Nº d'ordre: 829

50376 1980 100

50376 1980 100

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

(Spectrochimie et Méthodes d'Analyse)

par

Bachir ISKANDER

APPLICATION DE LA SPECTROMETRIE RAMAN A L'ETUDE DES SELS DE GRAPHITE



Soutenue le 26 juin 1980 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

MM. A. MARCHAND

Président

P. VAST

Rapporteur

M. BRIDOUX

Examinateur

M. DELHAYE J. HEUBEL Examinateur Examinateur



DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - lère Classe

Μ.	BACCHUS Pierre	Astronomie
Μ.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
Μ.	BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
Μ.	BILLARD Jean	Physique du Solide
Μ.	BIAYS Pierre	Géographie
Μ.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
Μ.	BOUGHON Pierre	Algèbre
Μ.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
Μ.	CELET Paul	Géologie Générale
Μ.	COEURE Gérard	Analyse
Μ.	CONSTANT Eugène	Electronique
Μ.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
Μ.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
Μ.	DELHAYE Michel	Chimie Physique
Μ.	DERCOURT Jean	Géologie Générale
Μ.	DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
Μ.	FAURE Robert	Mécanique
Μ.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GABILLARD Robert	Electronique
Μ.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
Μ.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
Μ.	HECTOR Joseph	Géométrie
Μ.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

M. LABLACHE-COMBIER Alain

M. LACOSTE Louis

M. LANSRAUX Guy

M. LAVEINE Jean-Pierre

M. LEHMANN Daniel
Mme LENOBLE Jacqueline

M. LHOMME Jean
M. LOMBARD Jacques
M. LOUCHEUX Claude
M. LUCQUIN Michel
M. MAILLET Pierre
M. MONTREUIL Jean

M. PARREAU Michel
M. PAQUET Jacques
M. POUZET Pierre

M. PROUVOST JeanM. SALMER Georges

Mme SCHWARTZ Marie-Hélène

M. SEGUIER Guy

M. STANKIEWICZ François

M. TILLIEU Jacques
M. TRIDOT Gabriel
M. VIDAL Pierre
M. VIVIER Emile

M. WERTHEIMER Raymond

M. ZEYTOUNIAN Radyadour

Chimie Organique Biologie Végétale

Physique Atomique et Moléculaire

Paléontologie Electronique Géométrie

Physique Atomique et Moléculaire

Chimie
Sociologie
Chimie Physique
Chimie Physique
Sciences Economiques

Biochimie Analyse

Géologie Générale Analyse Numérique

Minéralogie Electronique Géométrie

Electrotechnique Sciences Economiques Physique Théorique Chimie Appliquée Automatique

Biologie Cellulaire

Physique Atomique et Moléculaire

Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah
M. ANTOINE Philippe

M. ANTOINE Philippe M. BART André Mme BATTIAU Yvonne

M. BEGUIN Paul M. BELLET Jean

M. BKOUCHE Rudolphe

M. BOBE Bernard M. BODARD Marcel M. BOILLY Bénoni

M. BOIVIN Jean-Claude
M. BONNELLE Jean-Pierre

M. BOSCQ Denis

M. BREZÎNSKI Claude

M. BRIDOUX Michel
M. BRUYELLE Pierre

M. CAPURON Alfred
M. CARREZ Christian

M. CHAMLEY Hervé
M. CHAPOTON Alain

M. COQUERY Jean-Marie

Mme CORSIN Paule M. CORTOIS Jean

M. COURBIS Bernard
M. COUTURIER Daniel

M. CRAMPON Norbert
M. CROSNIER Yves

Mme DACHARRY Monique
M. DEBRABANT Pierre

M. DEGAUQUE Pierre M. DELORME Pierre Algèbre Analyse

Biologie Animale

Géographie Mécanique

Physique Atomique et Moléculaire

Algèbre

Sciences Economiques Biologie Végétale Biologie Animale Chimie Minérale

Chimie

Probabilités

Analyse Numérique Chimie Physique Géographie

Géographie

Biologie Animale Informatique Géotechnique Electronique

Psychophysiologie Sciences de la Terre

Physique Nucléaire et Corpusculaire

Sciences Economiques Chimie Organique Sciences de la Terre

Electronique Géographie

Géologie Appliquée Electronique

Physiologie Animale

Mathématiques DE PARIS Jean-Claude Physique du Solide et Cristallographie DEPREZ Gilbert Microbiologie DERIEUX Jean-Claude Chimie Minérale DEVRAINNE Pierre Μ. Biologie Animale DHAINAUT André Μ. Physique du Solide DOUKHAN Jean-Claude Physique DUBOIS Henri Μ. **Physique** DUBRULLE Alain M. Géologie DUEE Gérard Μ. Mécanique DYMENT Arthur Chimie Appliquée Mme EVRARD Micheline Technologie de Construction FLAMME Jean-Marie Génie Mécanique FOCT Jacques Μ. Physique Μ. FONTAINE Hubert Electronique, Electrotechnique, Automatique FONTAINE Jacques Μ. FOURNET Bernard Biochimie Structurale **Algèbre** GOBLOT Rémi Μ. Sociologie Μ. GOSSELIN Gabriel Chimie Physique GOUDMAND Pierre Μ. Sciences Economiques GREVET Patrick Μ. Physiologie Animale GUILBAULT Pierre Physique Spatiale HERMAN Maurice Μ. Mathématiques HOUDART René Μ. Informatique JACOB Gérard Μ. Physique Atomique et Moléculaire JOURNEL Gérard Μ. Biochimie KREMBEL Jean Μ. LAURENT François Automatique Μ. **Algèbre** M1e LEGRAND Denise Algèbre Mle LEGRAND Solange **Physique** Μ. LEMAIRE Jean LENTACKER Firmin Géographie Méthodologie LEROY Jean-Marie Μ. Electronique, Electrotechnique, Automatique **LEROY Yves** Μ. Sciences Economiques Μ. LEVASSEUR Michel LHENAFF René Géographie Μ. Physique Théorique LOCOUENEUX Robert Μ. Informatique Μ. LOSFELD Joseph Electronique Μ. LOUAGE Francis **Physique** MACKE Bruno Μ. Physique Atomique et Moléculaire MAHIEU Jean-Marie Μ. Automatique MAIZIERES Christian Probabilités Mle MAROUET Simone Physique Atomique et Moléculaire MESSELYN Jean Μ. Chimie Physique MIGEON Michel Μ. Analyse Numérique MIGNOT Fulbert Μ. Physique du Solide MONTEL Marc Μ. Biologie et Biochimie Appliquée MONTUELLE Bernard Μ. Mme N'GUYEN VAN CHI Régine Géographie Chimie Analytique **NICOLE Jacques** Μ. Electronique, Electrotechnique, Automatique **NOTELET Francis** Μ. Mécanique Μ. PARSY Fernand Biologie Physiologie Végétales Mle PAUPARDIN Colette Chimie Organique PECQUE Marcel Μ. Chimie Appliquée PERROT Pierre Μ. Physiologie Animale M. PERTUZON Emile Chimie Organique, Minérale et Analytique Μ. PETIT Francis Chimie Physique Μ. PONSOLLE Louis Biologie PORCHET Maurice Μ. Automatique **POVY Lucien** Μ.

Electronique

Biologie

RACZY Ladislas

RICHARD Alain

Μ.

Μ.

M. RIETSCH François M. ROGALSKI Marc

M. ROUSSEAU Jean-Paul M. ROY Jean-Claude M. SALAMA Pierre

Mme SCHWARZBACH Yvette

M. SCHAMPS Joël
M. SIMON Michel
M. SLIWA Henri
M. SOMME Jean
Mle SPIK Geneviève

M. STERBOUL François
M. TAILLIEZ Roger

M. THERY Pierre

M. TOULOTTE Jean-Marc
M. VANDORPE Bernard
M. VILETTE Michel

M. WALLART Francis
M. WATERLOT Michel

M. WERNER Georges

Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Chimie Analyse

Physiologie Animale Psychophysiologie Sciences Economiques

Mathématiques Physique Sociologie

Chimie Organique

Géographie Biochimie Informatique Biologie

Electronique, Electrotechnique, Automatique

Automatique Chimie Minérale

Résistance des Matériaux

Chimie

Géologie Générale

Informatique Fondamentale Appliquée

Algèbre

A mon maître Monsieur Pierre VAST A ma mère

A Hania, Farida, Sid Ahmed. Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Minérale I de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, que dirige Monsieur le Professeur J. HEUBEL. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir accepté dans son laboratoire et de mon plus profond respect.

Monsieur P. VAST, Docteur ès Sciences, à qui je dois l'essentiel de ma formation scientifique, a dirigé ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma gratitude et ma profonde reconnaissance pour m'avoir guidé dans mes travaux et fait profiter de sa compétence. Ses encouragements et son extrême bienveillance m'ont été précieux pour surmonter toutes les difficultés.

Je remercie très vivement Monsieur A. MARCHAND, professeur à l'Université de Bordeaux I, pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail et de présider le jury.

Je suis particulièrement reconnaissant à Messieurs les professeurs M. DELHAYE et F. WALLART pour la confiance qu'ils m'ont témoigné en me faisant bénéficier de l'ensemble des moyens qu'offre le laboratoire de Spectrochimie Infra Rouge et Raman de Lille, pour mener à bien cette étude. Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur DELHAYE d'avoir bien voulu examiner mon travail.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur M. BRIDOIK, Directeur de l'IUT de Béthune, en acceptant de juger ce travail, je l'en remercie vivement.

Je tiens à remercier Monsieur G. LEROY du Centre de Technologie Biomédicale à l'INSERM de Lille, que dirige Monsieur le Professeur Y. MOSCHETTO qui m'ont laissé profiter de l'infrastructure de leur laboratoire.

J'adresse mes remerciements aux chercheurs et techniciens du laboratoire de Spectrochimie Infra Rouge et Raman de l'Université de Lille I. Je pense particulièrement à Madame A. LORRIAIX-RUBBENS qui m'a initié à l'utilisation des appareils ainsi qu'à Madame M.L. DELE-DUBOIS pour l'aide qu'elle m'a fournie pour la réalisation des spectres à la microsonde.

Que tous mes camarades du Laboratoire et plus particulièrement Messieurs Y. PARENT, A. ADDOU, A. SEMMOUD et A. YADDADEN sachent que je les remercie vivement pour leur esprit d'équipe et pour les enrichissantes discussions échangées.

Mesdames DHELLEMMES et SAINLEGER ainsi que Mademoiselle FAIVRE ont réalisé l'impression de cette thèse, je les en remercie.

Je ne saurai oublier les chercheurs et le personnel technique du Laboratoire dont l'amicale sympathie m'a rendu ce travail encore plus agréable.

SOMMAIRE

그는 그는 이번 수는 돈을 하는 것들은 것들이 되는 것은 사람들이 살아보다면 하는 것으로 살아보다.	ugos
<u>Introduction</u>	. 1
CHAPITRE 1	. З
A. Généralités sur le graphite et les composés d'insertion	. 4
B. Etat actuel de l'Etude des graphites purs ou insérés par	ara Kwalini Tanan Tanan
spectrométrie de diffusion Raman	17
Bibliographie	33
CHAPITRE 2	37
I Insertion de l'acide fluorosulfurique	38
II Insertion de l'acide sulfurique et de ses dérivés non fluorés	47
III Insertion de l'acide difluorophosphorique et de son anhydride	54
IV Synthèse et purification des produits utilisés	60
Méthodes d'Analyse	
Bibliographie	62
이 그리고 있는데 그리고 있는데 그는 그리고 한 학생들들의 하고 있다. 등 한 글로 회사되었다.	
CHAPITRE 3	64
I Introduction	65
II Problèmes spécifiques aux matériaux graphitiques	
III Etude du composé C ₁₀ HSO ₃ F de 1er stade	
IV Mode de vibration du graphite et nature de la molécule inséré	112 miles
V Etude de l'acide sulfurique inséré	
Bibliographie	
CONCLUSTON	97

INTRODUCTION

Les sels de graphite sont connus depuis plus d'un siècle, en particulier le composé d'insertion graphite-acide sulfurique, signalé en 1841, a fait l'objet d'un très grand nombre de mémoires.

Les méthodes physicochimiques d'investigation de ces matériaux sont essentiellement la radiocristallographie, l'électrochimie et plus récemment la R.M.N. et la R.P.E.

Les méthodes spectroscopiques ont été pendant très longtemps impossible à utiliser sur des composés noirs et à éclat métallique. Néanmoins, depuis quelques années, différents travaux ont fait appel à la réflectivité optique et à la spectrométrie Raman.

En effet, grâce à l'avènement des lasers, la spectrométrie Raman a pu être employée pour l'étude de composés très absorbants tels que les composés d'insertion du graphite ; par contre, très peu de travaux ont porté sur les composés d'insertion non métalliques.

Nous nous sommes proposés d'étudier les sels de graphite, obtenus par insertion d'acide de Brönstedt, par spectrométrie de diffusion Raman et pour l'instant, nous avons porté l'essentiel de notre travail sur les

composés dérivant de l'acide sulfurique.

Dans un premier chapitre, nous faisons le point sur l'utilisation de la spectrométrie Raman appliquée à l'analyse des carbones et des composés d'insertion graphitiques afin de situer notre travail par rapport aux résultats actuels.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les méthodes originales de préparation des composés d'insertion que nous avons mises au point.

Dans un troisième chapitre, nous présentons les résultats spectroscopiques obtenus en relation avec les autres propriétés chimiques et physicochimiques de ces matériaux.

CHAPITRE 1

Dans ce chapitre nous présentons quelques notions fondamentales concernant les matériaux graphitiques.

En première partie, nous précisons l'ensemble de la nomenclature et les méthodes habituellement utilisées pour l'étude de ces matériaux, essentiellement par radiocristallographie.

Dans la deuxième partie, nous avons réuni, sous forme de mise au point, l'ensemble des données bibliographiques de la dernière décennie concernant l'utilisation de la spectroscopie de diffusion Raman pour l'étude des graphites et des composés d'insertion graphitiques.

A. GENERALITES SUR LE GRAPHITE ET LES COMPOSES D'INSERTION

I. LES CARBONES CRISTALLISES

Dans la nature le carbone existe sous deux formes cristallines : le diamant et le graphite.

1. LE DIAMANT

Cette structure correspond à une hybridation sp³ du carbone, chaque atome possédant une coordinance de quatre. Le système cristallin est représenté à la figure 1. Cette forme structurale possède les caractéristiques physico--chimiques des composés à liaisons covalentes pures (isolant, grande dureté, etc...)

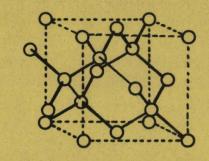
2. LE GRAPHITE

Le graphite est assez rare à l'état naturel. On le trouve sous la forme de paillettes éparpillées dans les roches métamorphiques (Ceylan, Madagascar, Ticondérogo, etc...) ou sous la forme de microcristallites rassemblées en amas ou rognons (Mexique, Corée, ect...).

La synthèse industrielle du graphite est maintenant une opération courants. Elle est effectuée par chauffage au four électrique, selon le procédé Acheson, de certains cokes tendres (de pétrole en particulier) vers 2 500 - 3 000°C. On obtient des graphites artificiels de structure proche du graphite naturel mais les cristaux sont en général plus petits.

Du carbone obtenu par pyrolyse d'un gaz sur une paroi de graphite est fourni par des firmes aux U.S.A.* et en France**. Ce carbone de pyrolyse appelé "pyrographite" a un aspect feuilleté dû à la formation de très grands plans graphitiques parallèles.

* H.O.P.G.: Hyghly Oriented Pyrographite - UNION - CARBIDE ** P.G.C.C.L.: Pyrographite comprimé Carbone Lorraine.



STRUCTURE DU DIAMANT

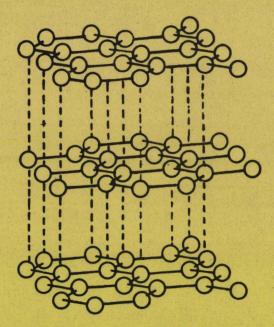
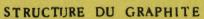
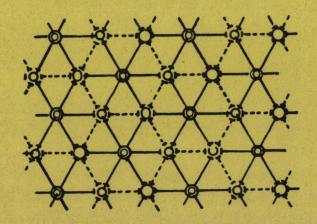


Figure. 1





POSITION RELATIVE DES ATOMES DE CARBONE DANS LES COUCHES SUCCESSIVES DU GRAPHITE



Dans la forme allotropique graphitique, le carbone possède une hybridation sp², ce qui lui impose un environnement plan trigonal. Les atomes de carbone sont disposés dans des plans parallèles en formant un réseau hexagonal de type aromatique. Cette structure lamellaire est représentée à la figure 1. Chaque plan est décalé par rapport au suivant dans l'ordre A.B.A.B... La distance entre deux plans successifs, de 3,35 Å, est bien plus grande que la longueur C-C dans un même plan (1,415 Å). La maille hexagonale dans laquelle cristallise le graphite contient quatre atomes, ses paramètres sont :

$$a = b = 2,46 \text{ Å}$$
 $c = 6,70 \text{ Å} = (2 \times 3,35 \text{ Å})$
angle $(\vec{a}, \vec{b}) = 120$

Si la cohésion entre les couches est très faible, les interactions étant du type de Van der Waals, chaque plan est par contre doué d'une forte cohésion interne.

Cette structure entraîne une anisotropie pour la plupart des caractéristiques de ce matériau, telles que : propriétés mécaniques (clivage, plasticité), physiques (conductibilité électrique et thermique, diamagnétisme)etc...

Le graphite, comme la plupart des matériaux lamellaires, peut être une structure d'accueil et donner lieu à la formation de composés d'insertion. Cette possibilité est facilitée dans le cas du graphite par l'existence de faibles forces de cohésion entre les plans carbonés et l'existence d'électrons II délocalisés.

