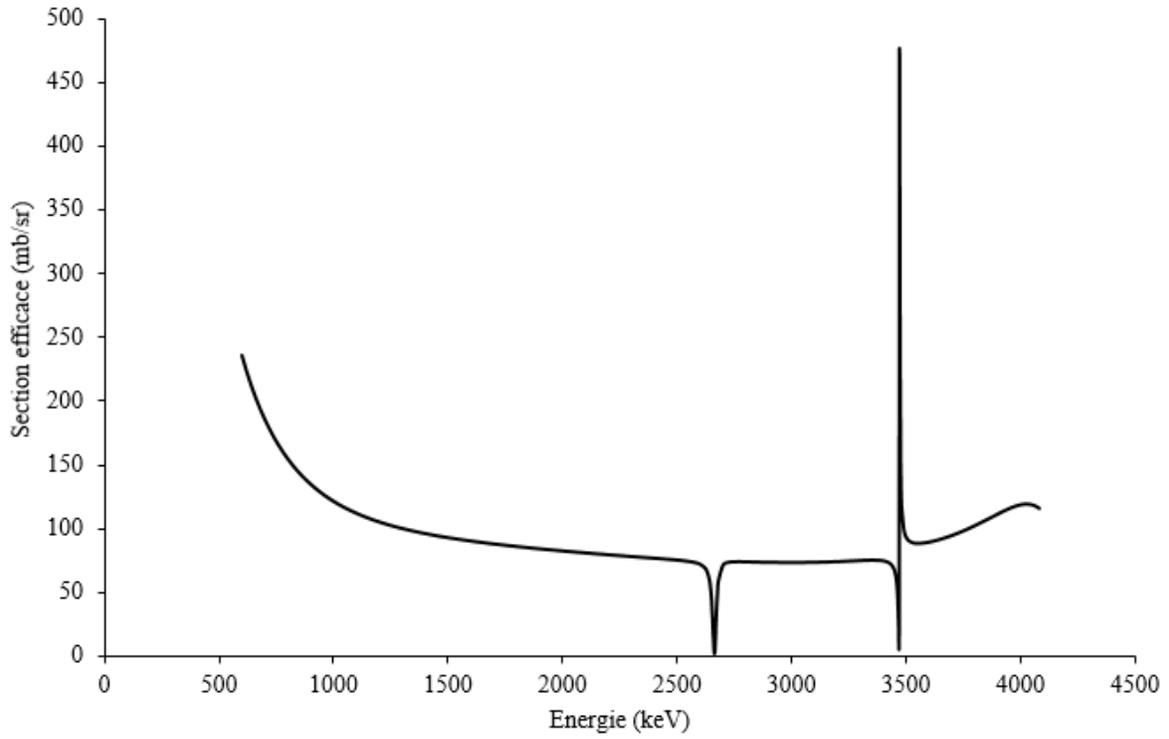


Figure A - 5. Section efficace de $^{16}\text{O} : ^{16}\text{O} (p, p) ^{16}\text{O}$

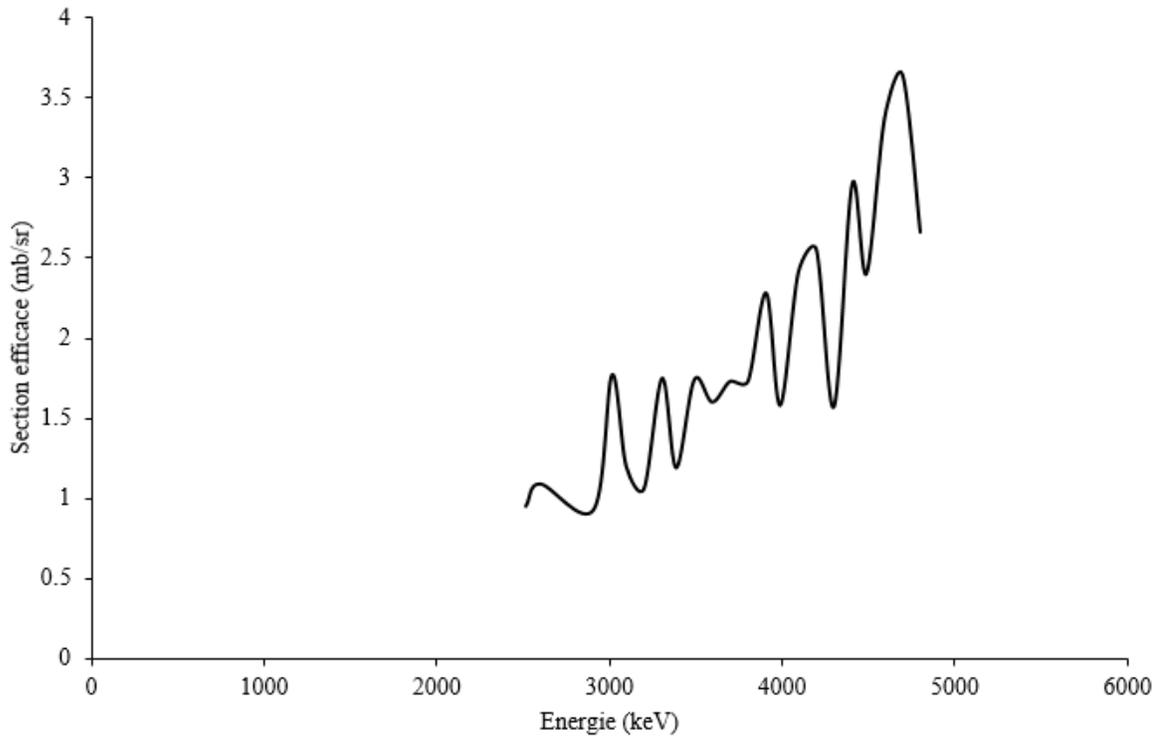


Figure A - 6. Section efficace de $^{\text{nat}}\text{Cl} : ^{\text{nat}}\text{Cl} (p, p) ^{\text{nat}}\text{Cl}$