II. COMPOSES D'INSERTION DU GRAPHITE

Suivant la nature des liaisons et l'ensemble des propriétés physiques et chimiques, les composés d'insertion du graphite peuvent être classés en trois types.

1. LES COMPOSES COVALENTS

La formation de tels composés nécessite l'action d'éléments très électronégatifs tels que le fluor ou l'oxygène. Les électrons II délocalisés se trouvent engagés dans des liaisons covalentes telles que C-F ou C-O, ce qui entraîne la perte du caractère aromatique et créé une distorsion des plans graphitiques initiaux. Les produits obtenus conduisent moins bien l'électricité et sont moins réactifs. On peut citer les fluorures de graphite CF et C₄F et l'oxyde graphitique. Ce sont des cas limites de composés d'insertion.

- 7 -

2. LES COMPOSES ACIDE - BASE DE LEWIS

Le graphite agit comme base de Lewis (donneur d'éléctrons Π) mais sans les transférer totalement ; ils sont appelés "complexes de charge Π du graphite".

Dans le cas des composés d'insertion graphite-halogénures de métaux de transition les sous couches disponibles du métal sont occupées par une partie des électrons Π sans qu'apparaissent forcément des structures ioniques, par exemple les études (1) (2) par effet Mossbauer du composé graphite -FeCl $_3$ montrent l'absence d'ions Fe $^{++}$ ou FeCl $_4$.

3. LES COMPOSES IONIQUES

Les plans graphitiques peuvent se comporter comme accepteurs ou comme donneurs d'électrons. Ce sont soit des macroanions lorsqu'ils sont en présence d'éléments très électropositifs comme les alcalins ou alcalinoterreux, ils donneront des composés de type M^+C_n^- tel que KC_8 , KC_{24} , LiC_6 etc..., soit des macrocations lorsqu'ils sont en présence d'oxydants forts ; nous citerons le sel de graphite C_n^+ HS O_4^- , n H $_2$ SO $_4$ le plus anciennement connu.

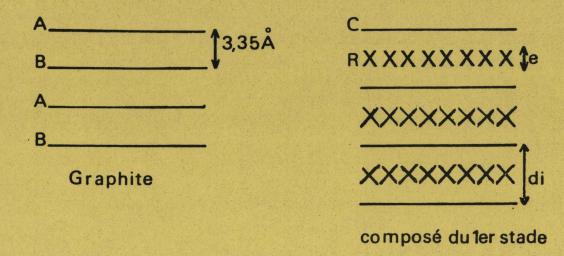
Plus récemment des composés dits "ternaires" ont été synthétisés, deux réactifs différents s'intercalent entre les feuillets de graphite, tel que par exemple KC_{24} THF, KC_{0} $H_{2/3}$, etc...)

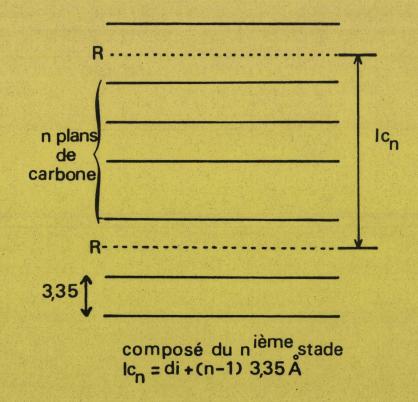
III. DESCRIPTION DES COMPOSES D'INSERTION

Pour expliquer et décrire ces matériaux, il est nécessaire de rappeler quelques définitions et modèles utilisés habituellement.

1. DEFINITIONS

- En général une espèce A s'insère dans le graphite par monocouche séparant deux plans de carbone. Les composés d'insertion sont formés d'un empilement régulier de plans graphitiques et de monocouche de A.
- On appelle stade le nombre de couches carbonées séparant deux couches de composé A consécutives. Pour un matériau de premier stade il y a donc une alternance de feuillet graphitique et de monocouche A.
- On appelle I_c la distance entre deux monocouches A consécutives suivant l'axe \dot{c} , séparées par les n plans de graphite du matériau de stade n (figure 2).







- Le composé inséré occupe un certain volume et augmente la distance entre deux plans du graphite mormalement égale à 3,35 Å. On suppose habituellement que l'encombrement des couches graphitiques est constant et on assimile l'augmentation de la distance c à l'épaisseur e de la couche des molécules insérées. Pour un composé du n^{ième} stade on aura donc :

2. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE

Pour expliquer la formation et la stabilité des composés d'insertion deux modèles thermodynamiques sont habituellement proposés.

a) MODELE IONIQUE

Ce modèle, proposé par Hennig (3, 4) et développé par Ubbelhode et collaborateurs (5), suppose que les liaisons carbone-atomes (ou molécules) insérés sont purement électrostatiques.

L'énergie de formation ΔG_i du composé d'insertion, calculée à partir du cycle de Born-Haber, peut se mettre sous la forme d'une somme de deux termes, l'un positif qui est favorable à l'insertion, et l'autre négatif et défavorable.

Le terme défavorable provient pour un composé donneur :

- du travail d'écartement des plans graphitiques
- de l'enthalpie de vaporisation du métal inséré
- de l'énergie de première ionisation de ce métal

Le terme favorable comporte :

- l'énergie de liaison de Van der Waals entre les feuillets et le réactif inséré.
 - l'affinité électronique du graphite évaluée à 106,5 Kcal (6)
 - l'énergie électrostatique.

Salzano et Aronson (7) ont effectué le calcul de ΔG_{i} pour les composés graphitiques du Césium en considérant que les atomes insérés sont complètement ionisés.

Cependant ce modèle n'est qu'approximatif, il montre l'importance de certains facteurs énergétiques qui peuvent permettre quelques prévisions d'inser-

tion. Son principal défaut est qu'il suppose une ionisation totale du métal, alors que celle-ci, appelée transfert de charge, est inférieure à 1. Un raisonnement similaire peut être fait pour les composés accepteurs.

b) MODELE STATISTIQUE

Ce modèle, proposé par Armand (8), montre que la répartition des molécules insérées obéit à une statistique de Fermi-Dirac. Si on considère un composé d'insertion graphite-molécule A de formule $(C\alpha)_n$ A, l'expression du potentiel chimique de A s'écrit :

$$\mu_A = H_{(n)} + \alpha P + RT Ln \frac{\alpha_o}{\alpha - \alpha_o^c}$$

 $H_{(n)}$ est l'enthalpie dûe à l'interaction de A et des électrons de la structure, c'est une fonction décroissante de n.

P est dû au travail d'écartement des plans de graphite.

RT Ln $\frac{\alpha_o}{\alpha - \alpha_o}$ est l'entropie du mélange, elle est fonction de la population des molécules A. α_o représente l'occupation maximale. L'équilibre est obtenu pour $\alpha = \alpha_o$ tel que

$$\left(\begin{array}{c} \partial \mu \\ \partial \alpha \end{array}\right) = 0$$
 soit $\alpha_e = \alpha_o + \frac{RT}{P}$

Pour un stade donné la composition à l'équilibre est définie pour une température. La variation de μ_A en fonction de α (fig. 3) pour différents stades permet d'expliquer que lorsque μ croît l'insertion se produit par envahissements successifs des plans. Les stades inférieurs sont obtenus pour le potentiel chimique de A le plus élevé.

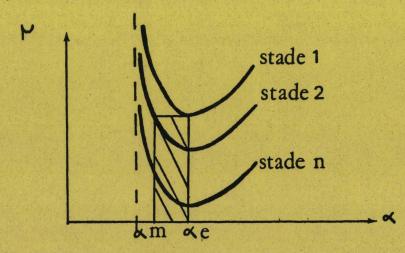


Figure 3.

IV. CRITERES D'INSERTION

1. CRITERES QUALITATIFS

De nombreux composés d'insertion sont connus. En dehors de ceux obtenus à partir des métaux alcalins et alcalinoterreux et quelques sels de graphite, la majorité d'entre eux concerne des halogénures et chalcogénures de métaux. Les mécanismes de formation des composés d'insertion sont cependant encore mal connus. Le paramagnétisme, la volatilité, la présence de sous couches vides dans là bande de valence du cation, le caractère covalent ont permis d'expliquer l'insertion de certains halogénures et chalcogénures, par contre il est difficile de se contenter de ces critères pour expliquer l'insertion d'autres composés (Al Cl₃) bien qu'ils ne présentent pas ces caractères et s'insèrent néanmoins.

On a pu cependant dégager empiriquement les points suivants :

- Le degré d'oxydation élevé du métal lié à l'oxygène ou à l'halogène facilite l'insertion.
- Pour une série de composés d'un élément au même dégré d'oxydation l'insertion croît avec l'électronégativité des atomes liés à l'atome central : de nombreux fluorures s'insèrent mais par contre on ne connaît pas d'iodures insérés.

2. CRITERES QUANTITATIFS

Les composés les plus riches (premier stade) ne sont pas toujours obtenus. Divers critères influent sur la composition du composé d'insertion :

La nature du graphite intervient : le graphite de Ceylan (polycristallin) donne des produits souvent plus riches que le graphite de Madagascar (agrégat de microcristaux) et que le graphite artificiel. Hooley (9) montre qu'un cristal de graphite idéal doit être le plus mince possible (axe c) avec un diamètre optimum (axe a).

La réaction d'insertion est généralement exothermique, l'obtention du composé le plus riche est favorisée par la température la plus basse.

L'état physique du réactif joue un rôle dans la richesse du composé : les réactifs liquides donnent des composés plus riches que les réactifs gazeux.

Par ailleurs les propriétés chimiques des réactifs ont une grande importance : seuls pourront s'insérer les composés capables d'agir soit comme accepteurs soit comme donneurs d'électrons vis-à-vis du graphite. Il apparaît, à partir de ces remarques, que la notion d'échantillon reproductible ne peut être qu'approximative, ce qui explique une certaine disparité dans les résultats publiés. C'est pourquoi le graphite de Ceylan est souvent choisi comme référence.

V. ANALYSE ET DETERMINATION STRUCTURALE

Deux données sont indispensables pour caractériser les composés d'insertion : la détermination du stade et l'evaluation de la formule chimique. La caractérisation du composé d'insertion est résolue habituellement de manière élégante par la diffraction de rayons X.

1. ORGANISATION CRISTALLINE DES COMPOSES D'INSERTION

Les composés d'insertion du graphite sont en général de bonne cristallinité, la répartition des couches insérées étant régulière, ce qui rend aisée leur étude radiocristallographique.

Dans le cas idéal (10), l'organisation tridimensionnelle est parfaite et dérive de celle du graphite :

- Les cycles de carbone restent plans et la longueur C-C dans le plan n'est pas modifiée.
- La distance entre deux plans de carbone non séparés par une couche de l'espèce insérée reste égale à 3,35 Å.
- Le réactif est inséré par monocouches suivant une périodicité régulière caractérisée par le stade n.

Ce cas idéal se rencontre pour les composés ioniques bien cristallisés et dans lesquels les interactions entre le graphite et la molécule insérée sont fortes. Par contre, si les liaisons entre le carbone et les espèces insérées sont faibles, comme dans le cas des halogénures, la position de la couche intercalée est mal définie et son orientation par rapport à l'axe c peut être différente d'une couche à l'autre.

Les diffractogrammes de rayons X comportent en général une série de raies OOl permettant de calculer la période d'identité Ic, quelques raies hkO qui rendent compte de la cristallisation bidimensionnelle des molécules et dont certaines sont dûes uniquement à la contribution des atomes de carbone et que l'on retrouve à la même position que dans le graphite pur. Nomine(11)

a, par ailleurs, montré en calculant le facteur de structure des composés Graphite-Alcalins qu'il n'y a pas d'extinction systématique. Cependant un désordre dans l'empilement des couches peut intervenir. En effet à cause de la faiblesse des liaisons carbone-molécule insérée, l'énergie électrostatique étant faible, l'empilement des couches se fait d'une manière irrégulière, ce phénomène est d'autant plus prononcé que le stade est élevé. Ce dernier n'est plus pur et il apparaît un certain désordre suivant l'axe c, la notion de pseudo-stade permet de définir ce désordre tridimensionnelle.

2. DETERMINATION DU STADE ET DU PSEUDO-STADE

Metz et Hohlwein (12) (13) ont étudié ce désordre par diffraction de rayons X du composé graphite-chlorure ferrique en considérant ce matériau comme une solution solide d'éléments de structure (Figure 4) et en admettant que le mélange n'est formé que de deux stades successifs seulement. Ils montrent que les diffractions 001 varient continuellement en fonction des pourcentages des stades.

La connaissance des positions d₁ et d₂ des deux raies intenses entourant la raie 002 du graphite pur et la formule d'espace du système hexagonal :

$$d_{hk1} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{1^2}{c^2}}}$$

permettent de définir ce modèle structural.

Soient d_1 et d_2 (d_1 < d_2) les positions des deux réflexions entourant la réflexion 002 du graphite. Dans la zone 002 du graphite, la raie 001 du stade n correspond à la raie 00(1 + 1) du stade (n + 1). Ces réflexions ont pour indice (n + 2) et (n + 1) respectivement pour d_4 et d_2 .

Si e est l'épaisseur de la couche insérée, la période d'identité Ic du stade n s'écrit :

$$Ic_n = e + n.3,35$$
 (I)

et les équations des droites associées à ces deux réflexions s'écrivent :

$$\frac{1}{d_1} = \frac{n+1}{e+n.3,35}$$
 (II)
$$\frac{1}{d_2} = \frac{n+2}{e+n.3,35}$$
 (III)

1
n plans de graphite
1 plan de molécules insérées et
n + 1 plan de graphite
) 1 plan de molécules insérées

FIGURE 4

Pour le stade (n + 1), ces équations deviennent :

$$Ic_{n+1} = e + (n+1).3,35$$
 (IV)

$$\frac{1}{d_2} = \frac{(n+1)+1}{e+(n+1).3,35}$$
 (V)
$$\frac{1}{d_1} = \frac{(n+1)+2}{e+(n+1).3,35}$$
 (VI)

Le calcul du stade n, quand il est pur, peut être effectué à partir des équations II et III :

$$n = \frac{2d_1 - d_2}{d_2 - d_1}$$
 (VII)

de même l'épaisseur e a pour valeur :

$$e = \frac{3,35 (d_2 - 2d_1) + d_1 d_2}{d_2 - d_1}$$
 (VIII)

Connaissant e et n, Ic est alors calculé à partir de l'équation I. La période d'identité Ic peut être déterminée de manière plus précise par une méthode graphique. En effet la plupart des raies du diffractogramme s'indexent en OOl, en utilisant la méthode de minimisation préconisée par Cullity (14), la détermination de Ic est plus rigoureuse. A chaque réflexion di est associé un paramètre $Ic_i = d_i \times l_i$, l'extrapolation de la courbe $Ic_i = f(COS^2 \theta_i)$ pour $COS^2 \theta = 0$ donne la valeur de Ic.

Si le stade n n'est pas très proche d'un entier, il y a un désordre d'empilement des couches. Le pseudo stade est calculé de la manière suivante :

Soit x la fraction molaire en stade (n + 1), les équations des droites

$$\frac{1}{d}$$
 = f(x) s'écrivent :

$$\frac{1}{d_1} = x \left| \begin{array}{c} n+3 \\ s+(n+1)3,35 \end{array} \right| - \frac{n+2}{s+n\cdot3,35} + \frac{n+2}{s+n\cdot3,35}$$
 (IX)

$$\frac{1}{d_2} = x \left| \frac{n+2}{e+(n+1)3,35} - \frac{n+1}{e+n.3,35} \right| + \frac{n+1}{\tilde{e}+n.3,35}$$
 (X)

Ces deux dernières équations forment un système à trois inconnues x, n, e, sa résolution donne :

$$e = \frac{d_2 - 3,35}{d_2 - d_1} d_1 + 3,35$$
 (VIII)

$$x = \left(\frac{6}{3,35} + n + 1\right) \left[1 - (e + 3,35n)\left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2}\right)\right]$$
 (XI)

sachant que 0 < x < 1 et n'entier, les valeurs de ces paramètres sont déterminées simplement de l'expression XI. La quantité (n + x) est appelée pseudo stade.

3. DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

Cette détermination est rarement faite par analyse chimique. Lorsque le composé graphitique est bien cristallisé, la détermination par rayons X sur monocristal du facteur de structure permet d'apprécier la richesse en composé inséré et de préciser la répartition spatiale en couches des différents atomes lorsque ce sont des molécules qui sont insérées. Dans le cas de composés accepteurs, l'insertion nécessite une oxydation qui peut être électrochimique. Des mesures coulométriques permettent alors d'apprécier la richesse du composé d'insertion.

Enfin l'analyse chimique proprement dite peut être utilisée. Deux méthodes sont en général proposées :

On brûle sous courant d'oxygène à haute température le matériau graphitique, l'ensemble des gaz est piégé et dosé. On peut également hydrolyser à chaud les composés d'insertion et doser les éléments ainsi extraits. Cette méthode moins précise ne peut être utilisée qu'avec des matériaux très sensibles à l'hydrolyse.

B. ETAT ACTUEL DE L'ETUDE DES GRAPHITES PURS OU INSERES PAR SPECTROMETRIE DE DIFFUSION RAMAN

'Les méthodes physiques d'investigation des composés graphitiques ont été dans un premier temps la radiocristallographie, toujours utilisée à ce jour bien que l'impossibilité d'avoir un monocristal parfait ait empâché jusqu'ici de déterminer la structure fine des composés d'insertion. Depuis quelques années l'utilisation de la R.P.E. et de la R.M.N. Large bande a contribué à une meilleure connaissance des structures des plans carbonés et dans une moindre mesure des composés insérés. Les techniques de spectrométrie moléculaire ont été très longtemps peu utilisables dans l'étude de ces composés le plus souvent noirs. Ce n'est qu'avec l'apparition de lasers très puissants que la spectroscopie de diffusion Raman a commencé à être appliquée à l'étude des propriétés de ces matériaux et ce depuis une dizaine d'années seulement , mis à part les carbones purs, les premiers étudiés étant les composés métalliques souvent colorés. Nous nous proposons ci-après une mise au point des principaux travaux publiés à ce jour.