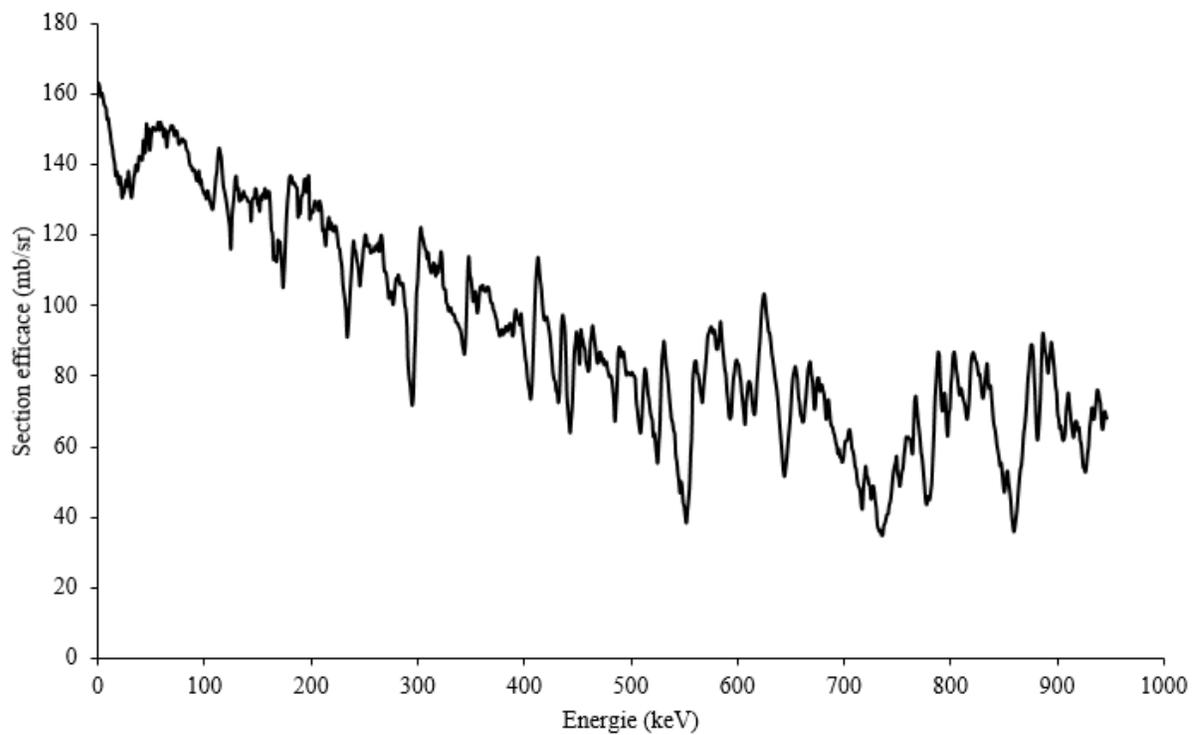


Figure A - 7. Section efficace de ${}^{\text{nat}}\text{K} : {}^{\text{nat}}\text{K} (p, p) {}^{\text{nat}}\text{K}$

Annexe 3 : conditions expérimentales mises en œuvre dans le système graphite-Sr/LiCl-KCl

Tableau A - 3. Récapitulatif des échantillons préparés dans le milieu Sr/LiCl-KCl

| Milieu Sr/LiCl-KCl | | | | | | |
|---------------------------|----------------------------------|----------------------|--------------|------------------|-------------------------------|---|
| Echantillons | Conditions expérimentales | | | | Couleur observée | Résultats DRX |
| | <i>%at.</i> | <i>Durée (jours)</i> | <i>T(°C)</i> | Agitation | | |
| IHSr01 | 2 | 10 | 450 | ✓ | Argentée | SrC ₆ + ε Sr |
| IHSr14 | 2 | 6 | 450 | ✓ | Argentée | SrC ₆ + ε (LiC ₆ + Sr) + KSr ₂ Cl ₅ |
| IHSr25 | 2 | 7 | 450 | ✓ | Argentée | SrC ₆ |
| IHSr35 | 2 | 7 | 450 | ✓ | Argentée | SrC ₆ + ε Sr |
| IHSr42 | 2 | 4 | 450 | × | Jaune claire | SrC ₆ + Sr + ε KSr ₂ Cl ₅ |
| IHSr44 | 2 | 12 | 450 | ✓ | Argentée | SrC ₆ + ε Sr |
| IHSr45 | 2 | 4 | 450 | ✓ | Argentée | SrC ₆ + ε Sr |
| IHSr48 | 2 | 8 | 450 | ✓ | Argentée | SrC ₆ + ε (Sr + KSr ₂ Cl ₅) |
| IHSr49 | 2 | 8 | 450 | ✓ | Argentée | SrC ₆ + ε (Sr + KSr ₂ Cl ₅) |
| IHSr51 | 2 | 8 | 450 | ✓ | Argentée | SrC ₆ + ε (LiC ₆ + KSr ₂ Cl ₅) |
| IHSr53 | 2 | 7,5 | 450 | ✓ | Argentée | SrC ₆ + ε (LiC ₆ + KSr ₂ Cl ₅) |
| IHSr69 | 2 | 8 | 450 | ✓ | Argentée | SrC ₆ |
| IHSr05 | 2 | 10 | 450 | ✓ | Bleue | Phase α |
| IHSr15 | 2 | 8 | 450 | ✓ | Bleue | Phase α + ε graphite |
| IHSr36 | 2 | 7 | 450 | ✓ | Bleue | Phase α |
| IHSr40 | 2 | 12 | 450 | × | Bleue | Phase α + SrC ₂ |
| IHSr22 | 2 | 10,5 | 450 | × | Grise avec des reflets bleus | graphite + Phase α |
| IHSr55 | 2 | 3 | 450 | × | Gris | graphite + ε (Phase α + LiC ₁₈) |
| IHSr38 | 2 | 7 | 450 | ✓ | Bronze avec des reflets bleus | Phase β + ε (LiC ₁₈ + SrC ₆) |
| IHSr32 | 2 | 7 | 450 | ✓ | Bleue foncée | Phase α + phase β |
| IHSr24 | 2 | 6,5 | 450 | × | Bleue | graphite + phase α + phase β |
| IHSr10 | 2 | 6 | 450 | ✓ | Grise | graphite |
| IHSr31 | 2 | 8 | 450 | ✓ | Grise | graphite |
| IHSr54 | 1,5 | 8 | 450 | ✓ | Grise | graphite |

Annexe 4 : conditions expérimentales mises en œuvre dans le système graphite-Ba/LiCl-KCl

Tableau A - 4. Récapitulatif des échantillons préparés dans le milieu Ba/LiCl-KCl

| Milieu Ba/LiCl-KCl | | | | | | |
|--------------------|---------------------------|---------------|-------|-----------|--------------------------------|---|
| Echantillons | Conditions expérimentales | | | | Couleur observée | Résultats DRX |
| | %at. | Durée (jours) | T(°C) | Agitation | | |
| IHBa33 | 2 | 4 | 450 | ✓ | Jaune | BaC ₆ + ε (LiC ₁₈ + LiC ₆) |
| IHBa37 | 2 | 12 | 450 | ✓ | Argentée | BaC ₆ |
| IHBa39 | 2 | 12 | 450 | × | Argentée | BaC ₆ |
| IHBa41 | 2 | 4 | 450 | × | Jaune claire | BaC ₆ + LiC ₆ + ε (Ba + LiC ₁₈) |
| IHBa43 | 2 | 12 | 450 | ✓ | Argentée | BaC ₆ + ε (LiC ₆ + LiC ₁₈) |
| IHBa56 | 2 | 10 | 450 | ✓ | Argentée | BaC ₆ + ε LiC ₁₈ |
| IHBa57 | 2 | 20 | 450 | ✓ | Jaune | BaC ₆ + ε Ba |
| IHBa58 | 2 | 10 | 450 | ✓ | Argentée | BaC ₆ |
| IHBa63 | 2 | 2 | 450 | × | Argentée | BaC ₆ + ε LiC ₁₈ |
| IHBa70 | 2 | 7 | 450 | ✓ | Argentée | BaC ₆ |
| IHBa26 | 2 | 12 | 450 | ✓ | Indigo | Phase β |
| IHBa28 | 2 | 12 | 450 | ✓ | Indigo | Phase β + ε Ba |
| IHBa60 | 2 | 10 | 450 | ✓ | Indigo | Phase β |
| IHBa30 | 2 | 13 | 450 | ✓ | Bleue | Phase α |
| IHBa50 | 2 | 12 | 450 | ✓ | Bleue | Phase α + ε graphite |
| IHBa64 | 2 | 20 | 450 | ✓ | Bleue | Phase α |
| IHBa23 | 2 | 6 | 450 | × | Bleue | graphite + Phase α + ε BaCl ₄ K ₂ |
| IHBa04 | 2 | 10 | 450 | ✓ | Bronze | BaC ₆ + phase β + ε Ba |
| IHBa11 | 2 | 6 | 450 | ✓ | Bronze | BaC ₆ + phase β + ε Ba |
| IHBa34 | 2 | 12 | 450 | ✓ | Bronze avec des reflets indigo | BaC ₆ + phase β |
| IHBa46 | 2 | 4 | 450 | ✓ | Bronze avec des reflets indigo | BaC ₆ + phase β |
| IHBa52 | 2 | 11 | 450 | ✓ | Bleue foncée | Phase α + phase β |
| IHBa20 | 2 | 10 | 450 | ✓ | Bleu-gris | graphite + ε phase α |
| IHBa09 | 2 | 6 | 450 | ✓ | Grise | graphite |
| IHBa17 | 2 | 20 | 450 | ✓ | Grise | graphite |

Annexe 5 : conditions expérimentales mises en œuvre dans le système graphite-Yb/LiCl-KCl

Tableau A – 5. Récapitulatif des échantillons préparés dans le milieu Yb/LiCl-KCl

| Milieu Yb/LiCl-KCl | | | | | | |
|---------------------------|----------------------------------|----------------------|--------------|----------------------------|-------------------------------|--|
| Echantillons | Conditions expérimentales | | | | Couleur observée | Résultats DRX |
| | <i>%at.</i> | <i>Durée (jours)</i> | <i>T(°C)</i> | <i>Agitation</i> | | |
| IHYb02 | 3,9 | 10 | 405 | ✓ | Grise | graphite + YbC ₆ |
| IHYb03 | 3,9 | 10 | 405 | × | Dorée | LiC ₆ + LiC ₁₈ + YbC ₆ |
| IHYb13 | 4 | 10 | 425 | × | Dorée | LiC ₆ + LiC ₁₈ + YbC ₆ |
| IHYb07 | 4 | 10 | 425 | ✓ | Dorée | LiC ₆ + LiC ₁₈ |
| IHYb47 | 4 | 20 | 425 | ✓ (+YbCl ₃) | Bronze avec des reflets bleus | Li ₂ C ₂ + LiC ₁₈ + K ₂ C ₂ |
| IHYb68 | 4 | 9 | 425 | ✓ (+YbCl ₃) | Dorée | LiC ₆ + LiC ₁₈ |
| IHYb06 | 1,8 | 10 | 425 | × | Gris-bleu | Sels |
| IHYb18 | 4 | 15 | 425 | × | Bleue | Phase inconnue |
| IHYb08 | 2 | 6 | 425 | ✓ | Grise | graphite |
| IHYb12 | 2 | 6 | 425 | × | Grise | graphite |
| IHYb16 | 4 | 10 | 380 | × | Grise | graphite |
| IHYb27 | 4 | 9 | 425 | × | Grise | graphite |
| IHYb19 | 4 | 10 | 475 | × | Bleue | Oxydé |
| IHYb21 | 4,3 | 10,5 | 500 | × | Grise | Oxydé |

Annexe 6 : conditions expérimentales mises en œuvre dans le système graphite-Sm/LiCl-KCl

Tableau A - 6. Récapitulatif des échantillons préparés dans le milieu Sm/LiCl-KCl

| Milieu Sm/LiCl-KCl | | | | | | |
|---------------------------|----------------------------------|----------------------|--------------|----------------------------|-------------------------|--|
| Echantillons | Conditions expérimentales | | | | Couleur observée | Résultats DRX |
| | <i>%at.</i> | <i>Durée (jours)</i> | <i>T(°C)</i> | <i>Agitation</i> | | |
| IHSm59 | 4 | 10 | 450 | ✓ | Dorée | LiC ₆ + ε LiC ₁₈ |
| IHSm61 | 4 | 10 | 400 | ✓ | Dorée | LiC ₆ + ε LiC ₁₈ |
| IHSm62 | 4 | 10 | 425 | ✓ | Dorée | LiC ₆ |
| IHSm65 | 4 | 10 | 450 | ✓ (+SmCl ₃) | Dorée | LiC ₆ |
| IHSm66 | 4 | 10 | 400 | ✓ (+SmCl ₃) | Dorée | LiC ₆ |
| IHSm67 | 6 | 10 | 400 | ✓ (+SmCl ₃) | Dorée | LiC ₆ + ε LiC ₁₈ |

Annexe 7 : thermogrammes obtenus pour quelques échantillons M/LiCl-KCl

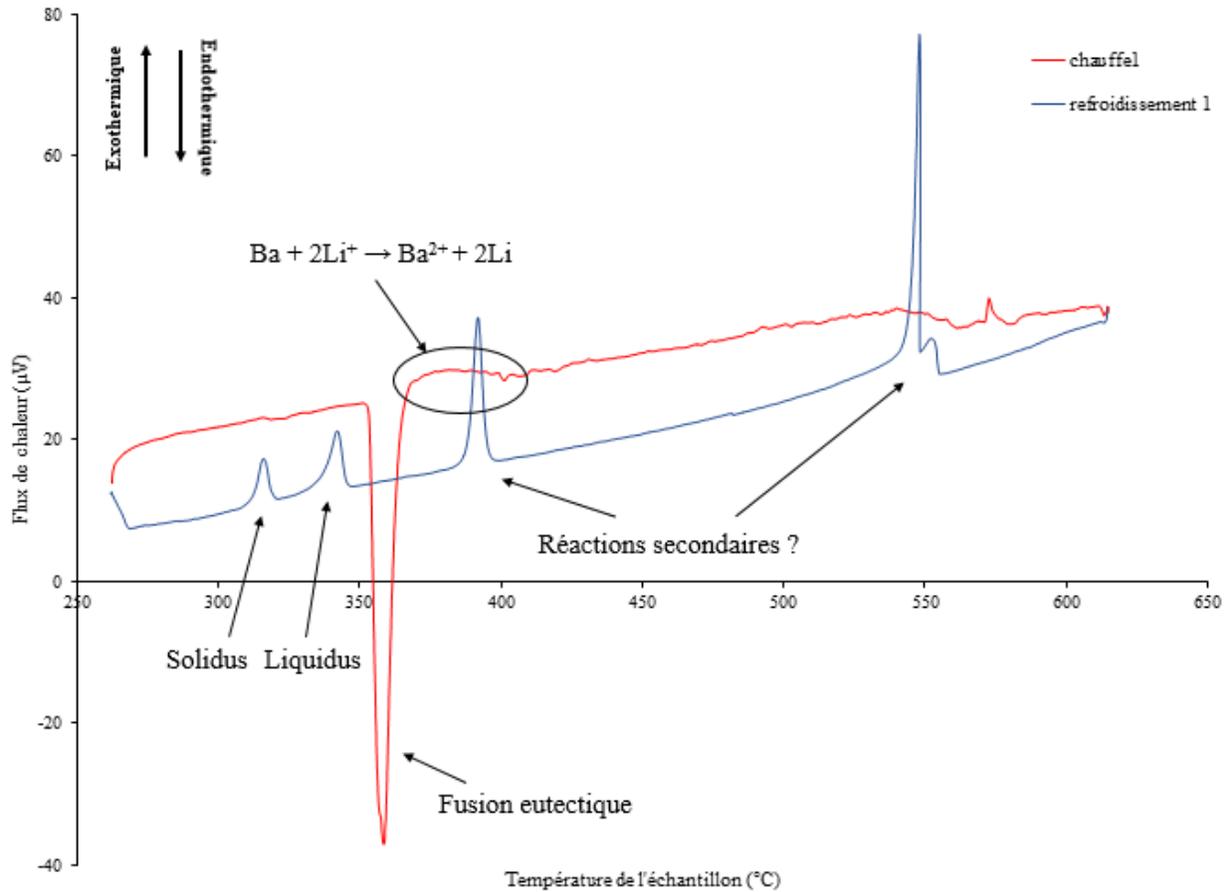


Figure A - 8. Thermogrammes du premier cycle de chauffage du mélange eutectique LiCl-KCl avec 20%at. de baryum

Le thermogramme ci-dessus montre la libération des ions Ba^{2+} suite à la réaction rédox entre le baryum et les ions Li^+ se déroulant à $380^{\circ}C$. Elle rend compte de la dissolution du baryum dans l'eutectique, permettant alors l'insertion éventuelle de ce métal dans le graphite. Des réactions secondaires sont également détectées.