I. LE GRAPHITE

Le réseau du graphite demeure inchangé par un ensemble d'opérations qui constituent le groupe $D_{6\ h}^4$ (ou $C_{6/mmc}$ dans la notation de Hermann Manguin). La maille élémentaire du graphite contient quatre atomes de Carbone, elle possède donc six modes normaux de vibrations :

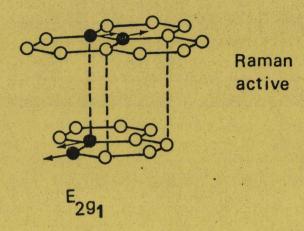
$$\Gamma = 2 B_{2g} + 2 E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$$

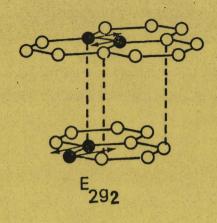
La figure 5 montre les représentrations de ces modes.

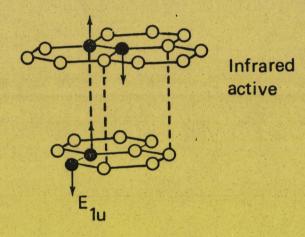
Les modes E_{1u} et A_{2u} sont actifs en Infra Rouge et ont été observés par Solin et collaborateurs respectivement à 867 et 1588 cm $^{-1}$ (15).

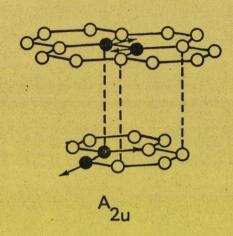
Les modes E_{2g} sont actifs en Raman, ils sont observés à 42 et 1581 cm $^{-1}$ (16). Les modes B_{2g} sont optiquement inactifs, ils sont observés par diffraction neutroniques à 127 cm $^{-1}$ (17). (18).

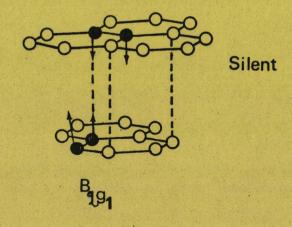
La bande à 1580 cm⁻¹ est effectivement observée en diffusion Raman pour un monocristal de graphite, mais pour d'autres matériaux graphitiques (noir de carbone, carbone vitreux, pyrographite, etc...) il apparaît en plus dans le spectre Raman une seconde bande à 1355 cm⁻¹ dont l'intensité est fonc-











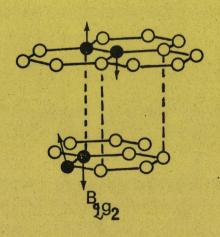




Figure. 5

tion du type du matériau graphitique utilisé. Elle est de type A_{1g} (19-20). En 1970, Koenig et Tuinstra (19) montrent que l'intensité de cette vibration correspond à la quantité de carbone inorganisé dans l'échantillon. Ils relient le rapport des intensités des bandes Raman à 1580 et 1360 cm $^{-1}$ I_{1580} à I_{1580}

l'inverse des diamètres des cristallites La (Fig.6). La relation d'après ces auteurs est linéaire et correspond au pourcentage de "limites" de l'échantillon c'est-à-dire des défauts de structure cristalline du matériau étudié. Cependant en 1974, Nakamizo et collaborateurs (21-22) dans une étude de matériaux carbonés en fonction de la température de traitement ne confirment pas la conclusion générale émise par Tuinstra et Koenig quant au rapport des intensités des bandes Raman et de la taille des cristallites. En effet si le rapport des intentés croît effectivement avec la diminution du diamètre des cristallites, la corrélation n'est pas quantitative et ne rend pas compte des défauts de structure des carbones étudiés. Il apparaît, par contre, dans les spectres Raman des échantillons carbonés traités à haute température, des bandes plus larges, ce qui ne permet pas de faire la distinction entre les différents échantillons. Ainsi, des échantillons d'anthracite calciné donnent des spectres montrant des bandes plus larges que le charbon original. L'allure de ces spectres est identique à celui du carbone vitreux préparé à la même température. Pour confirmer ce travail, ces auteurs ont enregistré les spectres Raman de carbone vitreux traité à différentes températures allant de 500 à 2000°C. Les spectres obtenus montrent une augmentation de l'intensité et un rétrécissement de la largeur de la bande à 1355 cm⁻¹ quand la température de traitement augmente. La corrélation de Tuinstra et Koenig n'est pas confirmé dans ce cas aussi. Il est donc improbable que le rapport des intensités des bandes Raman et le diamètre des cristallites La aient une relation entre eux qui puisse rendre compte quantitativement des défauts de structure cristalline du réseau hexagonal du graphite et des matériaux carbonés.

Nakamizo et collaborateurs (22-23-24) dans un travail beaucoup plus récent (1977-78) comparent les résultats obtenus par diffusion Raman de matériaux graphitiques avec les paramètres structuraux comme le paramètre effectif de Deby B_{eff} et la distance interplanétaire C_o déterminés par diffraction de Rayons X. Les changements structuraux du graphite sont étudiés en fonction du broyage du graphite naturel de Ceylan. Les échantillons broyés font apparaître dans le spectre Raman deux nouvelles raies à 1620 et 1360 cm⁻¹(Fig. 7). La

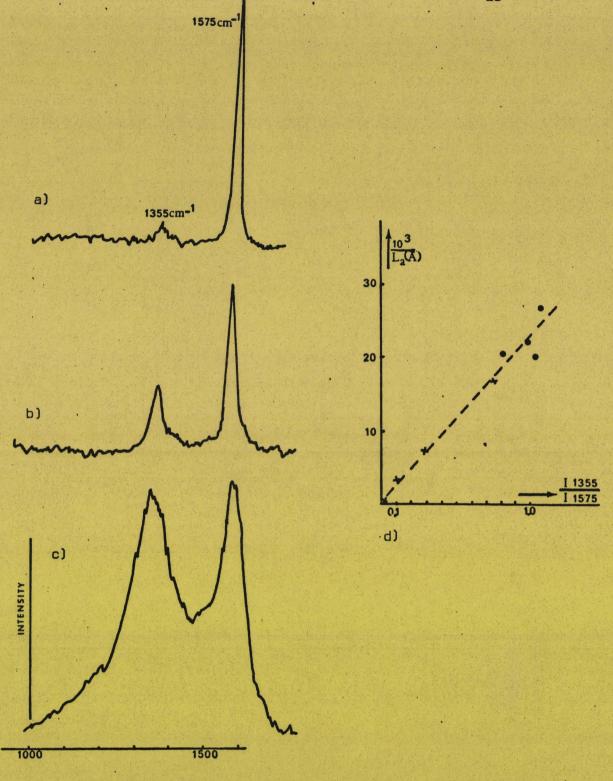
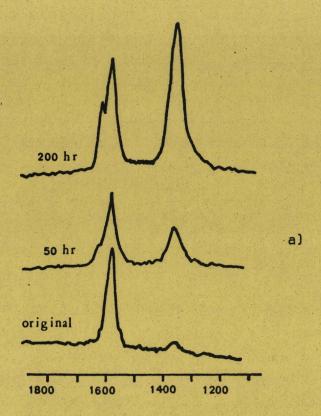
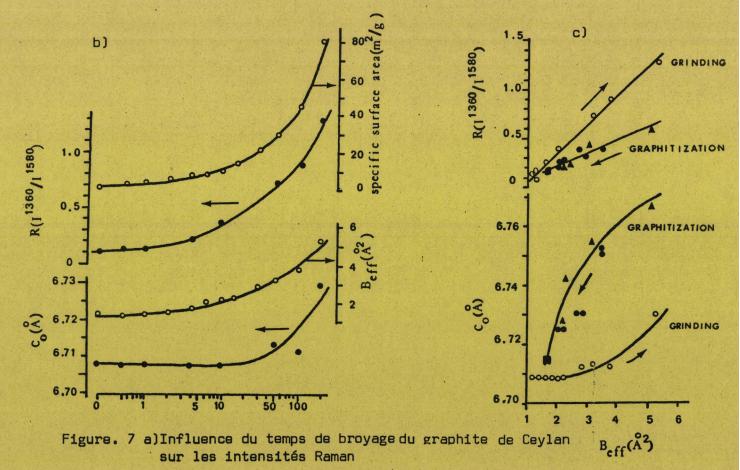


Figure. 6 Comparaison des spectres Raman

- a) du graphite pyrolytique
- b) du graphite commercial
- c) du charbon actif
- d) Relation entre le rapport des intensités Raman et la dimension La des cristallites de graphite.

(DUS)





b)Relation des paramètres Co, B_{eff}, R et l'aire spécifique du graphite de Ceylan avec le temps de broyage

c)Relation des paramètres Co et R avec Beff pour le graphite broyé et les cokes graphitables

bande à 1360 cm $^{-1}$ croît avec le temps de broyage. Le rapport des intensités des deux bandes (à 1580 et 1360 cm $^{-1}$) est porté en fonction des paramètres très sensibles aux défauts de structure dans le cristal graphitique, comme la magnétorésistance (Δ ρ/ρ) et le paramètre effectif de Debye (23). Le paramètre $B_{\rm eff}$ correspond au carré moyen du déplacement des atomes de carbone de leurs positions régulières dans le réseau graphitique, créé par les vibrations thermiques. $B_{\rm eff}$ est déterminé à partir des intensités des raies OOl. Lorsque $B_{\rm eff}$ est porté en fonction du rapport des intensités, une relation linéaire est obtenue, le rapport augmente avec le broyage donc avec la surface spécifique des cristallites. Lorsque des cokes graphitables sont utilisés, le rapport des intensités en fonction de $B_{\rm eff}$ donne une relation linéaire identique, mais de pente différente. Ce rapport dépend de la qualité des cokes, décroît avec $B_{\rm eff}$ et croît avec la température de graphitisation.

Le broyage du graphite naturel conduit à une transformation de la forme hexagonal du réseau graphitique à la forme rhomboédrique. De ce fait, dans les graphes $R = f(B_{\rm eff})$, les pentes différentes doivent rendre compte de l'hétérogénéité des échantillons et de la différence dans le type de défauts de structure des matériaux graphitiques. D'un autre côté, l'apparition de la bande à 1620 cm $^{-1}$ serait dûe aux vibrations d'allongement (stretching), il semble d'autre part possible que la bande à 1580 cm $^{-1}$ glisse vers les hautes fréquences à cause de l'oxydation par l'air des bords du graphite polycristallin, mais l'origine exacte de cette bande n'est pas encore connue.

Il en ressort de ces travaux, confirmés par Vidano et collaborateurs (26), Nemanich et Solin (27), Tsu et collaborateurs(28) ainsi que Sato et collaborateurs (29), dans l'étude des spectres Raman du second ordre, que la spectroscopie de diffusion Raman est une technique utile dans l'analyse du désordre et des imperfections de structures dans les carbones de différents types. En effet, la caractérisation des matériaux carbonés peut être faite à partir de leurs spectres Raman. Les traitements subis par les carbones sont caractérisés par l'allure des bandes observées et leurs intensités. La spectroscopie Raman peut être une méthode de caractérisation sensible à la nature du désordre de structure des carbones étudiés (30) (31) et une méthode de détection (32) de carbone graphitique dans certains matériaux.

II. LES COMPOSES D'INSERTION

Par sa structure feuilletée, le graphite est capable de former des combinaisons avec d'autres composés : il s'agit des composés d'insertion du graphite.

Ces composés intercalaires du graphite sont d'un intérêt particulier dans la mesure où les composés dits accepteurs (c'est-à-dire que la charge électronique est arrachée au graphite) tels les halogènes, AsF₅ etc, ont une conductivité électrique dans le plan plus importante que celle du cuivre et où les composés dits donneurs (c'est-à-dire que la charge contribue à la couche graphitique) tels les métaux alcalins produisent une superconductivité. Ces matériaux ont fait l'objet de nombreux travaux concernant les propriétés structurales électriques, de réflectivité optique et autres techniques se rattachant aux propriétés électroniques. L'importance de la spectroscopie Raman dans l'étude des composés d'insertion du graphite réside dans le fait, que, dans les spectres de diffusion Raman de ces composés, certaines bandes concernent les vibrations des atomes de carbone dans les couches graphitiques et d'autres concernent les modes de vibration des molécules (ou ions) insérés de la monocouche intercallée. La caractérisation de ces composés par la diffraction RX. a permis de montrer que la structure lamellaire du graphite est conservée et que seule la distance entre deux couches de graphite augmente. Ainsi les modes du réseau de graphite peuvent être divisés en modes de déplacement à l'intérieur d'un même plan et en déplacements entre plans du graphite. L'insertion de corps étrangers dans le graphite provoque un glissement des fréquences de modes à l'intérieur d'un même plan bien que les intensités Raman ou IR. de ces fréquences peuvent beaucoup changer. Par contre, les modes des déplacements intercouches ne seront pas changés parce qu'il existe de faibles liaisons du type Van der Waals entre deux couches. Les modes des composés d'insertion sont traités donc comme une perturbation de la symétrie du graphite pur.

Dans la littérature on trouve quelques études ayant porté sur la spectroscopie de diffusion Raman de composés d'insertion. Les spectres des 2 types de composés d'insertion accepteurs ou donneurs, sont en général semblables à celui du graphite pur. La vibration attribuée au mode symétrique $\rm E_{2g_2}$ est conservée bien que sa fréquence glisse ou se dédouble selon le stade et le type de composé inséré.

1. LES COMPOSES ACCEPTEURS HALOGENES.

Dans ce cas de composés, les spectres de diffusion Raman comportent, en plus des vibrations attribuées au réseau graphitique, des bandes de vibration attribuables au composé inséré lui-même. Il est connu en effet que des molécules telles que le Brome, par un phénomène de résonnance, subissent une exhaltation des modes de leurs vibrations quand la longueur d'onde excitatrice est convenablement choisie. En 1976, Dresselhaus et collaborateurs (33) trouvent pour les composés HOPG-Br $_2$, HOPG-IBr et HOPG-ICl un doublet dans l'intervalle de fréquence du mode $\rm E_{2g_2}$ du graphite. Une composante de ce doublet, à plus basse fréquence que la seconde est associée aux vibrations dans le plan des atomes de carbone dans les couches de graphite les plus éloignées de la monocouche insérée , l'autre composante se rapporte quant à elle aux vibrations dans le plan des atomes de carbone des couches graphitiques proches de la monocouche halogénée. L'origine de ce doublet est dûe à la proximité des modes actifs en Raman $\rm E_{2g_2}$ et en Infra Rouge $\rm E_{1U}$ qui indiquent que ces fréquences dépendent presque entièrement des constantes de force dans le plan.

La variation du rapport des intensités $\frac{\mathbb{I}_2}{\mathbb{I}_1}$ de la fréquence la plus élevée à la plus basse est une fonction linéaire de la concentration de l'inséré. Ce rapport croît plus rapidement pour ICl que pour Br_2 . Ceci suggère que la quantité d'interaction entre le graphite et les monocouches insérées est plus importante dans le cas de ICl que dans le cas de Br_2 et serait dûe probablement aux différences d'orientations moléculaires des deux espèces. La fréquence des pics croît faiblement avec l'augmentation de la concentration de l'inséré, alors que la différence entre les valeurs des fréquences des deux bandes (de l'ordre de 20 cm $^{-1}$) est indépendante de la concentration.(fig. 8).

Si la concentration de l'inséré augmente, l'intensité de la vibration de plus basse fréquence décroît alors que celle à fréquence plus élevée croît(34).

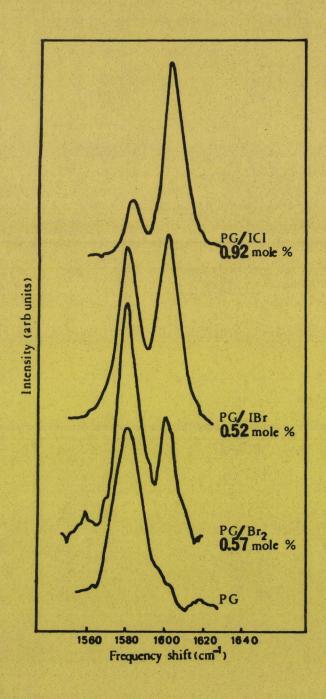
Il faut remarquer, dans le cas des composés G-Halogène, que l'enregistrement des spectres à basse fréquence a été rendu possible grâce à l'effet de résonnance qui exhalte les modes concernant la couche insérée.

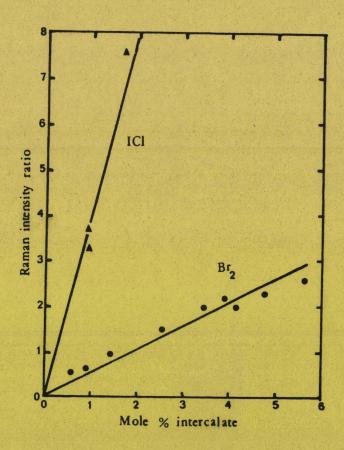
Dans les molécules libres les modes d'allongement sont à $\omega(x^{\circ}_{2})$ = 323, 286, 384 cm⁻¹ respectivement pour Br₂, IBr, et IC1 (35). Le mode dans GBr₂ glisse vers le bas en fréquence à $\omega(x_{2})$ = 242 cm⁻¹ (34)(36) à cause du couplage

Figure. 8

Spectres Raman à haute fréquence des composés Graphite-Halogène et du pyrographite HOPG.