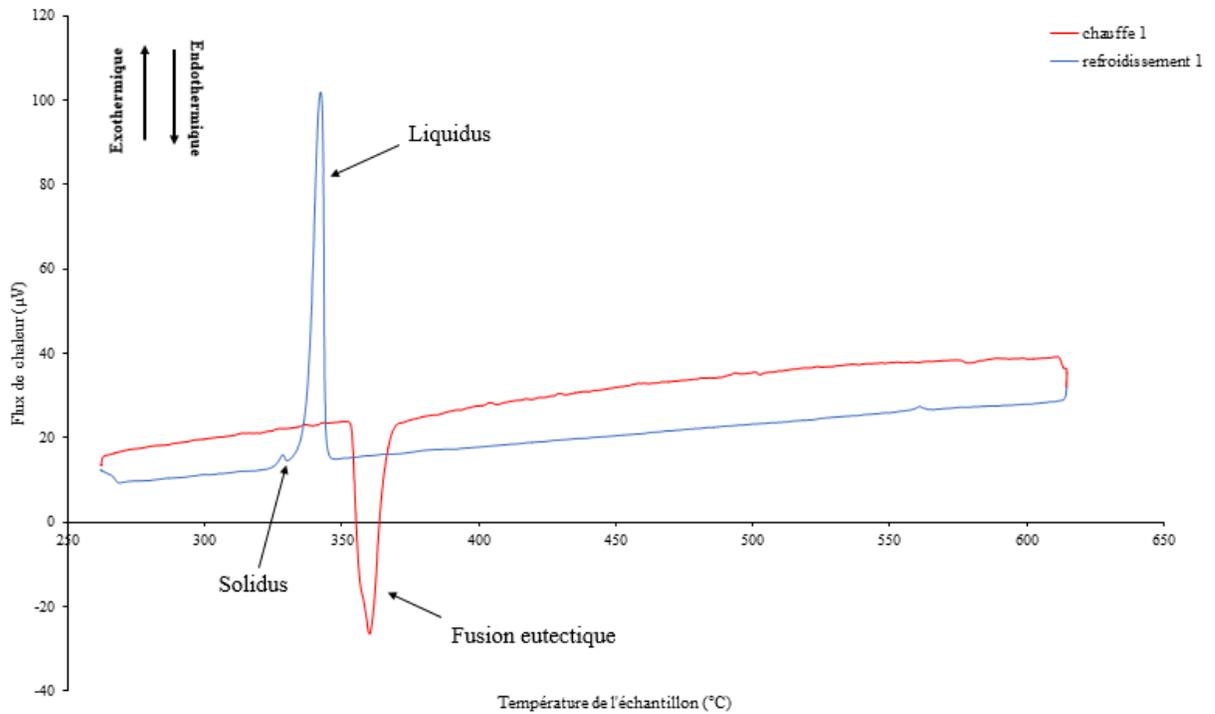


Figure A - 9. Thermogrammes du premier cycle de chauffage du mélange eutectique LiCl-KCl avec 20%at. d'ytterbium

Le thermogramme ci-dessus montre l'absence de la libération des ions Yb^{2+} , comme observé dans le cas du système Sm/LiCl-KCl. Elle montre la difficulté de dissoudre un tel métal dans l'eutectique, induisant une grande difficulté pour insérer cet élément dans le graphite.

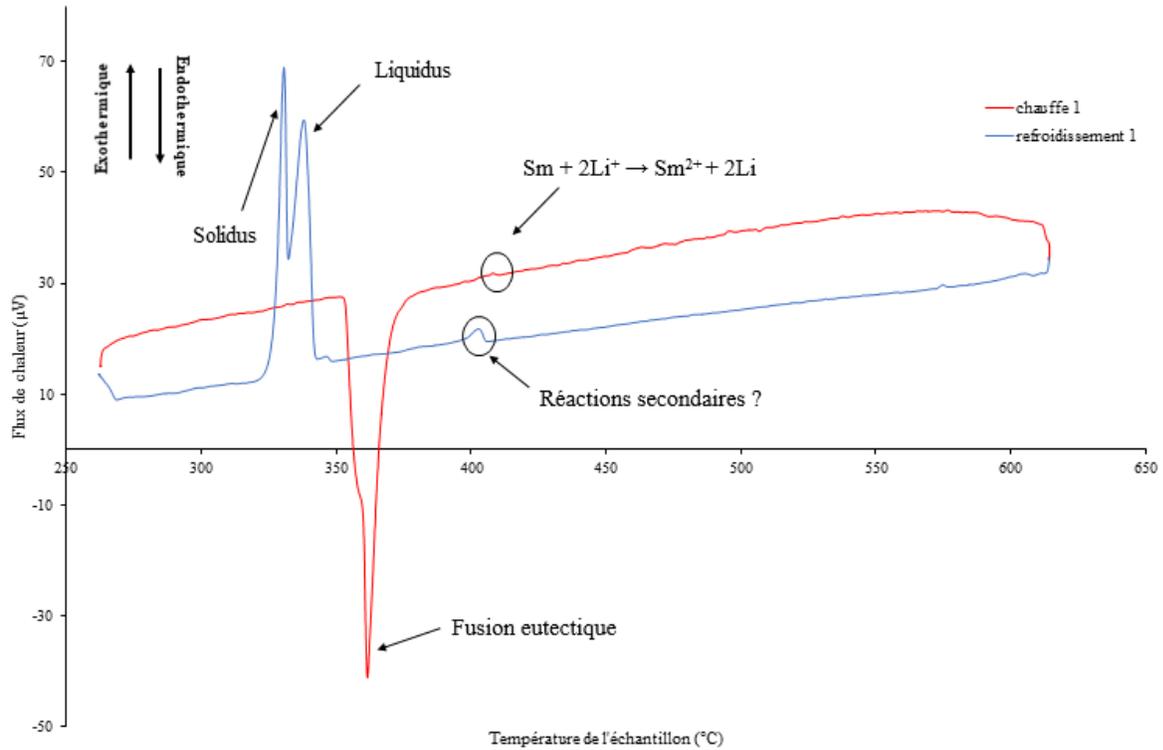


Figure A - 10. Thermogrammes du premier cycle de chauffage du mélange eutectique LiCl-KCl avec 20%at. de samarium

Le thermogramme ci-dessus montre la très faible libération des ions Sm^{2+} suite à la réaction rédox entre le samarium et les ions Li^{+} se déroulant à 410°C . Elle rend compte d'une très médiocre dissolution du samarium dans l'eutectique et du même coup de la grande difficulté d'insérer ce métal dans le graphite.