Variation du rapport des intensités Raman avec la concentration en Br₂ et ICl insérés dans le graphite.







de ce mode avec le mode $\rm E_{2g_2}$ des atomes de carbone dans le plan adjacent à la couche insérée. Dresselhaus et collaborateurs (13) en déduisent une relation empirique :

$$\omega^{2} (E''_{2g_{2}}) - \omega^{2} (E'_{2g_{2}}) \simeq \omega^{2} (x^{\circ}_{2}) - \omega^{2} (x_{2})$$

montrant que le mode graphitique glisse vers le haut en fréquence et le mode inséré vers le bas avec approximativement la même valeur, cependant cette relation est sujet à caution et ne s'applique pas à tous les composés d'insertion.

Avant de continuer l'étude des composés accepteurs, il y a lieu de considérer les composés donneurs d'insertion du graphite. Parmi ceux-ci les plus étudiés sont les métaux alcalins.

2. LES COMPOSES DONNEURS

Dans le cas des composés d'insertion de type donneur du graphite avec les métaux alcalins, quelques observations importantes sont à faire dans les spectres Raman de ces composés.

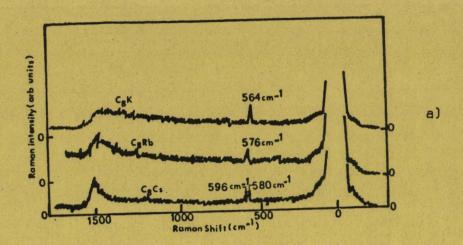
Les spectres des composés de stade faible (n = 1 ou 2) ont des allures semblables et comprennent en général une bande large dans la zone \simeq 1500 cm $^{-1}$ et une bande aux environs de 560 cm $^{-1}$ (37)(38). Par contre, les spectres des composés de stade plus élevé (n \geqslant 3) présentent un doublet dans l'intervalle de fréquence situé dans la zone de fréquence du mode E_{2g_2} du graphite pur (Fig.9)

En 1977, Nemanich, Solin et Guérard (39) attribuent cette différence entre les spectres de stade bas (1 ou 2) et de stade élevé ($n \ge 3$) à l'agencement des couches de carbone et de composé inséré pour chacun des stades.

Pour le stade 2 par exemple, il y a seulement un type de couche de carbone, le type B qui est localisée entre une autre couche de carbone et la couche d'inséré, on verra ainsi une seule bande glisser pour le composé de 2ème stade. Par contre, pour les composés de stade 3, il y a deux environnements distincts de couches de carbone ce qui explique que dans le spectre du composé de 3ème stade C_{36} Cs il y ait deux modes l'un à 1579 cm $^{-1}$, position de la fréquence approximative du mode intracouche de HOPG pur dû aux excitations des couches de type C et l'autre à 1603 cm $^{-1}$ attribuée aux vibrations des couches

c)

BILL



- a) Spectres Raman des composés de 1er stade, donneurs du graphite
- b) Spectre Raman de C_{12n} Rb ($n = 2, \dots 6, 9$?)
- c) Relation stade n des composés C_{12n} Rb et rapport des intensités Raman

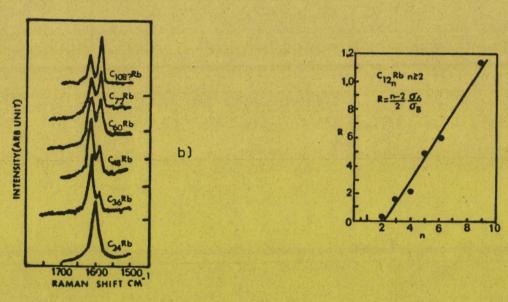


Figure.9

	couche de carbone couche d'inséré			
type de configuration	Α	В	С	
stade	n = 1	n > 2	n > 3	

Fig : 10 Configurations des couches les plus proches des couches de carbone dans les composés lamellaires du graphite.

de type B. Il faut noter que la contribution des couches les plus éloignées est faible parce que l'intéraction intercouches est de type Van der Waals et décroît très rapidement avec la distance intercouche. Les spectres des composés de stade $n \geqslant 3$ ne comportent pas la bande à 560 cm⁻¹ attribuée aux excitations des couches graphitiques. En effet cette bande apparaît pour les 2 composés C_8K et C_8Cs à la même fréquence alors que le Césium et le Potassium ont des masses atomiques différentes.

Le modèle de structure de "couches proches" (Fig.10) proposé par Nemanich, Solin et Guérard (39) pour expliquer la différence entre les spectres des composés de stade bas (n = 1 ou 2) et de stade plus élevé (n \geqslant 3) a été vérifié quantitativement par Solin (40) qui utilise dans ses travaux les composés d'insertion G-Rb de stade n \geqslant 3, composés qui présentent les 2 environnements B et C. Il porte le rapport R = $\frac{I_C}{I_B}$ en fonction du stade n. Le diagramme et une droite dont l'intersection avec l'axe des n se situe à n#2. Le modèle de "couches proches" rend compte de l'influence des environnements des couches de carbone donc de la densité électronique dans chaque type de couche.

Pour les composés d'insertions de métaux alcalins K, Rb et Cs de stade 1, Nemanich et collaborateurs (39) considèrent que la bande anormalement large située à $\simeq 1500~{\rm cm}^{-1}$, attribuée au mode ${\rm E}_{2{\rm g}_2}$ et caractéristique de l'interférence de Breit Wigner (41) ou de Fano (42), se développe lors de l'intéraction entre le mode ${\rm E}_{2{\rm g}_2}$ et l'excitation d'un électron qui forme le continuum. Par contre, Dresselhaus et collaborateurs (34) proposent un autre modèle où ils considèrent que l'importante largeur de la bande d'allure de Breit Wigner est la conséquence du couplage du mode provenant des effets de plissement de zone dans le plan et dans l'axe C ; il y a interaction relativement forte entre les modes du continuum et les modes graphitiques ${\rm M}_{1{\rm g}}$ et ${\rm M}_{3{\rm g}}$

Les niveaux électroniques dans la bande de conduction étant semblables dans LiC₆ et MC₈ (M = K, Rb, Cs) (43) le même mécanisme devrait avoir lieu. On devrait observer une bande large dans le même intervalle de fréquence, or Zanini et collaborateurs (44) observent une structure beaucoup plus fine qui confirme plutôt le mécanisme de plissement de zone de Dresselhaus et collaborateurs.

Il apparaît que pour les composés d'insertion du graphite avec les métaux alcalins de 1er stade, composés donneurs, les spectres Raman, dans la région de fréquence du mode $\rm E_{2g_2}$ du graphite, présentent une bande large assy-

métrique de type Breit-Wigner, par contre, les composés accepteurs ne présentent pas cette caractéristique de bande large.

3. AUTRES COMPOSES ACCEPTEURS

Ainsi les spectres Raman des composés accepteurs de 1er stade sont tout à fait différents de ceux des composés graphitiques donneurs des métaux alcalins de même stade. La bande large est remplacée par une bande beaucoup plus fine et glissant vers les hautes fréquences d'une valeur beaucoup plus grande que pour les composés de métaux alcalins, d'autre part la caractéristique spectrale aux environs de 560 cm⁻¹ disparaît. Cette différence notable entre les spectres des 2 types de composés (donneurs et accepteurs) est attribuable au couplage plus important dans les composés accepteurs entre la couche insérée et les couches de graphite.

L'exemple de composé accepteur le plus étudié jusqu'à présent est le composé G-FeCl₃. En 1978, Caswell et Solin (45) ont étudié les composés G-FeCl₃ de 1er et 2ème stade. Les spectres qu'ils obtiennent comportent deux régions :

- une région à haute fréquence où on trouve les modes des couches de graphite et,
- une région à basse fréquence où on trouve les modes du composé inséré FeCl₃.
- . La zone de haute fréquence montre une bande intense dépolarisée. Cette bande est associée au mode $\rm E_{2g_2}$ du graphite. Elle glisse dans le cas du 1er stade de 46 cm⁻¹ à partir de la fréquence $\rm E_{2g_2}$ du graphite pur qui se situe à 1580 cm⁻¹ jusqu'à 1626 cm⁻¹.
- . Dans la région de basse fréquence les modes correspondant à la couche insérée sont observés avec un glissement très faible. Les bandes sont relativement élargies et correspondent au désordre dû à la présence de chlore qui participe à la fois au mode A_{1g} et à 3 des 4 modes Eg de la couche insérée. Les spectres Raman de $FeCl_3$ et de son dimère Fe_2Cl_6 sont suffisamment distincts et il apparaît que dans le spectre observé la forme moléculaire $FeCl_3$ participe et constitue moins de 1 % des espèces insérées. C'est principalement la forme dimère qui serait intercalée entre les couches de graphite.

En 1979, Dresselhaus et collaborateurs (46), s'appuyant sur des travaux antérieurs concernant la relation entre la concentration de l'inséré et l'inten-

sité relative du doublet de fréquence, ont étudié les stades supérieurs des composés d'insertion G-FeCl $_3$. Les échantillons de stade $n\geqslant 3$ montrent à la fois le mode E_{2g_2} et $E^\circ_{2g_2}$. Ce dernier mode est associé aux couches de graphite intérieures. Quand la concentration de l'inséré décroît (ou que n croît), les intensités relatives de E_{2g_2} et $E^\circ_{2g_2}$ sont une fonction de la concentration de l'inséré (en $\frac{1}{n}$). Les pentes de ces fonctions sont semblables et résultent de la séparation du doublet de 22 cm $^{-1}$ pour les modes actifs en Raman. Une étude indentique est faite en IR où les modes E_{1U} et E°_{1U} sont aussi une fonction du stade réciproque ($\frac{1}{n}$). Ces fonctions sont de type linéaire. (Fig.11)

Une étude similaire a été faite par Dresselhaus et collaborateurs (47) sur les composés Graphite-AlCl $_3$. Ils montrent, de même que pour les composés Graphite-FeCl $_3$, que la variation de la valeur de la fréquence attribuée au mode $\rm E_{2g_2}$ du graphite est une fonction linéaire de l'inverse du stade (donc de la concentration). La pente de la droite égale à 25,3 pour G-AlCl $_3$ est différente de celle obtenue pour G-FeCl $_3$ pour lequel ils trouvent 9,5. Ces résultats sont retrouvés, de même, pour le mode $\rm E_{411}$ visible en Infra Rouge.

D'autres composés de type accepteur ont été d'autre part étudiés très récemment $G-AsF_5$, $G-SbCl_5$ (22) et $G-HNO_3$ par Eklund et collaborateurs (48) et Nakamizo et collaborateurs (49).

Le composé d'insertion de 1er stade $\rm C_8AsF_5$ présente dans le spectre Raman une forte bande à 1636 cm $^{-1}$ identifiée avec le mode $\rm E_{2g_2}$ du graphite, alors que le composé de 2ème stade $\rm C_{24}$ Sb $\rm Cl_5$ a une bande fine à 1615 cm $^{-1}$, bande qui se situe à 1619 cm $^{-1}$ dans le cas du composé de 2ème stade $\rm C_{12}$ H NO $_3$. Par contre, les modes relatifs au composé inséré ne sont pas observés dans ces spectres.

Nakamizo et collaborateurs (49) ont étudié l'effet des lavages de composés d'insertion. Il apparaît dans le cas de G Fe $\rm Cl_3$ de stade 1 que le lavage par une solution d'HCl 6 N transforme le composé. La bande unique se trouve dédoublée au bout d'une demi-heure de lavage et l'intensité du mode $\rm E_{2g_2}$ du graphite pur devient plus forte. Les mêmes phénomènes sont observés pour le composé de 1er stade G $\rm H_2SO_4$ et le composé de 2ème stade G-HNO_3 qui,lui, est exposé à l'air.

En conclusion,

il faut noter que pour les composés donneurs de 1er et 2ème stade, le spectre Raman comporte en général une bande large et assymétrique ayant l'allure de l'interférence de Breit Wigher à haute fréquence, par contre, pour les com-

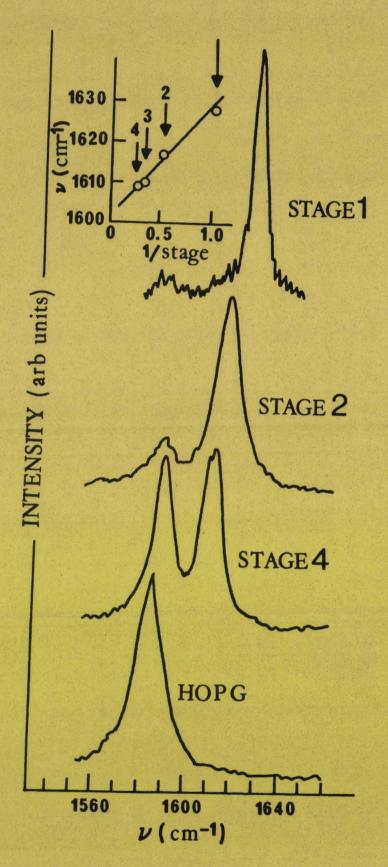


Figure. 11

Spectre Raman des composés G-FeCl₃ et relation entre le stade réciproque et le rapport des intensités Raman.



posés accepteurs de même stade on observe une bande forte et étroite. Ce mode est attribuable à la vibration $\mathsf{E}_{2\mathsf{g}_2}$ du graphite.

Pour les composés de stade plus élevé, 2 bandes sont obtenues dans les 2 cas, la 1ère de plus basse fréquence attribuée au mode E_{2g_2} du graphite, et glissant très légèrement vers les hautes fréquences est identifiée avec les couches graphitiques limitant la couche insérée, la seconde à plus haute fréquence est attribuable aux modes de couches graphitiques les plus proches de la couche insérée.

La spectroscopie de diffusion Raman permet d'accéder dans le cas de composés graphitiques eux arrangements structuraux. Les caractéristiques spectrales sont identifiées avec le mode de réseau dans le plan dû aux vibrations des atomes de carbone.

Ainsi nous avons pu constater que les constantes de forces dans le plan des couches graphitiques sont insensibles à l'insertion pour les couches dites intérieures c'est-à-dire non adjacentes à la monocouche insérée, par contre elles sont légèrement affectées pour les couches graphitiques "limites" c'est-à-dire adjacentes à la monocouche insérée. Il a d'autre part été possible, quand le spectre a pu être enregistré de savoir, grâce aux caractéristiques spectrales, quelles sont les entités qui s'insèrent réellement : par exemple, Fe₂Cl₆ dans le cas de G Fe Cl₃, Br₂ sous forme moléculaire dans le cas de G Br.

BIBLIOGRAPHIE

- 1. B.V. UENGME, M.W. BARTLETT, J.G. HOOLEY and J.P. SAMS Phys. Lett 25 A (1967), 127.
- Yu. N. NOVIKOV, M.E. VOLPIN, V.E. PRUSAKOV, R.A. STUKAN, V.I. GOLDANSKII, V.A. SEMION and Yu. STRUCHKOV Zh. Strukt. Khim. 11, (1970), 1039
- G.R. HENNIG
 J. Chem. Phys. 19, (1951), 922
- M.L. DZURUS and G.R. HENNIG
 J. Amer. Chem. Soc. 79, (1957), 5897
- F.R.M. Mc DONNEL, R.C. PINK and A.R. UBBELOHDE
 J. Chem. Soc. London (1951), 191
- S.C. JAIN and K.S. KRISHNAM
 Proc. Rog. Soc. A 213, (1952), 143
- F.J. SALZANO and S. ARONSON
 J. Chem. Phys. 45, (1966), 2221
- 8. M. ARMAND, E. BUSCARLET, CH. DEPORTES and Ph. TOUZAIN.
 Rapport D.G.R.S.T. 7270554, (1975), 32 p.
- 9% J.G. HOOLEY

 Carbon 10, (1972), 155
- 10. W. RUDORFF and E. SCHULZE
 Z. Anorg. Allg. Chem. 277, (1954), 156
- 11. M. NOMINE
 Thèse Grenoble (1968)
- 12. D. HOHLWEIN

 Dissertation Hambourg (1972)
- 13. W. METZ and D. HOHLWEIN Carbon 13, (1974), 84
- 14. B.D. CULLITY
 Elements of X-Ray Diffraction, p. 334 Addison Weslev Reading Mass (1967)

- 15. R.J. NEMANICH, G. LUCOVSKY and S.A. SOLIN Solid State Commun. 23, (1977), 117.