Références bibliographiques

- [1] E. Gottlieb, K. Matyjaszewski & T. Kowalewski. Polymer-based synthetic routes to carbon-based metal-free catalysts. *Adv. Mater.* **31**, 1804626 (2019).
- [2] B. Dasht Bozorg, W. Fowler, A. Korey, C. Anderson & A. K. Banga. Evaluation of an activated carbon disposal system for safe disposal of model prescription sedative medications. *Sci. Rep.* **10**, 2968 (2020).
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley. Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (1985).
- [4] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
- [5] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour & S. Joo. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 393 (2014).
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigoriev & A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
- [7] Z. Zhen & H. Zhu. Structure and properties of graphene. in *Graphene* 1–12 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-12-812651-6.00001-X.
- [8] J. D. Bernal. The structure of graphite. *Proc. R. Soc. Lond. A* **106**, 749–777 (1924).
- [9] P. Trucano & R. Chen. Structure of graphite by neutron diffraction. *Nature* **258**, 136–137 (1975).
- [10] H. Lipson & A. R. Strokes. The structure of graphite. *Proc. Roy. Soc.* **181**, 101–105 (1942).
- [11] J. C. Charlier, X. Gonze & J.-P. Michenaud. First-principles study of the stacking effect on the electronic properties of graphite(s). *Carbon* **32**, 289–299 (1994).
- [12] S. Cahen, L. Speyer, P. Lagrange & C. Hérold. Topotactic mechanisms related to the graphene planes: Chemical intercalation of electron donors into graphite. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4798–4806 (2019).
- [13] N. Daumas & A. Hérold. Sur les relations entre la notion de stade et les mécanismes réactionnels dans les composés d'insertion du graphite. *C. R. Acad. Sc.* **268**, 373–379 (1969).

- [14] P. Lagrange, M. Fauchard, S. Cahen & C. Hérold. Exhaustive inventory of 2D unit cells commensurate with honeycomb graphene structure. *Carbon* **94**, 919–927 (2015).
- [15] K. Fredenhagen & G. Cadenbach. Die bindung von kalium durch kohlenstoff. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **158**, 249–263 (1926).
- [16] A. Hérold. Recherche sur les composés d’insertion de graphite. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 999-1012 (1955).
- [17] V. V. Avdeev, V. A. Nalimova & K. N. Semenenko. Sodium-graphite system at high pressures. *Synth. Met.* **38**, 363–369 (1990).
- [18] D. Guérard & R. Janot. Structure of the superdense LiC_3 compound prepared by ball-milling. *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 147–152 (2004).
- [19] C. Hérold, A. Hérold & P. Lagrange. New synthesis routes for donor-type graphite intercalation compounds. *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 655–662 (1996).
- [20] S. Pruvost, C. Hérold, A. Hérold & P. Lagrange. On the great difficulty of intercalating lithium with a second element into graphite. *Carbon* **41**, 1281–1289 (2003).
- [21] M. Bolmont, S. Cahen, M. Fauchard, R. Guillot, G. Medjahdi, P. Berger, G. Lamura, P. Lagrange & C. Hérold. LiCl-KCl eutectic molten salt as an original and efficient medium to intercalate metals into graphite: Case of europium. *Carbon* **133**, 379–383 (2018).
- [22] Y. Li, Y. Lu, P. Adelhelm, M. M. Titirici & Y. S. Hu. Intercalation chemistry of graphite: alkali metal ions and beyond. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 4655–4687 (2019).
- [23] A. Schleede & M. Wellmann. Über die Struktur der Einwirkungsprodukte von Alkalimetallen an Graphit. *Z. Physikal Chem.* **18**, 1–8 (1932).
- [24] W. Rüdorff & E. Schulze. Über Alkaligraphitverbindungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **277**, 156–171 (1954).
- [25] D. E. Nixon & G. S. Parry. Formation and structure of the potassium graphites. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1**, 291–298 (1968).
- [26] P. Lagrange, D. Guérard & A. Hérold. Sur la structure du composé KC_8 . *Ann. Chim. Fr.* **3**, 143–159 (1978).

- [27] P. Lagrange, D. Guérard, M. El Makrini & A. Hérold. Examen radiocristallographique du composé d'insertion de premier stade RbC_8 . *C. R. Acad. Sc. Paris* **287**, 179–182 (1978).
- [28] D. Guérard, P. Lagrange, M. El Makrini & A. Hérold. Etude structurale du graphiture I de césium. *Carbon* **16**, 285–290 (1978).
- [29] C. D. Fuerst, J. E. Fischer, J. D. Axe, J. B. Hastings & D. B. Mc Whan. Pressure-induced staging transitions in KC_8 : Observation of a fractional stage. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 357–360 (1983).
- [30] J. M. Bloch, H. Katz, D. Moses, V. B. Cajipe & J. E. Fischer. X-ray observation of a $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ superlattice in KC_8 at high pressure. *Phys. Rev. B* **31**, 6785–6788 (1985).
- [31] V. A. Nalimova, S. N. Chepurko, V. V. Avdeev & K. N. Semenenko. Intercalation in the graphite-rubidium system under high pressure. *Synth. Met.* **40**, 267–273 (1991).
- [32] V. V. Avdeev, V. A. Nalimova & K. N. Semenenko. The alkali metals in graphite matrixes-new aspects of metallic state chemistry. *High Press. Res.* **6**, 11–25 (1990).
- [33] D. Guérard & V. A. Nalimova. Crystalline structure of Li-And Cs-graphite superdense phases. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **244**, 263–268 (1994).
- [34] P. Lagrange, C. Hérold, V. A. Nalimova, D. E. Sklovsky & D. Guérard. New heavy alkali metal-oxygen graphite intercalation compounds. *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 707–713 (1996).
- [35] R. Juza & V. Wehle. Lithium-Graphit-Einlagerungsverbindungen. *Sci. Nat.* **52**, 560–560 (1965).
- [36] D. Guérard & A. Hérold. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon* **13**, 337–345 (1975).
- [37] V. A. Nalimova, D. Guérard, M. Lelaurain & O. V. Fateev. X-ray investigation of highly saturated Li-graphite intercalation compound. *Carbon* **33**, 177–181 (1995).
- [38] A. Métrot, D. Guérard, D. Billaud & A. Hérold. New results about the sodium-graphite system. *Synth. Met.* **1**, 363–369 (1980).
- [39] I. A. Udod. Sodium-graphite intercalation compound of the first stage: two-dimensional structure and stability. *Synth. Met.* **88**, 127–131 (1997).

[40] Y. Liu, B. V. Merinov & W. A. Goddard. Origin of low sodium capacity in graphite and generally weak substrate binding of Na and Mg among alkali and alkaline earth metals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113**, 3735–3739 (2016).

[41] H. Moriwake, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher & Y. Ikuhara. Why is sodium-intercalated graphite unstable? *RSC Adv.* **7**, 36550–36554 (2017).

[42] I. A. Udod & V. K. Genchel. Synthesis under high pressure and X-rays study graphite intercalation compounds of sodium. *High Press. Res.* **8**, 581–586 (1992).

[43] I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O. V. Zharikov & A. V. Palnichenko. Effect of the metal concentration on the superconducting properties of lithium-, sodium- and potassium-containing graphite intercalation compounds. *Synth. Met.* **36**, 283–302 (1990).

[44] N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt & D. MacNair. Superconductivity in graphitic compounds. *Phys. Rev. Lett.* **14**, 225–226 (1965).

[45] Y. Koike, H. Suematsu, K. Higuchi & S. Tanuma. Superconductivity in the graphite-potassium intercalation compound C_8K . *Solid State Commun.* **27**, 623–627 (1978).