 Mater. Sc. Eng. 31, (1977), 157.
- 16. R.J. NEMANICH, G. LUCOVSKY and S.A. SOLIN In Proceedings of the International Conference on Lattice Dynamics edited by M. BALKANSKI (Flammarion Paris), (1977), 619
- 17. G. DOLLING and B.N. BROCKHOUSE Phys. Rev. 128, (1962), 1120
- 18. R. NICKLOW, N. WAKABAYASHI and H.G. SMITH Phys. Rev. B 5, (1972), 4951
- F. Tuinstra and J.L. KOENIG
 J. Chem. Phys. 53(3), (1970), 1126
- 20. R.A. FRIEDEL and G.L. CARLSON
 J. Phys. Chem. 75(8), (1971), 1149;
- 21. M. NAKAMIZO, R. KAMMERECK, and P.L. WALKER Jr. Carbon 12, (1974), 259
- 22. M. NAKAMIZO and R. KAMMERECK
 Bienn. Conf. Carbon, Extr. Abstr. Programm, 11 th, 187, (1973), 8
- 23. M. NAKAMIZO, H.HONDA, M. INAGAKI and Y. HISHIYAMA
 Carbon 15, (1977), 295
- 24. M. NAKAMIZO, H. HONDA and M. INAGAKI Carbon 16, (1978), 281
- 25: M. NAKAMIZO, M. INAGAKI, H. KAKIYAMA and H. HONDA

 Extr. Abstr. Programm Bienn. Conf. Carbon 13, (1977), 269
- 26. R. VIDANO and D.B. FISCHBACH
 J. Am. Cer. Soc., 61 (1-2), (1978), 13
- 27. R.J. NEMANICH and S.A. SOLIN
 Phys. Rev. B 20(2), (1979), 392
- 28. R.TSU, J. GONZALEZ H. and I. HERNANDEZ C. Solid State commun., 27, (1978), 507

- 29. Y. SATO, M. KAMO and N. SETAKA Carbon 16, (1978), 279
- 30. T.G. MILLER, D.B. FISCHBACH and J.M. MACKLIN Extr. Abst. Programm Bienn. Conf. Carbon 12, (1975), 105
- 31. R. VIDANO and D.B. FISCHBACH
 Extr. Abst. Programm Bienn. Conf. Carbon 13, (1977), 272
- 32. N. M. D. BROWN, W.J. NELSON, B. COOK and J.D. LOUDEN J. Raman Spectrosc. 8(4), (1979), 229
- 33. J.J. SONG, D.D.L. CHUNG, P.C. EKLUND and M.S. DRESSELHAUS Solid. State Commun., 20, (1976), 1111
- 34. M.S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, P.C. EKLUND and D.D.L. CHUNG Mater. Sc. Eng. 31, (1977), 141
- 35. G. HERZBERG,

 Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, Princeton N.J., 1945
- 36. P.C. EKLUND, N. KAMBE, G. DRESSELHAUS and M.S. DRESSELHAUS Phys. Rev. B 18 (12), (1978), 7069
- 37. P.C. EKLUND, G. DRESSELHAUS, M.S. DRESSELHAUS, and J.E. FISCHER Phys. Rev. B 16(8), (1977), 3330
- 38. N. CASWELL and S.A. SOLIN
 Phys. Rev. B 20(6), (1979), 2551
- 39. R.J. NEMANICH, S.A. SOLIN and D. GUERARD. Phys. Rev. B 16(6), (1977), 2965
- 40. S.A. SOLIN

 Mater. Sc. Eng. 31, (1977), 153
- 41. G. BREIT and E. WIGNER
 Phys. Rev. 49, (1936), 519
- 42. V. FANO Rev. Mod. Rev. 124, (1961), 1866
- 43. D. GUERARD, G.M.T. FOLEY, M. ZANINI and J.E. FISCHER Nuovo cimento 38, (1977), 410

- 44. M.ZANINI,LIH YING CHING and J.E. FISCHER Phys. Rev. B 18(4), (1978), 2020
- 45. N. CASWELL and S.A. SOLIN
 Solid State commun. 27(10), (1978), 961
- 46. C. UNDERHILL, S.Y. LEUNG, G. DRESSELHAUS and M.S. DRESSELHAUS

 Conf. Ser. Inst. Phys. 1978 (Pub 1979), 43 Phys. Semicond., 887

 Extr. Abst. Programm Bienn. Conf. Carbon 14, (1979), 266

 Solid State commun. 29(11), (1979), 769
- 47. G.M. GUALBERTO, C. UNDERHILL, S.Y. LEUNG and G. DRESSELHAUS Phys. Rev. B Condens. Mater. 21(2), (1980), 862.
- 48. P.C. EKLUND, E.R. FALARDEAU and J.E. FISCHER Solid State commun. 32(8), (1979), 631
- 49. M. NAKAMIZO, K. TAMAI and H. KAKIYAMA Carbon 14, (1979), 272

CHAPITRE Z

Dans ce chapitre, nous décrivons les méthodes de préparation des composés d'insertion que nous avons étudiés. Nous expliquons en particulier comment nous avons pu obtenir des échantillons secs ne comportant plus d'espèces chimisorbées en surface. Nous avons isolé deux composés nouveaux graphite- $H_2S_2O_7$ et Graphite - $P_2O_3F_4$.

Nous abordons. Également une discussion montrant que l'insertion des composés dérivant de l'acide sulfurique est beaucoup plus complexe que ne le laisse entendre la bibliographie, même pour des matériaux aussi étudiés que graphite - $\rm H_2SO_4$ et graphite - $\rm HSO_3CL$.

I. INSERTION DE L'ACIDE FLUOROSULFURIQUE

1. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

Lorsque l'on met en contact, même prolongé, de l'acide fluorosulfurique avec du graphite de Ceylan ou de Madagascar, aucune insertion ne se
produit même au bout de plusieurs jours. Ubbelohde et collaborateurs (1), en
1963, signalent que par oxydation électrochimique l'acide s'insérait. Cependant ils n'entreprirent aucune étude détaillée et ne proposèrent aucune formule.

Plus récemment en 1976, Buscarlet (2) a montré qu'en présence de l'oxydant fort ${\rm CrO}_3$, l'insertion s'effectuait en quelques minutes. Il obtient un produit bleu acier correspondant à une insertion de stade 1, de composition ${\rm C}_{10}{\rm HSO}_3{\rm F}$ ayant une distance interplanaire di = 7,93 Å.

En 1978, Métrot et collaborateurs (3) préparent par voie électrochimique des composés de formule C_{24n}^+ SO_3F^- 2,5 HSO_3F (n représentant le stade) et de période I_c = 7,94 + (n - 1) 3,35 Å en utilisant du pyrographite.

En 1978, Touzain et collaborateurs (4) obtiennent un composé de formule $\rm C_{5+1}$ HSO $_3$ F en utilisant comme oxydant $\rm CrO_3$.

Les techniques opératoires, utilisées par ces auteurs, ne leur permettaient pas d'avoir plus de quelques grammes de graphite inséré et, par ailleurs, leurs échantillons restent souvent imbibés par l'acide en excès.

Nous nous sommes donc proposés de trouver une méthode permettant la préparation d'une quantité importante de graphite inséré exempt d'acide chimisorbé à la surface des paillettes.

2. PREPARATION DU COMPOSE G-HSO3F

Après avoir essayé divers montages pour réaliser l'insertion, nous procédons désormais comme suit (Fig. 1) :

20 à 30 grammes de graphite de Madagascar ou de Ceylan préalablement séché sont placés sur le disque en verre fritté du tube d'alhyn, nous ajoutons en grand excès l'acide en présence q'une petite quantité d'oxydant CrO3.

Le courant d'azote anhydre, arrrivant sous le disque en verre fritté, permet à la fois de maintenir l'acide en contact avec le graphite et de brasser ce mélange hétérogène. Au bout de quelques minutes, les particules,

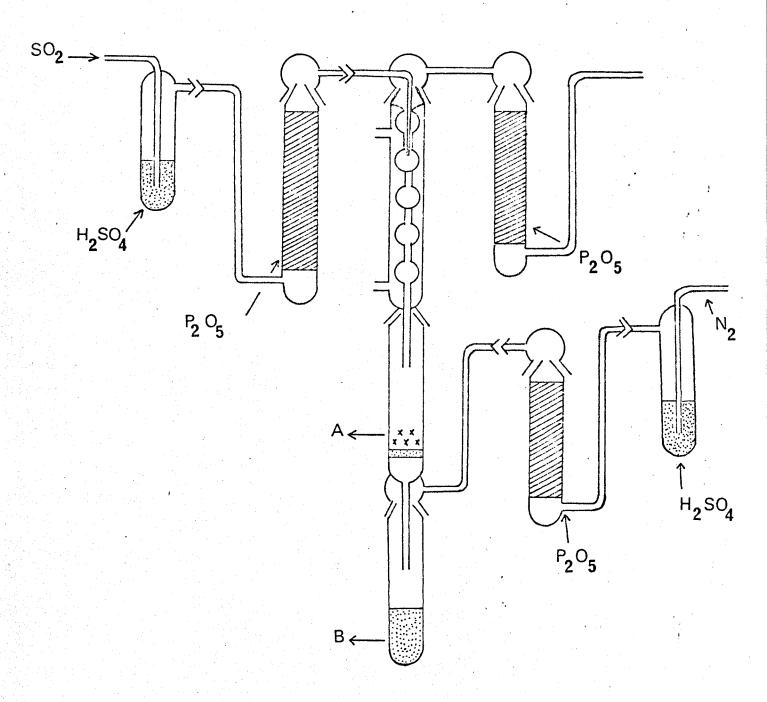


Figure. 1

de graphite deviennent bleues et l'acide se colore en vert foncé (réduction de $\mathrm{Cr}^{\mathrm{VI}}$ en $\mathrm{Cr}^{\mathrm{III}}$). Au bout d'une heure de contact, nous effectuons une filtration et nous lavons ensuite le carbone inséré avec de l'acide pur de manière à éliminer les traces d'oxydant résiduel. Plusieurs lavages à l'acide pur sont nécessaires. Le composé obtenu est très sensible à l'humidité atmosphérique et ne doit de ce fait être manipulé exclusivement qu'en boîte à gants. D'autre part, les paillettes du composé sont agglomérées par de l'acide résiduel.

3. ELIMINATION DF L'ACIDE RESIDUEL

Pour éliminer l'excès d'acide, nous avons pensé au départ à l'évaporer sous vide mais la température nécessaire à cette opération est trop élevée et détruit totalement ou partiellement le composé d'insertion. D'autre part, la centrifugation n'est pas adaptée à ce type d'échantillon et souvent inefficace pour les composés préparés à partir de graphite de faible granulométrie.

Nous avons alors cherché si un solvant pouvait éliminer cet acide en excès sans réduire le stade d'insertion et sans qu'il s'insère lui-même dans le graphite. Nous avons essayé divers solvants et il est apparu que l'anhydride sulfureux répondait à ces critères.

En utilisant le montage de la figure 1, nous condensons l'anhydride sulfureux pour laver nos matériaux graphitiques. Deux ou trois lavages sont nécessaires. Nous éliminons ensuite les traces de SO_2 par évaporation spontanée sous vide pendant quelques minutes à température ambiente.

Le graphite inséré, ainsi préparé, est absolument sec et pulvérulent. Nous avons remarqué qu'il possède une propriété très intéressante : après lavage à l'anhydride sulfureux, le matériau graphitique devient moins sensible à l'humidité atmosphérique, il peut être manipulé rapidement à l'air et être stocké dans des flacons classiques en verre rodé sans que plusieurs ouvertures l'altèrent. Ce traitement est donc d'un très grand intérêt pour la préparation de matériaux destinés à des synthèses spécifiques organiques ou minérales.

Nous avons alors systématiquement traité de cette manière les échantillons que nous avons étudié par spectrométrie Raman afin d'éviter d'enregistrer le spectre de l'acide chimisorbé à la surface des paillettes graphitiques.

4. ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les clichés de poudre obtenus sont caractéristiques des composés d'insertion. Ils comprennent une série de réflexions indexables en 001 et les réflexions à 2,12 Å et 1,23 Å correspondantes aux raies 100 et 110 du graphite, montrent que les plans graphitiques sont conservés.

Les tableaux 1-2-3 regroupent les résultats obtenus. Le calcul mené par la méthode de Cullity, nous a donné les valeurs suivantes de la distance interplanaire pour les composés graphite - HSO3F suivant la mature du graphite utilisé.

Nature du graphite	Granulométrie	I _c (A).
CEYLAN	40 - 80 u	8 ,.16
Madagascar	0 - 20 μ	8,15
Madagascar	O - O,35 mm	7,95

	I _c = 8,16 Å	
d _{hk1} -	I/I。	hkl
-		
3.95	FF	002
2.64	F	003
2.11		1006
1.98		0 0 4
1.88		-
1.23	f	110G

TABLEAU 1 Graphite de Ceylan inséré

	I _C = 7.95 A			
d _{hk} 1	I/I。	h k l		
7.86		0 0 1		
3.95	FF	0 0 2		
2.62	F	003		
2.11		100G		
1.97		0 0 4		
1.89		-		
1.65		0 0 5		
1.23	f	1 1 D G		
	1			

TABLEAU 2

Graphite de Madagascar O - 0.35 mm

	I _c = 8.15 Å		
d _{hkl}	I/I。	h k l	
<u>-</u>			
3.94	FF	002	
2.60	F	003	
2.08		100G	
2.04		0 0 4	
1.58		005	
1.23	f	110G	

TABLEAU 3 Graphite de Madagascar 0,20 μ



L'épaisseur de la couche insérée déduite de la distance interplanaire est donc :

e = 7,95 - 3,35 = 4,60 Å fig. (2), celle d'une molécule
$$HSO_3F$$
 libre pouvant être évaluée à 4,64 Å, en utilisant les rayons ioniques r_02 = 1,4 Å et $l_{S=0}$ = 1,60 Å, e = 2 r_02 - + 2 $l_{S=0}$ cos θ = 4,64 Å

La connaissance de I_c et de e nous permet d'obtenir la valeur du stade d'insertion : les composés synthétisés sont du premier stade lorsque nous les préparons suivant les conditions expérimentales décrites précedemment.

5. ANALYSE CHIMIOUE

A notre connaissance, la faible quantité de matériau graphitique préparé par les méthodes classiques a empêché la plupart des auteurs à pratiquer systématiquement ce mode d'analyse.

Après hydrolyse, le bilan analytique de nos composés montre que la formule C_{10} HSO $_3$ F est la plus probable ; le tableau ci-après donne les résultats expérimentaux exprimés en moles de ces dosages ramenés à l'entité C_{10} HSO $_3$ F.

	Essai I	Essai II	Essai III	Essai IV	T héorique
H [†] S ^{VI} F	1,52	2,17 0,976	2,57 1,05	2,2	3 1
F FSO ₃	0,276 0,373 9,75	0,59 0,034 9,52	0,768 0,211 9,50	0,633 0,29 9,41	} 1
Temps d'hy- drolyse	1 H	15 H	24 H	48 H	

Comme les méthodes radiocristallegraphiques ne permettent pas de choisir entre les formules extrêmes C_{10}^{\dagger} F_{50}^{-} et $C_{10}^{HS0}_{3}F_{\bullet}$, il nous a semblé intéressant de préciser cette formulation par voie analytique.

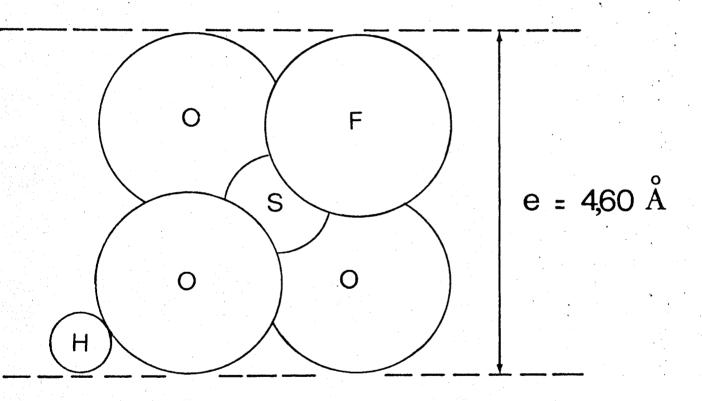


Figure. 2

Disposition possible de la molécule ${\rm HSO}_3{\rm F}$ dans le composé d'insertion graphite acide fluorosulfurique.



Nous pouvons avoir les réactions d'hydrolyse suivantes selon que l'on eit $\rm C_{10}HSO_3F$ ou $\rm C_{10}^+$ $\rm FSO_3^-$

$$C_{10}FSO_3H \rightarrow FSO_3 + H^{\dagger} + 10C$$
 I

une partie de l'ion FSO3 est hydrolysée suivant

$$FSO_3^- + H_2O \rightarrow HSO_4^- + HF$$
 II

d'où globalement

$$c_{10}^{HSO_3F} + 4 H_2^{O} \rightarrow SO_4^{=} + F^{-} + C_{10}^{-} + 3 H_3^{O^{+}} III$$

ce qui fournit trois acidités au maximum par "mole".

$$C_{10}^{+}$$
, FSO_{3}^{-} + $3/2$ $H_{2}O$ \rightarrow FSO_{3}^{-} + C_{10} + $1/4$ O_{2} + $H_{3}O_{4}^{+}$ IV

d'où globalement

$$c_{10}^{+}$$
 FSO_{3}^{-} + 9/2 H_{2}^{-} \rightarrow c_{10}^{-} + 3 H_{3}^{-} 0 + F^{-} + SO_{4}^{-} + 1/4 O_{2}^{-} V

Nous obtenons le même nombre d'acidité dans les deux cas. Seule une analyse par oxydoréduction correspondant à

$$C_n^+ + e^- \rightarrow C_n$$
 VI

permettra donc de déterminer le pourcentage d'acide ionisé entre les plans graphitiques.

L'action de notre composé d'insention sur une solution titrée de sel de Mohr permet par un dosage en retour à l'aide d'une solution de permanganate titrée d'évaluer ce pourcentage. On trouve qu'environ 10 % de l'acide est sous forme FSO_3^- , C_n^+ . Bien entendu ce résultat ne peut être qu'approché car actuellement nous ne sommes pas en mesure de préciser les cinétiques relatives des réactions suivantes concurentielles.

$$C_{n}^{+} + Fe^{++} \rightarrow C_{n} + Fe^{++} \qquad VII$$

$$C_{n}^{+} + \frac{3}{2} H_{2}O \rightarrow C_{n} + H_{3}O^{+} + \frac{1}{4} O_{2} \qquad VIII$$

Compte-tenu de l'hydrolyse imparfaite de l'ion FSO_3 , ion stable en solution aqueuse diluée, nous retrouvons donc un rapport C/S proche de 10, valeur déterminée précédemment par Buscarlet.

Pour la détermination de l'acidité nous trouvons un résultat d'autant plus cohérent que les hydrolyses sont suffisamment longues.

II. INSERTION DE L'ACIDE SULFURIQUE ET DE SES DERIVES NON FLUORES

A - INSERTION DE L'ACIDE CHLOROSULFURIQUE

1. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

L'insertion de l'acide chlorosulfurique dans le graphite a été signalée dès 1963 par Ubbelohde et collaborateurs (1)(5). Ces auteurs ont obtenu des insertions, par oxydation électrochimique, de morceaux de pyrographite immergés, dans l'acide chlorosulfurique à 95 %.