[46] Y. Koike, S. Tanuma, H. Suematsu & K. Higuchi. Superconductivity in the graphite-potassium intercalation compound C_8K . *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 1111–1118 (1980).

[47] V. V. Avdeev, O. V. Zharikov, V. A. Nalimova, A. V. Palnichenko & K. N. Semenenko. Superconductivity of layered compounds C_6K and C_4K . *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **43**, 376–378 (1986).

[48] M. Kobayashi, T. Enoki & H. Inokuchi. Superconductivity in the first stage rubidium graphite intercalation compound RbC_8 . *Synth. Met.* **12**, 341–346 (1985).

[49] R. P. Smith, T. E. Weller, C. A. Howard, M. P. M. Dean, K. C. Rahnejat, S. S. Saxena & M. Ellerby. Superconductivity in graphite intercalation compounds. *Physica C Supercond.* **514**, 50–58 (2015).

[50] Y. Ferro, A. Allouche & C. Linsmeier. Absorption and diffusion of beryllium in graphite, beryllium carbide formation investigated by density functional theory. *J. Appl. Phys.* **113**, 213514 (2013).

[51] M. Calandra & F. Mauri. Possibility of superconductivity in graphite intercalated with alkaline earths investigated with density functional theory. *Phys. Rev. B* **74**, 094507 (2006).

- [52] D. Guérard, M. Chaabouni, P. Lagrange, M. El Makrini & A. Hérold. Insertion de métaux alcalino-terreux dans le graphite. *Carbon* **18**, 257–264 (1980).
- [53] N. Emery, C. Hérold & P. Lagrange. Structural study and crystal chemistry of the first stage calcium graphite intercalation compound. *J. Solid State Chem.* **178**, 2947–2952 (2005).
- [54] N. Emery, C. Hérold & P. Lagrange. The synthesis of binary metal-graphite intercalation compounds using molten lithium alloys. *Carbon* **46**, 72–75 (2008).
- [55] J. S. Kim, L. Boeri, J. R. O'Brien, F. S. Razavi & R. K. Kremer. Superconductivity in heavy alkaline-earth intercalated graphites. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 027001 (2007).
- [56] S. Heguri & M. Kobayashi. Synthesis and physical properties of alkaline earth metal graphite compounds. *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 572–574 (2010).
- [57] S. Heguri, N. Kawade, T. Fujisawa, A. Yamaguchi, A. Sumiyama, K. Tanigaki & M. Kobayashi. Superconductivity in the graphite intercalation compound BaC_6 . *Phys. Rev. Lett.* **114**, 247201 (2015).
- [58] N. Emery, C. Hérold, M. d'Astuto, V. Garcia, Ch. Bellin, J. F. Marêché, P. Lagrange & G. Loupías. Superconductivity of bulk CaC_6 . *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087003 (2005).
- [59] A. Gauzzi, S. Takashima, N. Takeshita, C. Terakura, H. Takagi, N. Emery, C. Hérold, P. Lagrange & G. Loupías. Enhancement of superconductivity and evidence of structural instability in intercalated graphite CaC_6 under high pressure. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067002 (2007).
- [60] M. El Makrini, D. Guérard, P. Lagrange & A. Hérold. Intercalation of rare earth metals in graphite. *Physica B* **99**, 481–485 (1980).
- [61] R. Hagiwara, M. Ito & Y. Ito. Graphite intercalation compounds of lanthanide metals prepared in molten chlorides. *Carbon* **34**, 1591–1593 (1996).
- [62] A. M. Shikin, S. L. Molodtsov, C. Laubschat, G. Kaindl, G. V. Prudnikova & V. K. Adamchuk. Electronic structure of La-intercalated graphite. *Phys. Rev. B* **51**, 13586–13591 (1995).
- [63] S. L. Molodtsov, C. Laubschat, M. Richter, Th. Gantz & A. M. Shikin. Electronic structure of Eu and Yb graphite intercalation compounds. *Phys. Rev. B* **53**, 16621–16630 (1996).

- [64] S. L. Molodtsov. Electronic structure of graphite intercalated with 4f and 5f elements. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **96**, 157–170 (1998).
- [65] H. Rida, S. Cahen, C. Hérold & P. Lagrange. Bulk synthesis and crystal structure of the first stage europium–graphite intercalation compound. *Carbon* **48**, 3190–3195 (2010).
- [66] T. Mori, T. Tanaka, S. A. Gorovikov & S. L. Molodtsov. Magnetic properties of gadolinium intercalated graphite; Gd-GIC. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3051–3054 (2000).
- [67] H. Suematsu, K. Ohmatsu, T. Sakakibara, M. Date & M. Suzuki. Magnetic properties of europium-graphite intercalation compound C₆Eu. *Synth. Met.* **8**, 23–30 (1983).
- [68] P. Lagrange. Overview on the chemistry of intercalation into graphite of binary metallic alloys. in *Chemical physics of intercalation II* (eds. P. Bernier, J. E. Fischer, S. Roth & S. A. Solin) vol. **305** 303–310 (Springer US, 1993).
- [69] P. Lagrange, M. El Makrini & A. Hérold. Structure cristalline du mercurographite KHgC₄. *Rev. Chim. Min.* **19**, 229 (1983).
- [70] N. Emery, C. Hérold, J. F. Marêché, C. Bellouard, G. Loupiau & P. Lagrange. Superconductivity in Li₃Ca₂C₆ intercalated graphite. *J. Solid State Chem.* **179**, 1289–1292 (2006).
- [71] S. Pruvost, C. Hérold, A. Hérold & P. Lagrange. Structural study of novel graphite–lithium–calcium intercalation compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1661–1667 (2004).
- [72] N. Emery, C. Hérold & P. Lagrange. Overview on the intercalation reactions of lithium alloys into graphite. *Prog. Solid State Chem.* **36**, 213–222 (2008).
- [73] S. Cahen, H. Rida, P. Berger, M. Fauchard, P. Lagrange, J. F. Marêché & C. Hérold. Graphite–lithium–europium system: Modulation of the structural and physical properties of the lamellar phases as a consequence of their chemical composition. *Carbon* **77**, 803–813 (2014).
- [74] T. Shiroka, M. Thede, L. Wittenfeld, F. J. Litterst, S. Cahen, H. Rida, N. Emery, J. F. Marêché, P. Lagrange & C. Hérold. Competing magnetic interactions in the graphite-intercalation compound Li_{0.25}Eu_{1.95}C₆. *Carbon* **63**, 294–302 (2013).
- [75] A. Hérold, D. Billaud, D. Guérard & P. Lagrange. Action compétitive de deux métaux alcalins sur le graphite. *Mater. Sci. Eng.* **31**, 25–28 (1977).

[76] T. Takamoto, H. Suematsu & Y. Murakami. High stage graphite intercalation compounds of rare earth metals and alkali-metal vapor-transport technique. *Synth. Met.* **34**, 53–58 (1989).

[77] G. Lamura, T. Shiroka, S. Cahen, H. Rida, N. Emery, J. F. Marêché, P. Lagrange & C. Hérold. The zero-field magnetic ground state of EuC_6 investigated by muon spectroscopy. *Carbon* **50**, 3995–4001 (2012).

[78] H. T. L. Nguyen, S. Nishiyama, M. Izumi, L. Zheng, X. Miao, Y. Sakai, H. Goto, N. Hirao, Y. Ohishi, T. Kagayama, K. Shimizu & Y. Kubozono. Fabrication of new superconducting materials, $\text{Ca}_x\text{K}_{1-x}\text{C}_y$ ($0 < x < 1$). *Carbon* **100**, 641–646 (2016).