En 1974, Fuzellier (6) obtient un composé de premier stade et de distance interplanaire di égale à 7,92 Å en utilisant l'oxydant HNO_3 .

Plus récemment Melin et collaborateurs (7) montrent que des mélanges de chlorures et d'acide chlorosulfurique permettent d'obtenir l'insertion de ce dernier, en stade compris entre 3 et 5, sans qu'il soit nécessaire de recourir à une oxydation. Par contre, ils n'obtiennent par l'insertion de l'acide seul.

2. PREPARATION DU COMPOSE G-HSO3C1.X

La même technique, que nous avons décrite pour l'acide fluorosulfurique, est utilisée avec comme oxydant HNO_3 , KNO_3 et KIO_3 . Les produits sont ensuite lavés à l'anhydride sulfureux comme précédemment. Le graphite inséré est pulvérulent et possède les mêmes propriétés que le composé graphite - HSO_3 F lavé au SO_2 . Nous résumons ci-après l'essentiel des résultats.

3. ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE ET CHIMIQUE

Les tableaux 4 et 5 donnent les résultats obtenus par analyse RX respectivement en utilisant ${\rm HNO_3}$ et ${\rm KIO_3}$ comme oxydant.

x Ce travail, fait en collaboration avec A. YADDADEN, a fait l'objet de son D.E.A. en 1979. Il est actuellement en cours de publication (8).

d	I _C = 7,97 A		
d _{hkl}	I/I。	h k l	
· -			
4,02 ₆	FF	002	
2,68 ₀	F	003	
2,01 ₀	m .	004	
1,60 ₆	f	005	
1,33 ₇	ff	006	

d	I = 8,0	D2 A
^d hk1	I/I。	h k l
_		-
4,01	FF	002
2,67	F	003
2,004	f	0 0 4.
1,601	f	0 0 5
1,33 ₆	ff	0 0 6

TABLEAU 4

TABLEAU 5

Les composés sont de premier stade, la distance interplanaire est comprise entre 7,97 $\overset{\circ}{A}$ et 8,02 $\overset{\circ}{A}$.

L'analyse chimique, rapportée à un gramme de produit hydrolysé, a donné les résultats suivants :

oxydant	H [†] m.mole/g	S m.mole/g	Cl `m•nole/g	C m.mole/g	C S
ниоз	12,7	6,48	0,5	46,0	7,0
кіоз	10,2	4,96	0,4	40,8	8,2

Ces résultats nous font remarquer la quasi-absence de chlorures dans les bûlletins d'analyse, alors que, théoriquement, nous devrions avoir un rapport $\frac{S}{Cl}$ égal à 1. Des mesures sur des échantillons non lavés à SO_2 ont montré que la quantité de chlorure déterminée ne provient que de l'acide chlorosulfurique résiduel non inséré. Cette vérification a permis de montrer que l'anhydride sulfureux n'est pas responsable de la décomposition du matériau graphite - HSO_3Cl . Le composé inséré dans le graphite est bien un dérivé du Soufre VI , mais il ne s'agit pas de HSO_3Cl .

L'analyse des gaz et des liquides, piégés à - 196°C lors de la désorption thermique de ce matériau de 1er stade sous courant d'hélium, a montré qu'il s'agit d'un mélange d'acide sulfurique et de son anhydride. Ce mélange à une composition très proche de ${\rm H_2S_2O_7}^{\circ}$ (8).

B. INSERTION DE L'ACIDE SULFURIQUE

1. DONNEES BIBLIOGRAPHIOUES

L'insertion de l'acide sulfurique dans le graphite est connue depuis fort longtemps. Dès 1841, Schafhaültl (9) puis Brodie (10) en 1855 signalent que le graphite gonfle en présence du mélange $\rm H_2SO_4$ - $\rm HNO_3$. L'étude détaillée du "sulfate acide de graphite" obtenu par oxydation chimique n'a commencé qu'à partir de 1930 (11)(12)(13).

Thiele (12)(14) signale, par ailleurs, que l'acide sulfurique peut être inséré par oxydation électrochimique. Cette méthode a été utilisée plus tard par Hennig (15) et Ubbelohde (16).

La composition de ce composé a été déterminée soit par pycnométrie et par oxydo-réduction (13) ou par coulométrie pour les insertions électrochimiques (16). La formule C_{24}^+ HSD_4^- , 2 H_2SO_4 est la plus souvent retenue.

2. PREPARATION DU COMPOSE G-H2SO4

L'acide sulfurique est inséré dans le graphite en utilisant également le montage de la figure 1. La réaction nécessitant une oxydation, nous avons utilisé l'anhydride chromique en quantité de 0,3 gramme par gramme de graphite. Après un temps de contact d'une heure environ, le composé bleu obtenu est lavé par de l'acide pur afin d'entraîner les traces de dérivés chromés résiduels. Le produit obtenu est de couleur bleu acier, très sensible à l'humidité, ses paillettes sont agglomérées.

3. ESSAIS D'ELIMINATION DE L'ACIDE RESIDUEL

Les données bibliographiques (17) montrent que de nombreux solvants ont été utilisés pour tenter d'éliminer l'acide sulfurique résiduel. Seul l'acide pyrophosphorique sirupeux pourrait éliminer, sans destruction du composé d'insertion, les traces d'acide, mais le problème reste entier pour éli-

miner à son tour cet acide pyrophosphorique.

Nous avons tenté de laver ce composé d'insertion avec de l'acide chlorosulfurique, puisque solvant de l'acide sulfurique, il ne s'insère pas dans le graphite. Après traitement, il est éliminé à son tour par solubilisation dans l'anhydride sulfureux liquéfié. Le composé graphitique ainsi traité est sec et reste bleu. L'étude radiocristallographique confirme qu'il s'agit bien d'un premier stade dont le paramètre di est de 8,09 Å et que nous pouvons comparer à la valeur bibliographique de 7,98 Å(13). Le tableau 6 donne les résultats de l'analyse chimique.

Nous remarquons que ces bilans sont proches de ceux présentés pour des échantillons de graphite traité par HSO_3 Cl. (tableau page 48). Ils montrent en particulier que si l'élément chlore s'est légèrement inséré, les espèces dérivant de l'acide sulfurique sont majoritaires. Pour ceux-ci, l'analyse ne donne que les valeurs en scufre VI et en acidité. La précision des mesures ne nous permet pas d'accéder à la détermination rigoureuse de l'espèce insérée pour un mélange d'acide sulfurique et d'hydrogénosulfate plus ou moins enrichi en SO_3 . Or en présence de l'acide chlorosulfurique des réactions parasites peuvent se produire. O'une part, la présence d'hydrogénosulfate peut entraîner la réaction :

$$HSO_4$$
 + HSO_3C1 \rightarrow $HC1 + HS_2O_7 IX$

Ceci a été vérifié pour de nombreux hydrogénosulfates (18). Il nous est impossible, à partir d'une mesure de la quantité de chlorure d'hydrogène dégagé de vérifier la possibilité-de cette réaction. L'acide sulfurique, utilisé pour nos insertion, contient suffisamment d'eau pour produire des quantités de chlorure d'hydrogène suivant :

$$H_2O + HSD_3C1 \rightarrow HC1 + H_2SO_4$$
 X

	H ⁺ m.mole/g	S m.mole/g	Cl m.mole/g	C m.mole/g	C S	H	C1 S
I	9,27	4,37	0,79	45,06	10,31	.2,12	0,18
II	9,25	4,42	0,62	40,09	9,07	2,09	0,14

Tableau 6

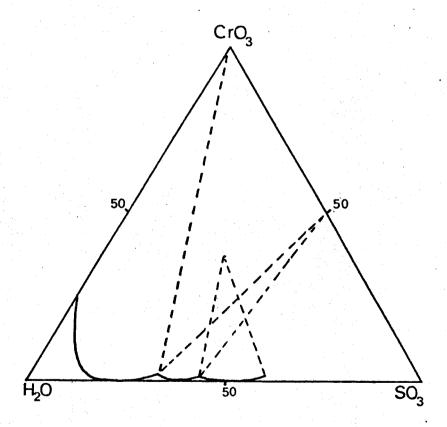


Figure. 3
Diagramme "CrO₃ - SO₃ - H₂O"

masquant celui provenant de la réaction hypothétique IX.

Il nous est en effet impossible de connaître et la quantité d'acide résiduel et son pourcentage en eau après la manipulation d'insertion.

Si nous examinons par ailleurs l'insertion de $\rm H_2SO_4$ en détail, nous rappelons que la préparation utilise l'anhydride chronique comme oxydant. Bien que les composés graphite-acide sulfurique soient très sensible à l'humidité après l'insertion, celle-ci se fait à partir d'un acide commercial titrant 95 à 98 % d'acide sulfurique. Nous avons essayé d'expliquer ce point. Les mélanges sulfochromiques ont fait l'objet dans le passé de nombreuses études (19). Parmi celles-ci, le diagramme ternaire " $\rm CrO_3$ - $\rm SO_3$ - $\rm H_2O$ " représenté à la figure 3 (20) montre qu'il se forme, en présence de $\rm CrO_3$ pour un acide sulfurique contenant un peu d'eau, le composé $\rm CrO_3SO_3$. Comme le chrome est réduit au cours de l'insertion, il est vraisemblable que le graphite puisse au contact du composé $\rm CrO_3SO_3$ s'enrichir en $\rm SO_3$.

En conséquence, un échantillon graphitique en présence d'acide sulfurique peut donner un composé d'insertion enrichi en SO_3 . Or Fuzellier (6) montre que si l'on utilise l'anhydride sulfurique comme oxydant il faut une concentration suffisante correspondant au début de la zone où il commence à se former l'acide disulfurique (19). Le premier stade ne pouvant être obtenu que pour des pourcentages en SO_3 supérieur ou égal à 86 ($\mathrm{H}_2\mathrm{S}_2\mathrm{O}_7$ 89 % en SO_3).

Cette remarque nous a amené à essayé d'insérer l'acide disulfurique afin de comparer les propriétés des composés d'insertion $G - H_2SO_4$ et $G-H_2S_2O_7$.

C. INSERTION DE L'ACIDE DISULFURIQUE

En dehors du travail de Fuzellier (6) concernant l'action d'oléums sulfuriques sur le graphite, il ne semble pas que cette étude ait déjà été faite.

Nous sommes partis d'acide disulfurique purifié par cristallisation fractionnée à partir d'oléum à 65 % et d'acide sulfurique. Nos manipulations d'insertion ont été faites avec un gros excès d'acide afin d'éviter au maximum un changement de composition de l'acide dans le cas où le graphite insérerait de manière préférentielle l'anhydride sulfurique ou l'acide sulfurique provenant de l'équilibre :

$$H_2S_2O_7$$
 \Rightarrow $SO_3 + H_2SO_4$

Afin d'éviter une trop grande dissociation de cet acide nous avons maintenu le mixte graphite - acide à une température de 37 à 40° C (température de fusion de $H_2S_2O_7 = 36^{\circ}$ C). Bien entendu toutes ces manipulations ont été faites à l'abri de toute trace d'humidité.

Le graphite bleuit instantanément en présence de ${\rm H_2S_2O_7}$ ce qui sous entend la formation d'un premier stade. Nous n'avons pas trouvé de solvant de l'acide disulfurique permettant une étude satisfaisante en radiocristallographie.

Les résultats des essais entrepris seraient néanmoins en accord avec un premier stade et la distance di est de l'ordre de 8,1 Å. La difficulté essentielle réside non seulement dans la manipulation de ces composés mais aussi dans la perturbation qu'amène la formation de cristaux de ${\rm H_2S_2O_7}$ résiduel.

Pour relier ce travail à celui de l'acide sulfurique, nous avons voulu voir si une réaction d'oxydoréduction était couplée à l'insertion des espèces soufrées dans le graphite. Nous avons fait des insertions avec des masses de graphite différentes en recueillant les gaz pouvant se former. Une étude par spectrométrie I.R. montre sans ambiguité la présence de SO_2 .

L'étude quantitative donne les résultats présentés à la figure 4. L'anhydride sulfurique provenant de l'équilibre XI est donc bien responsable de cette insertion.

Des résultats identiques ont été trouvés pour les mélanges graphite - HSD_3C1 (8) (Fig. 5) montrant le rôle oxydant de SD_3 qui, par sa disparition, enrichit le mixte en H_2SD_4 tout au moins au niveau du graphite.

Nous voyons qu'il est possible, à priori, d'avoir des composés d'insertion de composition proche que l'or parte de l'acide sulfurique, d'oléum, ou même d'acide sulfurique à 95 % en présence de CrO3. La radiocristallographie ne peut donner d'indication à ce sujet. Nous voyons l'intérêt que présente une technique physique telle que la spectrométrie Raman pour apporter des éléments nouveaux.

Il est alors nécessaire pour comparer les différents échantillons insérés en présence d'acide sulfurique, disulfurique et d'oléum, d'étudier le composé d'insertion de SO_3 dans le graphite. Ce travail nous a été facilité, une méthode ayant été mise au point au laboratoire pour obtenir un échantillon sec de SC_3 inséré dans le graphite (21). Ces échantillons sont de premier stade, la distance di est de 8,04 Å ce qui est proche de celle donnée par la bibliographie (6) pour des composés contenant du SO_3 résiduel. La formule

déterminée par voie chimique est C_6SO_3 .

III. INSERTION DE L'ACIDE DIFLUOROPHOSPHORIQUE ET DE SON ANHYDRIDE

Parmi les acides phosphorés, seuls ${\rm H_3PO_4}$ et ${\rm H_4P_2O_7}$ (13)(22) ont puêtre insérés dans le graphite. Il est connu que l'acide ${\rm H_3PO_4}$ et ses dérivés ne s'insèrent que très difficilement et jamais un premier stade n'a été signalé. L'acide difluorophosphorique seul ne s'insère pas spontanément. Comme pour la plupart des acides de Brönstedt, l'insertion doit être couplée à une réaction d'oxydoréduction, nous avons alors essayé les oxydants classiques tels que ${\rm CrO_3}$, ${\rm HNO_3}$, ${\rm IO_3}^-$. Nous n'avons jamais détecté une insertion.

1. INSERTION DE L'ANHYDRIDE P203F4

En l'absence de tout oxydant chimique, le composé obtenu par la mise en contact d'anhydride $P_2O_3F_4$ sur du graphite de Madagascar, pendant trois mois à température ambiante, présente un diffractogramme comprenant quelques raies du graphite et certaines réflexions montrant une insertion en stade supérieur à 4. Cet essai positif nous a amené à utiliser un oxydant pour atteindre le premier stade.

Parmi les oxydants usuels, nous avons retenu celui qui est le plus soluble dans cet anhydride. Nous avons alors opéré de la manière suivante :

Du graphite de Madagascar de granulométrie O - 0,35 mm, préalablement dégazé sous vide à 480°C pendant 24 heures, est mis en contact avec de l'anhydride difluorophosphorique en présence de ${\rm CrO}_3$ comme oxydant. Après 70 heures environ, les paillettes de graphite bleuissent. L'excès d'anhydride est éliminé ensuite par filtration, à l'abri de l'air, ce qui entraîne la majeure partie des dérivés chromés. L'anhydride ${\rm P_2O_3F_4}$ étant très volatil, il est aisé d'éliminer par évaporation sous vide l'excès de ce composé encore chimisorbé à la surface des cristaux. Après un temps de contact d'une centaine d'heures environ, le diffractogramme RX témoigne d'un produit bien cristallisé de premier stade(fig. 6). Il présente une série de raies indexables en 001 (tableau 7).