[79] X. Yang, T. Taguchi, Y. Wang, T. He, T. Uchiyama, A. Takai, L. Zhi, T. Miyazaki, H. Goto, R. Eguchi, H. Ishii, Y.-F. Liao, H. Yamaoka & Y. Kubozono. Preparation and characterization of a new metal-intercalated graphite superconductor. *Mater. Res. Express* **6**, 016003 (2018).

[80] S. Nishiyama. Preparation and characterization of a new graphite superconductor: $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{C}_6$. *Sci. Rep.* **7**, 1–10 (2017).

[81] Y. Q. Jia. Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions. *J. Solid State Chem.* **95**, 184–187 (1991).

[82] C. B. Alcock, V. P. Itkin & M. K. Horrigan. Vapor pressure of the metallic elements. *Can. Metall. Q.* **23**, 309 (1984).

[83] M. El Makrini, D. Guérard, P. Lagrange & A. Hérold. Insertion de lanthanoïdes dans le graphite. *Carbon* **18**, 203–209 (1980).

[84] A. J. Bard & J. A. Plambeck. Encyclopedia of electrochemistry of the elements - X Fused salt systems. 11–84 (1976).

[85] A. S. Basin, A. B. Kaplun, A. B. Meshalkin & N. F. Uvarov. The LiCl-KCl binary system. *Russ. J. Inorg. Chem.* **53**, 1509–1511 (2008).

[86] A. Hérold, M. Lelaurain & J. F. Marêché. Intercalation of ionic compounds into graphite. in *Proceedings International Carbon Conference* 571–573 (1992).

[87] Y. Katayama, R. Hagiwara & Y. Ito. Precipitation of rare earth compounds in LiCl-KCl eutectic. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2174–2178 (1995).

- [88] G. Kaindl, J. Feldhaus, U. Ladewig & K. H. Frank. Electronic and magnetic properties of europium-intercalated graphite. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 123–126 (1983).
- [89] M. Fauchard, S. Cahen, M. Bolmont, G. Medjahdi, P. Lagrange & C. Hérold. An efficient medium to intercalate metals into graphite: LiCl-KCl molten salts. *Carbon* **144**, 171–176 (2019).
- [90] D. Rouby, P. Gobin, R. Schill & J. Rappeneau. Propriétés anélastiques des graphites irradiés à température ambiante. *J. Phys. Colloques* **32**, 173–177 (1971).
- [91] S. Y. Leung, M. S. Dresselhaus, C. Underhill, T. Krapchev, G. Dresselhaus & B. J. Wuensch. Structural studies of graphite intercalation compounds using (00 l) X-ray diffraction. *Phys. Rev. B* **24**, 3505–3518 (1981).
- [92] Table 2.2B Coefficients for analytical approximation to the scattering factors of Table 2.2A. in *International tables for X-ray crystallography* (eds. J. A. Ibers & W. C. Hamilton) vol. **IV** 99–101 (The Kynoch Press, 1974).
- [93] D. Nath, F. Singh & R. Das. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. *Mater. Chem. Phys.* **239**, 122201–122210 (2020).
- [94] G. K. Williamson & W. H. Hall. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.* **1**, 22–31 (1953).
- [95] S. W. C. Roberts-Austen. Fifth report to the alloys research committee : Steel. *Proc. Inst. Mech. Eng.* **56**, 35–102 (1899).
- [96] E. S. Watson, M. J. O’Neill, J. Justin & N. Brenner. A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis. *Anal. Chem.* **63**, 1233–1238 (1964).
- [97] C. V. Raman & K. S. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature* **121**, 501–502 (1928).
- [98] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth & A. K. Geim. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [99] A. C. Ferrari & J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, 14095–14107 (2000).

- [100] M. P. M. Dean, C. A. Howard, S. S. Saxena & M. Ellerby. Nonadiabatic phonons within the doped graphene layers of XC_6 compounds. *Phys. Rev. B* **81**, 045405 (2010).
- [101] J. A. Cookson, A. T. G. Ferguson & F. D. Pilling. Proton microbeams, their production and use. *J. Radioanal. Chem.* **12**, 39–52 (1972).
- [102] S. Bashkin & H. T. Richards. Proton bombardment of the lithium isotopes. *Phys. Rev.* **84**, 1124–1129 (1951).
- [103] R. Amirikas, D. N. Jamieson & S. P. Dooley. Measurement of (p, p) elastic cross sections for C, O and Si in the energy range 1.0-3.5 MeV. *Nucl. Instrum. Methods in Physics Res.* **77**, 110-116 (1993).
- [104] A. F. Gurbich. Evaluation of non-Rutherford proton elastic scattering cross section for oxygen. *Nucl. Instrum. Methods in Physics Res. B* **129**, 311–316 (1997).
- [105] I. Bogdanović, S. Fazinić, M. Jakšić, T. Tadić, O. Valković & V. Valković. Proton elastic scattering from fluorine, chlorine, zinc, selenium and bromine in the energy region from 2.5 to 4.8 MeV. *Nucl. Instrum. Methods in Physics Res. B* **79**, 524–526 (1993).
- [106] R. J. De Meijer, A. A. Sieders, H. A. A. Landman & G. De Roos. Investigation of proton induced resonance reactions on ^{39}K . *Nuclear Physics A* **155**, 109–128 (1970).
- [107] D. Louër & J. I. Langford. Peak shape and resolution in conventional diffractometry with monochromatic X-rays. *J. Appl. Crystallogr.* **21**, 430–437 (1988).
- [108] D. Guérard & A. Hérol. Synthèse directe de composés d’insertion de strontium dans le graphite. *C. R. Acad. Sci. Paris* **280**, 729–730 (1975).
- [109] D. Guérard & A. Hérol. Synthèse directe de composés d’insertion du baryum dans le graphite. *C. R. Acad. Sci. Paris* **279**, 455–456 (1974).
- [110] L. Pietronero & S. Strässler. Bond-length change as a tool to determine charge transfer and electron-phonon coupling in graphite intercalation compounds. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 593–596 (1981).
- [111] N. Emery. Thèse ‘Sur l’intercalation dans le graphite des alcalino-terreux et de l’euprium en présence de lithium’. 58 (2007).

- [112] A. M. Saitta, M. Lazzeri, M. Calandra & F. Mauri. Giant nonadiabatic effects in layer metals: Raman spectra of intercalated graphite explained. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 226401 (2008).
- [113] D. Guérard & A. Hérold. Insertion des lanthanides dans le graphite. *C. R. Acad. Sci. Paris* **281**, 929–931 (1975).
- [114] R. Guillot. Mémoire de stage M2 - Utilisation de milieux sels fondus pour la synthèse de composés d'intercalation graphite-métal. (2017).
- [115] Y. Vuillemard. Mémoire de stage M2 - Intercalation de métaux et d'hydrures métalliques dans le graphite. (2018).
- [116] T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith & N. T. Skipper. Superconductivity in the intercalated graphite compounds C₆Yb and C₆Ca. *Nature Phys.* **1**, 39–41 (2005).
- [117] C. Hérold, M. E. Gadi, J. F. Marêché & P. Lagrange. KC₄, a new graphite intercalation compound. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **244**, 41–46 (1994).
- [118] F. Goutfer-Wurmser, C. Hérold, J. F. Marêché & P. Lagrange. Intercalation into graphite of sulphur or selenium with potassium. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **310**, 51–56 (1998).
- [119] J. S. Kasper & K. Lonsdale. International tables for X-ray crystallography. in *International tables for X-ray crystallography, The International Union of Crystallography*, vol. **2** 113–115 (The Knoch Press, 1972).
- [120] P. Lagrange & A. Bendriss-Rerhrhaye. Etude de l'insertion dans le graphite des alliages binaires K-Bi, Rb-Bi et Cs-Bi. *Carbon* **26**, 283–289 (1988).
- [121] A. Essaddek, P. Lagrange & F. Rousseaux. Structure of the intercalated metallic sheets in the lamellar graphite-cesium-antimony phases. *Synth. Met.* **34**, 255–260 (1989).
- [122] C. W. Bale & A. D. Pelton. The Li-Sr (Lithium-Strontium) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **10**, 278–280 (1989).
- [123] J. Assouik & P. Lagrange. Comparative study of the crystal structure of the various graphite-alkali metal-arsenic compounds. *Mater. Sci. Forum* **91–93**, 313–318 (1992).
- [124] M. Fauchard, S. Cahen, P. Lagrange, P. Berger & C. Hérold. Overview on the intercalation of gold into graphite. *Carbon* **145**, 501–506 (2019).