Le composé $G-P_2O_3F_4$ de premier stade a une période d'indentité I_c de 8,27 Å, ce qui donne pour épaisseur de la couche insérée la valeur e = 4,92 Å. Cette valeur est très proche de celle calculée pour l'ion tétra-édrique PO_2F_2 placé entre deux plans de graphite (fig.7) en utilisant les

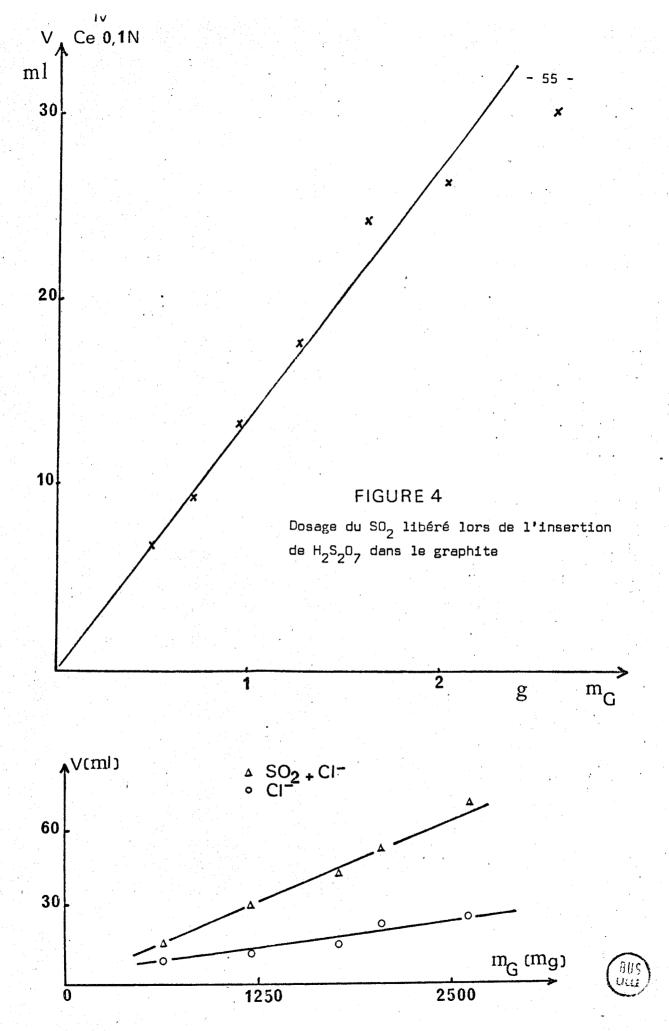
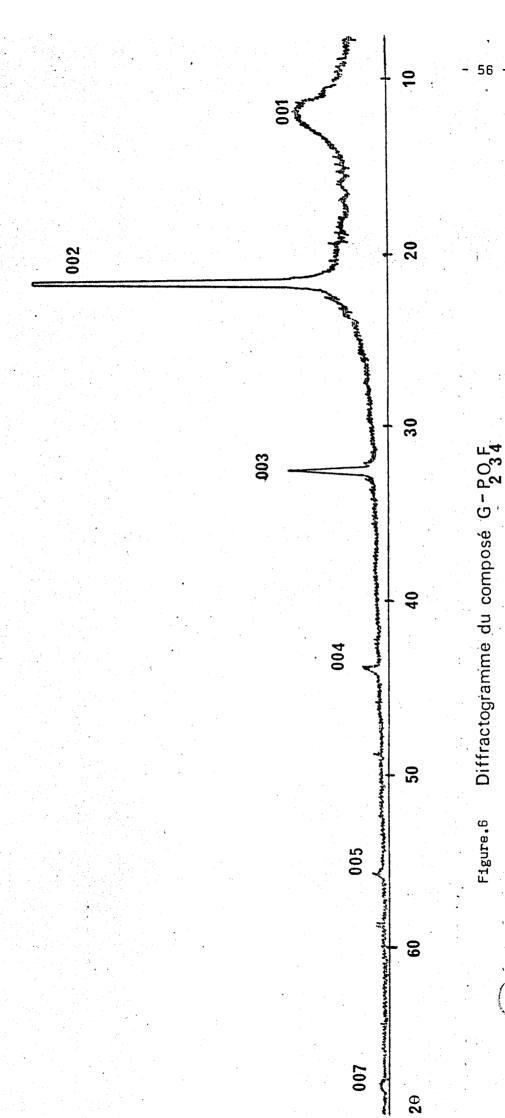


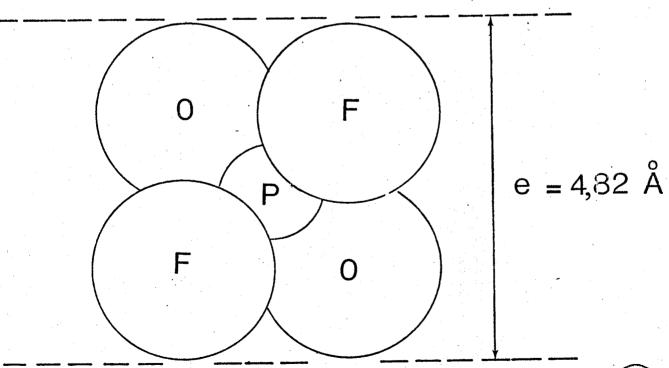
FIGURE 5 Dosage de SO_2 et HCl produits par la réaction d'insertion G + $\mathrm{HSO}_3\mathrm{Cl}$ en présence d'oxydant



d _{exp}	Int.	001	l _c = 8,27 Å d _{cal} (Å)
8,26		0 0 1	8,27
4,13	FF	0 0 2	4,135
2,76	F	0 0 3	2,757
2,07	m	0 0 4	2,068
1,654	f	0 0 5	1,654
1,377	ff	006	1,378

Tableau 7 Diffractogramme du composé graphite PO3F obtenu en présence d'oxydant

Figure. 7 Disposition possible de l'ion $P0_2F_2^-$ dans le composé d'insertion graphite – anhydride $P_20_3F_4$



rayons ioniques :

$$r_pV = 0.3 \text{ Å}, \quad r_{0.2} = 1.40 \text{ Å} \text{ et } r_{F^*} = 1.33 \text{ Å}.$$

Afin de déterminer la formule du composé $G\text{-P}_2\Omega_3F_4$, nous avons procédé à l'analyse chimique de ce matériau. Celle-ci a porté sur des échantillons de l'ordre d'un gramme de produit inséré. Le tableau suivant donne les résultats d'un des dosages effectués sur des échantillons fraîchement préparés.

Element X	m.moles/g de composé inséré	X P
C P ^V	27,65 9,51	2 , 92 1
F ⁻	19,08	2,01
H ⁺	17,56	1,85
Cr	0,076	0,008

Ce composé aurait pour formule $C_6P_2O_3F_4$, le rapport $\frac{C}{P}$ est de l'ordre de 3, ce qui indique une grande richesse du composé en anhydride. Néanmoins la composition évolue avec le temps. En effet, au bout de deux mois, l'analyse d'un échantillon montre qu'elle évolue vers la formule $C_8P_2O_3F_4$. Dans nos analyses, nous n'avons mis en évidence que des traces de dérivés chromés (de quantité inférieure à 3 % de la quantité de CrO_3 utilisé au départ).

2. ROLE DE L'OXYDANT

Le rôle de ${\rm Cr0}_3$ comme oxydant pourrait s'expliquer par la réaction suivante (23) :

$$2 \text{ Cr} 0_3 + 3 \text{ P}_2 0_3 \text{F}_4 \rightarrow 2 \text{ Cr } (\text{PO}_2 \text{F}_2)_3 + \frac{3}{2} \text{ O}_2$$

L'oxygène produit serait alors responsable de l'insertion par oxydation du graphite. En effet, si l'on considère l'insertion des acides comme ${\rm H_2S_2O_7}$, nous remarquons que la réduction de ${\rm SO_3}$ en ${\rm SO_2}$, libérant donc de l'oxygène, rend possible l'intercalation et que cette réduction est proportionnelle à la masse de graphite. Dans le cas des melanges ${\rm HSO_3Cl}$ - graphite, il apparaît également un dégagement de HCl et de ${\rm SO_2}$ proportionnel à la masse de graphite à insérer (8) ce qui montre également l'importance de la réaction,

$$so_3 \rightarrow so_2 + \frac{1}{2} o_2$$
 XII

dans le mécanisme d'insertion.

Dans le mélange ${\rm HSO_3F-Graphite}$, il semble que l'anhydride ${\rm SO_3}$ formé par des réactions secondaires (24) soit également responsable de l'insertion. En effet, on obtient des insertions de premier stade pour l'acide fulorosulfurique en présence des oxydants ${\rm CrO_3}$ et ${\rm HNO_3}$, or les réactions chimiques successives se produisant au sein de ces mélanges conduisant aux bilans.:

Or en présence soit de ${\rm NO_2SO_3F}$, soit de ${\rm CrO_2F_2}$, nous n'avons pas noté d'insertion de ${\rm HSO_3F}$ dans le graphite. Ceci nous amène à considérer que là également la réaction XII est responsable de l'insertion.

Nous rappelons, pour mémoire, que l'insertion de l'acide nitrique (25) est dûe en fait à la réaction d'oxydoréduction

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2} O_2$$
 XV

Il se pourrait donc que ce soit cet oxygène, ainsi libéré, qui permettrait l'insertion, grâce, sans doute, à la formation de ponts époxy sur les bords des feuillets graphitiques.

Ces ponts, par migration vers l'intérieur des cristallites, permettraient l'insertion suivant la théorie du feuillet plissé.

Il serait intéressant dans l'avenir de vérifier cette hypothèse par l'étude, en spectrométrie Raman, de l'interface graphite-liquide afin de détecter et, la présence d'oxygène, et la formation de composés oxygène-graphite.

IV. SYNTHESE ET PURIFICATION DES PRODUITS UTILISES - METHODES D'ANALYSE

1. PRODUITS

a) <u>Le graphite</u>

Nous avons utilisé plusieurs variétés de graphite :

- graphite naturel de Ceylan de granulométrie comprise entre 40 et 80 u.
- graphite de Madagascar de granulométrie 0-20 μ et 0-0,35 mm fourni par "Le Carbone Lorraine".
- graphite pyrolytique :
- des fragments de PGCCL de quelques mm sont fournis par "Le Carbone Lorraine", c'est un pyrographite déposé à haute température et racuit sous prassion.
- du HOPG (Hyghly Oriented Pyrolytic Graphite)
 fourni par "l'Union Carbide" USA

Le graphite utilisé est préalablement dégazé sous vide à 400°C pendant 24 heures.

b) Les réactifs

- L'acide fluorosulfyrique ${\rm HSO_3F}$ est préparé selon la réaction de Schram et Meyer (26)

2 HF,KF + 4 $\rm H_2SO_4$, $\rm SO_3$ 4 $\rm HSO_3F$ + $\rm K_2SO_4$ XVI Une triple distillation permet d'obtenir de l'acide fluorosulfurique pur à plus de 99 %.

- L'acide sulfurique est un produit commercial Prolabo titrant 95-98 % en $\rm H_2SO_4$.
- L'anhydride sulfurique est préparé par déshydratation d'oléum à 65 % en SO_3 .
- L'acide disulfurique $\rm H_2S_2O_7$ est préparé par recristallisation du mélange d'acide sulfurique et c'oléum dans le rapport $\rm H_2SO_4/SO_3$ proche de 1. L'acide $\rm H_2S_2O_7$ ford à 36°C.
- L'acide chlorosulfurique est ur produit commercial Carlo Erba reconnu au laboratoire de pureté supérieure aux autres marques.

- L'oxyde difluorure de phosphoryle $P_2O_3F_4$ est obtenu par déshydratation selon la méthode de Robinson (27) de l'acide difluorophosphorique HPO_2F_2 Alfa Product purifié préalablement par la méthode de Pebler et collaborateurs (28).

3. METHODES D'ANALYSE

a) Analyse radiocristallographique

Les composés, préparés avec du graphite en poudre, sont introduits dans des tubes en verre de Lindeman en boîte sèche. Leur diffractogramme est réalisé suivant la méthode de Debye – Scherrer, sur une chambre de 360 mm de circonférence, placée sur un générateur Philips PW 1010 équipé d'une anticathode de cuivre, dont la radiation K_{α} de longueur d'onde 1,5405 Å est sélectionnée au moyen d'un filtre en Nickel. Nous avons en outre, utilisé un goniomètre Philips PW 1050/25 pour affiner nos mesures.

b) Analyse chimique

Des échantillons de 1 à 2 grammes sont hydrolysés à froid de plusieurs heures à plusieurs jours. La solution obtenue est analysée pour mettre en évidence l'acidité, les ions F, FSO_3 , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} et Cl selon le cas. Le résidu carboné est récupéré, lavé, et séché de manière à déterminer sa masse.

Nous dosons, après hydrolyse, les différents éléments de la manière suivante :

- Les ions sulfates par précipitation de BaSO₄, ils correspondent à la quantité de soufre total.
- Les ions fluor, après distillation, par complexation du sel de Lanthane suivie à l'aide d'une électrode spécifique. Ils correspondent au fluor sous forme d'ion fluorure.
- L'ion FSO3 par précipitation de son sel de Nitron(29).
- L'acidité est mesurée par la méthode pH-métrique classique.
- Les chlorures par précipitation du sel d'argent suivie à l'aide d'une électrode d'argent.
- Les ions phosphates par précipitation sous forme de ${\rm ^{Mg}_{2}P_{2}O_{7}}$ après calcination.
- Pour le carbone, après détermination de sa masse, nous vérifions à chaque fois par RX qu'il est sous la forme graphitique pur.

BIBLIOGRAPHIE

- M.J. BOTTOMLEY, G.S. PARRY, A.R. UBBELOHDE and D.A. YOUNG.
 J. Chem. Soc. 5, (1963), 5674.
- 2. E. BUSCARLET
 Thèse Grenoble (1976)
- 3. A. METROT, P. WILLMAN and A. HEROLD

 Proceedings of the 5th London International Carbon and Graphite Conference (1978), 685.
- 4. Ph. TOUZAIN, E. BUSCARLET and L. BONNETAIN Carbon 16, (1978), 403,
- A.R. UBBELOHDE
 Carbon 10, (1972), 201.
- 6. H. FUZELLIER
 Thèse Nancy, (1974)
- 7. J. MELIN, G. FURDAIN, H. FUZELLIER, R. VASSE and A. HEROLD Mater. Sci. Eng., 31, (1977), 61.
- 8. A. YADDADEN, B. ISKANDER, and P. VAST.

 Annales de Chimie Sciences des Matériaux Paris. (Publication en cours).
- SCHAFHAUTL
 J. Prakt. Chem. 21, (1841), 155
- 10. BRODIE

 Ann. Chem. Phys. 45, (1855), 351.
- 11. U. HOFMANN and A. FRENZEL
 - Ber. 63 B. (1930), 1248
 - Z. Elektrochem. 37, (1931), 613
 - Kolloid Z. 58, (1932), 8.
- H. THIELE
 Z. Anorg. Allgem. Chem. 206, (1932), 407.
- W. RUDORFF and U. HOFMANN
 Z. Anorg. Allgem. Chem. 238, (1938), 1.

- H. THIELE
 Z. Elektrochem. 40, (1933), 26.
- 15. G. HENNIG
 J. Chem. Phys. 19, (1951), 922
- 16. L.C.F. BLACKMAN, J.F. MATHEWS and A.R. UBBELOHDE Proc. Roy. Soc. A 258, (1960), 329.
- 17. Les Carbones par le Groupe Français d'Etude des Carbones Tome II Edition Masson et Cie Paris, (1965), 539.
- 18. P.LEGRAND
 Thèse Lille (1971)
- 19. GMELIN
 Tome 9. Edité par Verlag Chemie, GMBH., Weinheim Bergstrasse. (1960).
- L.F. GILBERT, H. BUCKLEY and I. MASSON
 J. Chem. Soc. 121, (1922), 1934.
- 21. A. YADDADEN
 D.E.A. Lille, (1979).
- 22. W. RUDDORF
 Zeit. Physik. Chem. 45, (1940), 42
- S.D. BROWN, L.M. EMME and G.L. GARD.
 J. Inorg. Nucl. Chem. 37, (1975), 2557.
- 24. A. YADDADEN, B. ISKANDER and P. VAST.

 Communication R.C.P. composés lamellaires, La Bresse Sept. 1979.
- 25. S. LOUGHIN, R. GRAYESKI and J.E. FISCHER J. Chem. Phys. 69 (8), (1978), 3740.
- 26. G. SCHRAM and J. MEYER
 Z. Anorg. Allg. Chem. 206, (1972), 25.
- 27. E.A. ROBINSON
 Canad. J. Chem. 40, (1962), 1725.
- 28. J. PEBLER and K. DEHNIKE.Z. Naturforsh 26 b, (1971), 747.
- 29. R. BELCHER and A.J. NUTTEN.

 Quantitative inorganic analysis, London Butterworth scientific publications, (1960), 138.

CHAPITRE 3

Dans ce chapitre nous présentons nos principaux résultats concernant l'utilisation de la spectrométrie Raman pour l'étude des composés d'insertion graphitique de type accepteur . Deux composés ont été plus particulièrement étudiés : Graphite – H_2SO_4 et Graphite HSO_3F . L'étude de ce dernier montre une bonne corrélation entre propriétés et structure, par contre, les résultats concernant l'acide sulfurique inséré ne permettent pas d'éclaircir pour l'instant l'ensemble des problèmes. Nous avons mesuré, en outre, la valeur de la fréquence du mode de vibration F_{2g_2} du graphite pour plusieurs composés accepteurs, pour les quels peu de données expérimentales ont été publiées à ce jour.

I. INTRODUCTION

Ainsi que nous l'avons montré dans le premier chapitre, la spectrométrie Raman, grâce à l'emploi du laser comme excitateur, a pu être utilisée pour l'étude des corps très absorbants tels que les composés graphitiques. Depuis une dizaine d'années, le nombre de travaux sur les matériaux ne fait qu'augmenter mais l'essentiel des résultats ne porte que sur les vibrations du réseau graphitique en présence ou en absence de corps insérés.

Les composés donneurs, qui ont l'intérêt <u>des présenter une couleur</u> claire, donc d'être peu absorbants du moins pour les premiers stades, ont fait l'objet de la majeure partie de ces études. Les composés accepteurs sont beaucoup moins étudiés et là également les résultats ne concernent essentiellement que le réseau carboné. Exception faite des composés Graphite - Br₂, ICl ou IBr (2)(3), actuellement seul FeCl₃ (1) a fait l'objet d'une étude complète très récente, graphite et molécule insérée. Il faut remarquer que pour les premiers corps un phénomène de résonnance amplifie l'intensité de leurs vibrations. Il en serait de même pour FeCl₃ insérê (4).

Nous avons abordé l'étude des composés accepteurs en espèrant obtenir non seulement les vibrations du réseau carboné mais aussi les principales bandes des molécules insérées afin d'apporter des éléments sur leurs intéractions avec les plans graphitiques.

Nous avons donc été amené à n'étudier que les composés riches de premier stade afin d'avoir le maximum de chances pour enregistrer.le spectre des molécules insérées. Dans un souci de préciser la technologie de la spectrométrie Raman appliquée aux matériaux graphitiques, les dérivés $G - H_2SO_4 \ \, \text{et} \ \, G - HSO_3F \ \, \text{ont fait l'essentiel de notre travail, bien que nous ayons étudié de nombreux composés.}$

II. PROBLEMES SPECIFIQUES AUX MATERIAUX GRAPHITIQUES

Nous avons utilisé deux types d'appareillage, d'une part un spectromètre que l'on peut qualifier actuellement de type classique à monochromateur triple (6) et d'autre part une microsonde Raman (7). Les sources excitatrices que nous avons utilisé sont des lasers de marque Spectraphysic soit à argon ionisé émettant les radiations à 514,5 nm, 488 nm et 457,9 nm soit à Krypton ionisé émettant la radiation à 647,1 nm. L'emploi d'un filtre interférentiel spécifique à chacune des radiations émises a permis d'éliminer les diffusions parasites du plasma.