- [125] M. Fauchard, S. Cahen, P. Lagrange, G. Medjahdi, P. Berger & C. Hérold. Gold-potassium sheets intercalated into graphite: Chemistry and structure of a first stage ternary compound. *Carbon* **140**, 182–188 (2018).
- [126] M. El Makrini, P. Lagrange, D. Guérard & A. Hérold. L’insertion dans le graphite des amalgames de potassium et de rubidium. *Carbon* **18**, 211–216 (1980).
- [127] B. Outti, J. Clement, C. Hérold & P. Lagrange. Recent data concerning the intercalation of thallium alloys into graphite. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **244**, 281–286 (1994).
- [128] M. El Gadi, A. Hérold, C. Hérold, J. F. Marêché & P. Lagrange. Intercalation dans le graphite du sodium associé à des ions peroxyde. *J. Solid State Chem.* **131**, 282–289 (1997).
- [129] V. Z. Mordkovich, Y. Ohki, S. Yoshimura, S. Hino, T. Yamashita & T. Enoki. Potassium-oxygen graphite intercalation compounds. *Synth. Met.* **68**, 79–83 (1994).
- [130] M. El Gadi, C. Hérold & P. Lagrange. Synthesis of new graphite-potassium compounds containing double layers of intercalated metal. *C. R. Acad. Sc. Paris* **316**, 763–769 (1993).
- [131] V. Z. Mordkovich, M. Baxendale, Y. Ohki, S. Yoshimura, T. Yamashita & T. Enoki. New graphite intercalation compounds with heavy alkali metal superoxides. *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 821–825 (1996).
- [132] C. Hérold, F. Goutfer-Wurmsler, J. F. Marêché & P. Lagrange. New graphite intercalation compounds : The potassium pnictographitides. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **310**, 57–62 (1998).
- [133] A. Hérold, J. F. Marêché & M. Lelaurain. Intercalation of sodium with its halides into graphite. *Carbon* **38**, 1955–1963 (2000).
- [134] A. J. Briard, C. Hérold, J. F. Marêché & P. Lagrange. Synthesis and structure of a ternary graphite–potassium–tellurium intercalation compound. *Carbon* **38**, 484–486 (2000).

Résumé

Les composés d'intercalation du graphite (CIG) constituent une classe de matériaux bidimensionnels faisant l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. En particulier, ces composés ont suscité de nombreux travaux de la part de la communauté scientifique au regard de leurs propriétés supraconductrices à basse température. De nombreux CIG, déjà reportés dans la littérature, ont été synthétisés en faisant varier la nature des espèces intercalées. Les premiers d'entre eux, qui résultent d'une réaction d'intercalation entre le graphite et les métaux alcalins, ont été obtenus par action directe de la vapeur métallique sur le graphite dès 1926. Depuis lors, des recherches foisonnantes ont concerné les systèmes graphite-donneurs d'électrons, et notamment ceux faisant intervenir les métaux alcalino-terreux et lanthanoïdes. Ces dernières années, la recherche au laboratoire s'est orientée vers l'utilisation d'une nouvelle méthode de synthèse consistant en l'utilisation d'un milieu eutectique LiCl-KCl comme intermédiaire de réaction entre certains métaux (strontium, baryum, ytterbium et samarium) et le graphite. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse, et les composés ainsi obtenus ont été soumis à des caractérisations par diffraction des rayons X, microsonde nucléaire et spectroscopie Raman afin de réaliser des études structurales, chimiques et des propriétés physiques. L'analyse enthalpique différentielle a également été mise en œuvre afin de mieux appréhender la chimie en milieu sels fondus.

Ainsi, la première partie de ce travail consiste à détailler les résultats obtenus concernant les composés binaires de premier stade SrC_6 et BaC_6 ainsi qu'à établir les points communs et les différences entre ces deux phases, en comparaison avec la littérature. Des tentatives de synthèse des composés binaires YbC_6 et SmC_6 sont également reportées.

Le deuxième volet de ce travail se focalise sur de nouvelles phases synthétisées à partir des systèmes graphite-Ba/LiCl-KCl et graphite-Sr/LiCl-KCl. Dans chaque cas, deux composés notés α et β ; ont pu être identifiés et caractérisés. Un mécanisme réactionnel expliquant la formation de ces phases a pu être proposé. Des études calorimétriques sont également réalisées dans le but d'étudier le comportement des métaux vis-à-vis de l'eutectique et d'aller plus loin dans la compréhension des phénomènes chimiques conduisant à l'obtention de composés d'intercalation du graphite dans ce milieu.

Mots clés : intercalation – graphite – alcalino-terreux – lanthanoïdes – sels fondus – DRX – microsonde nucléaire – Raman – DSC

Abstract

Graphite intercalation compounds (GICs) are 2D materials that are subjected to numerous theoretical and experimental studies. In particular, these compounds have attracted a lot of attention from the scientific community regarding their superconducting properties at low temperature. Many GICs reported in the literature have been synthesized by changing the nature of the intercalated species. The first ones, resulting from an intercalation reaction between graphite and alkali metals, were obtained by direct action of metallic vapor on graphite. Since, a great deal of research has been carried out on graphite-electron donor systems, mainly those involving alkaline earth metals and lanthanides. Recently, researches have been carried out using a novel synthesis route involving eutectic medium LiCl-KCl as intermediate for intercalating various metals (strontium, barium, ytterbium and samarium) into graphite. Within this framework, the compounds prepared in this work have been characterized by X-ray diffraction, nuclear microprobe and Raman spectroscopy in order to carry out structural, chemical and physical properties studies. Differential scanning calorimetry has also been used to better understand the behavior of metals in molten salts.

Therefore, after a bibliographic presentation of the state of the art, the first part of this work entails in describing the results obtained concerning first stage binary compounds SrC_6 and BaC_6 . Attempts to synthesize binary compounds YbC_6 and SmC_6 are also reported.

The second part of this work focuses on new phases synthesized from graphite Ba/LiCl KCl and graphite-Sr/LiCl-KCl systems. In each case, two compounds noted α and β could be identified and characterized. A reaction mechanism elucidating the formation of these GICs could be proposed. Calorimetric studies are carried out in order to inspect the behavior of metals towards molten salts and to further understand the chemical phenomena leading to graphite intercalation compounds in this medium.

Keywords: intercalation – graphite – alkaline earth – lanthanides – molten salts – XRD – nuclear microprobe – Raman – DSC