Les échantillons graphitiques d'insertion ont été préparés de diverses manières de façon à avoir soit un produit totalement exempt de composé sur la surface des cristallites, soit au contraire encore imbibé par le liquide à inserer et à la limite, en suspension dans ce liquide.

Ces échantillons, le plus souvent hygroscopiques, sont soit introduits dans des tubes de verre cylindriques ou parallélépipédiques de composition différente et de diamètre variable, soit protégés par une lamelle de microscope collée sur une boîte métallique étanche. Nous avons utilisé différents graphites : Graphite de Madagascar (0 - 0,35 mm) et Graphite de Ceylan (40 - 80 μ) en poudre et des monocristaux HOPG (Union Carbide) et PGCCL(Carbone Lorraine) de quelques millimètres.

Les principales difficultés qui apparaissent dans la réalisation pratique des spectres sont les suivantes :

Les échantillons doivent être d'une propreté absolue afin d'éviter toute trace de fluorescence qui empêcherait de détecter le signal Raman très faible au milieu du bruit ainsi induit. Nombreux ont été les échantillons fournis par d'autres laboratoires que nous n'avons pu étudier pour cette raison. L'utilisation du spectromètre à monochromateur triple nécessite, comptetenu de la faiblesse du signal, l'ouverture au maximum des fentes d'entrée (de l'ordre de 1000 μ) ce qui diminue fortement la résolution. Par suite de la non focalisation du faisceau laser, nous travaillons en effet par réflexion sur monocristal ou sur poudre, nous avons à la fois une très grande diffusion de la lumière, alors qu'une faible partie seulement est recueillie pour être analysée, et la fluorescence des enveloppes en verre.

Ceci, non seulement, diminue l'intensité des raies Raman, mais encore dans certains cas, provoque la superposition du spectre attendu avec celui du verre. Il est alors nécessaire d'enregistrer le spectre de cette enveloppe seule afin d'éliminer ensuite les bandes dues au verre du spectre étudié. Par mesure de précautions nous avons, dans ce cas, utilisé un lot de verre de natures chimiques et d'épaisseurs différentes lorsque le doute subsistait pour certaines raies.

Avec ce spectromètre, les meilleurs spectres obtenus ont été ceux d'échantillons préparés à partir de graphite de Madagascar. La difficulté d'orienter sur la platine de l'appareil, les fragments de HOPG ou de PGCCL insérés nous a empêché d'obtenir des spectres de qualité satisfaisante avec des monocristaux.

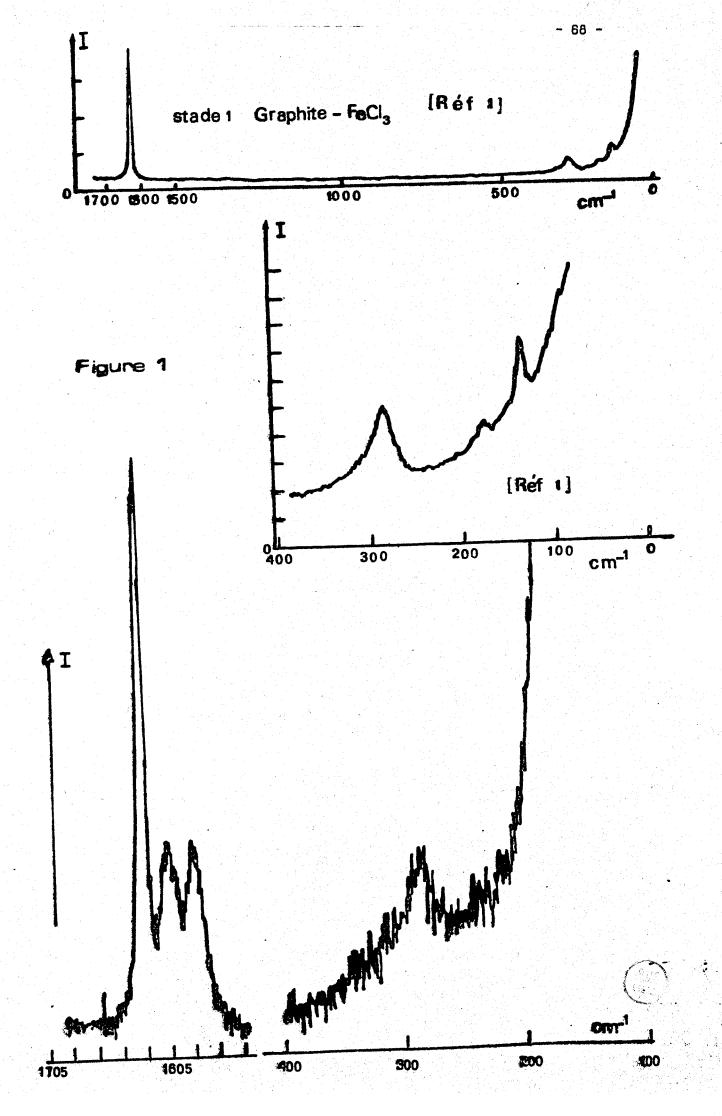
Lorsque nous <u>utilisons</u> la microsonde, nous remarquons que les monocristaux de graphite insérés se désinsèrent parfois sous l'impact du faisceau laser. Cette décomposition, dans le cas de l'acide fluorosulfurique inséré peut être telle que l'on observe une attaque du verre, alors que l'acide MSO₃F ne l'attaque pas, ce qui sous entend une décomposition de HSO₃F en HF. Ce phénomène n'apparaît pas lorsque nous utilisons du graphite de Madagascar en poudre inséré sec, préparé suivant la méthodologie décrite au chapitre II et des monocristaux de HOPG insérés et maintenus dans des tubes scellés.

Il se pourrait que le traitement par SO_2 liquide élimine en partie l'acide fluorosulfurique inséré sur les bords des cristallites ce qui, par rapprochement des plans graphitiques à 3,35 Å, enfermerait de façon plus étanche l'acide. Nous avons, en effet, remarqué que les composés Graphite - $\mathrm{HSO}_3\mathrm{F}$ les plus stables à l'air libre étaient ceux qui résistaient également le mieux au faisceau laser.

Cette décomposition plus ou moins partielle des échantillons sous l'impact localisé du faisceau laser peut être mise en évidence par les expériences suivantes :

Dans le but de vérifier la qualité de notre expérimentation, nous avons, en effet, enregistré le spectre de FeCl₃ inséré dans le graphite. L'échantillon de premier stade (x), considéré comme très stable à l'air a été étudié à la microsonde avec une source excitatrice à 514,5 nm. La figure 1 montre notre enregistrement comparé à celui de Solin (1). Si l'on compare les bandes dues à la vibration du réseau carboné, nous remarquons

(x) Cet échantillon nous a été aimablement fourni par Monsieur TOUZAIN du Laboratoire d'Adsorption et Réactions de gaz sur solide. Université de Granable.



une raie intense à 1626 cm⁻¹ correspondant au premier stade (1) et deux bandes d'intensité plus faible à 1605 et 1585 cm⁻¹ qui, selon Solin (1) et Dresselhaus (5), seraient caractéristiques du troisième stade. L'analyse radiocristallographique faite au préalable montre l'absence de troisième stade, ce résultat ne s'explique que par une désinsertion partielle de FeCl₃, étudié à l'air sans précaution particulière.

Par ailleurs, nous avons remarqué que des fragments de HOPG, insérés par de l'acide fluorosulfurique et traités à l'anhydride sulfureux selon la méthodologie décrite au second chapitre, sont recouverts d'une mince pellicule jaunâtre (xx). Sous l'impact du faisceau laser, cette pellicule est immédiatement volatilisée même pour des échantillons étudiés en tubes scellés. Par contre, dans ce cas nous n'avons pas remarqué l'apparition de raies caractéristiques de stade supérieur.

Ceci montre la grande prudence que nous devons avoir pour la présentation des spectres Raman qui peuvent dépendre de la méthodologie de préparation des échantillons comme nous le verrons plus loin avec le cas de $\rm H_2SO_4$.

De manière générale, l'obtention des raies caractéristiques de la vibration du réseau graphitique est relativement aisée surtout lorsque nous utilisons la microsonde. En effet, avec cette dernière, il nous est possible d'exciter le graphite suivant l'axe à ce qui n'est pas le cas avec le spectomètre à monochromateur triple qui intègre la lumière diffusée par un grand nombre de cristallites. Par contre, il est très difficile d'obtenir le spectre du composé inséré. Son obtention est tributaire d'un facteur chance. En effet, il faut examiner de nombreux échantillons en excitant des points différents pour obtenir un spectre utilisable. La plupart du temps il ne nous est possible d'enregistrer qu'une petite partie du spectre, le composé graphitique s'altérant au cours de la mesure. Ceci empêche, hélas, toute reproductibilité dans l'enregistrement des spectres d'un point donné pour un échantillon donné.

(xx) L'analyse de cette pellicule est actuellement en cours. Dept of Electrical Engineering and Science. University of Pennsylvania Philadelphia. Monsieur le Professeur J.E. FISCHER. Le choix de l'excitatrice semble important : suivant la longueur d'onde, la lumière est plus ou moins absorbée et seul, semble-t-il, un phénomène de résonance ou de prérésonance permet d'obtenir des spectres utilisables, nous le verrons dans un exemple traité plus loin.

III. ETUDE DU COMPOSE C10HSO3F de 1er STADE.

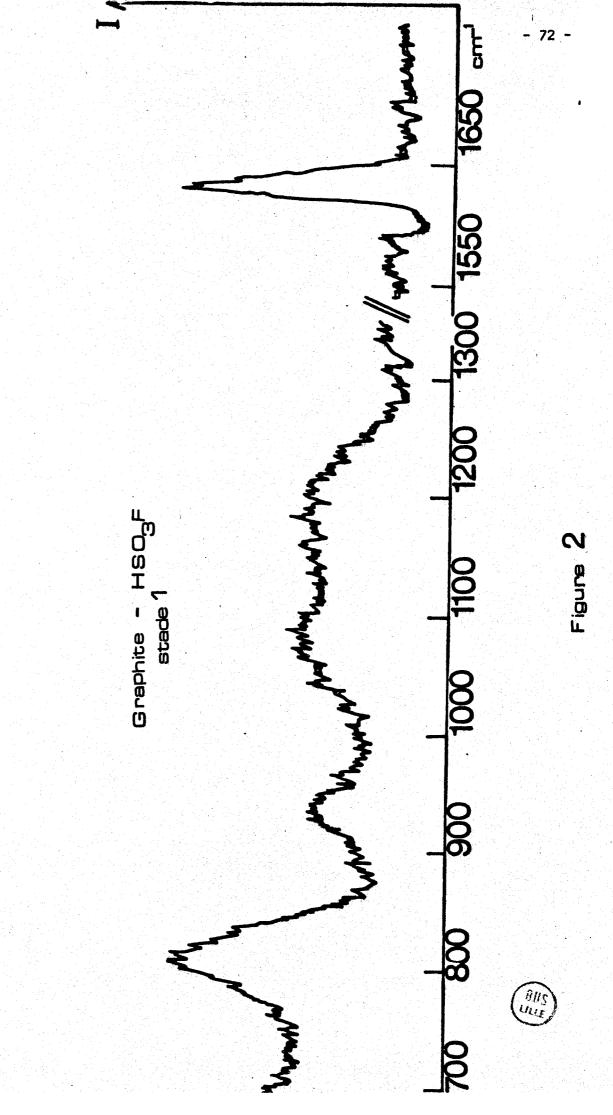
Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le monochromateur triple pour du graphite de Madagascar inséré. Les sources excitatrices utilisées ont pour longueur d'onde 457,9 nm, 488 nm ou 514,5 nm.

La figure 2 montre l'un des meilleurs spectres obtenu. Comme les échantillons <u>sont</u>; protégés par des enveloppes en verre, les spectres comportent souvent des raies dûes au verre, or les <u>anions tétraédriques</u> $510_4^{4-} \text{ et } FSO_3^{-} \text{ ont des masses et des structures très voisines ce qui augmente les risques de superposition. Nous avans palié à ce problème en utilisant des tubes en verre borosilicaté "Pyrex" d'épaisseur et de diamètre variés, des aiguilles en verre de Lyndemann pour diffraction RX et en enregistrant le spectre du verre ainsi que cèlui du composé dans une enveloppe du même verre. Néanmoins, il ne nous a pas été possible d'obtenir, pour des valeurs inférieures à 600 cm⁻¹, un spectre pour lequel toute ambiguité serait éliminée. Ceci a empêché toute exploitation de ces spectres pour des fréquences inférieures à 600 cm⁻¹.$

Le tableau 1 donne les valeurs des fréquences des larges bandes enregistrées comparées à celles des fluorosulfates et de l'acide fluorosulfurique libre, ce qui permet de les indexer aisément.

Nous remarquons que la bande située à 920 - 960 cm⁻¹ attribuable sans ambiguité à la vibration symétrique v(S-OH) a une intensité relative élevée comparativement aux autres bandes, ce qui n'est pas observé pour l'acide libre: (8). Ce résultat indique que la majeure partie de l'acide inséré se trouve sous la forme HSO₃F. Nous avons vérifié par dosage ce résultats (chapitre II): en moyenne 10 % de l'acide salifie le graphite. Bien entendu l'acide inséré en tant que tel n'intervient pas dans ce dosage, ce qui nous autorise à dire que le spectre Raman obtenu est essentiellement celui de HSO₃F.

Les bandes situées à 790 - 820 cm⁻¹ et à 1050 - 1075 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'élongation symétriques des vibrations v(S-F) et $v(S-O \ libre)$, alors que dans l'acide non inséré elles se trouvent à 850 et 1178 cm⁻¹. Il est possible de relier ces glissements en fréquence à la variation de géométrie du tétraédre FSO_3 . En effet, sous l'influence du

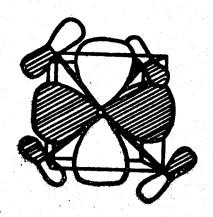


pouvoir polarisant d'autres ions en présence(9)(10) l'édifice FSO_3 subit une contraction si les ions antagonistes sont de faible rayon ionique ou s'ils sont durs suivant la théorie de la "hard and soft acid base" (HSAB) de Pearson (11); des ions mous et de grande taille ontilieffet inverse. Il est aisé d'expliquer ces variations de dimension à l'aide de la théorie de Cruickshank (12) qui donne aux quatre liaisons soufre-ligand un taux de multiplicité variable par rétrodonation suivant les liaisons $(p \to d)\pi$. (Fig. 3). Tout glissement d'une bande de vibration d'élongation symétrique vers les basses fréquences correspond à un allongement de la liaison par dimunition de la rétrodonation.

Le graphite partiellement ionisé en C_n^+ se comporte alors comme un macrocation mou suivant la nomenclature de la HSAB. De ce fàit, l'édifice HSO_3F voit son taux global de rétrodonation diminuer et ceci au profit des liaisons soufre-ligand les plus molles, ici les liaisons S-O (9)(10)(13). C'est bien ce que nous observons : la valeur de la fréquence d'élongation symétrique de la liaison S-O diminue de plus de 100 cm⁻¹, celle correspondant à la liaison S-F d'une cinquantaine, la valeur de la fréquence de vibration S-OH restant pratiquement inchangée. Les orbitales t_2 des quatre ligands O, F et OH non utilisés dans les liaisons σ avec le soufre se couplent donc de manière différente avec les orbitales π délocalisées des plans graphitiques, ce couplage se faisant préférentiellement avec les ligands oxygène libres.

Un modèle peut donc être proposé pour décrire la structure de l'acide fluorosulfurique inséré. Le tétraédre ${\rm HSO}_3{\rm F}$ de dimension plus grandel qu'à l'état non inséré serait disposé de manière que chacun des deux oxygènes non liés soit en contact avec un plan carboné différent (Fig. 4), les ligands fluor et groupement oxydrile contribuent très peu aux "liaisons" ${\rm HSO}_3{\rm F}$ - graphite.

Il nous a semblé intéressant de rapprocher ces résultats de ceux de Dresselhaus et al (2). En effet pour des molécules telles que Br_2 , ICl et IBr ils notent un abaissement de la valeur de la fréquence d'élongation, ce qui revient d'ailleurs à un allongement de la liaison entre les deux atomes. Ces auteurs relient ce glissement à celui de la vibration symétrique C-C des plans graphitiques d'espèces $\mathrm{E}_{\mathrm{2g}_2}$ du graphite inséré et non. Ils



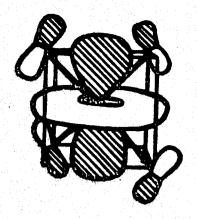


Figure 3

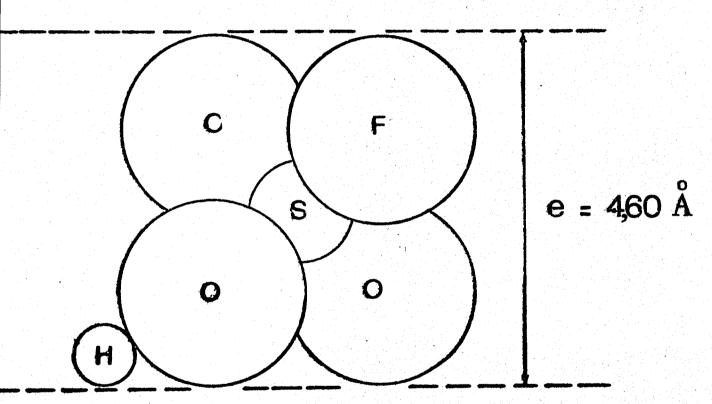


Fig. 4 Disposition possible de la molécule HSD Fadans le composé d'insertion graphite — 3 ecide fluorosulfurique.

proposent ainsi à priori une valeur pour la fréquence d'élongation symétrique de la molécule ${\sf AsF}_5$ insérée.

Contrairement à AsF_5 , la molécule $\mathrm{HSO}_3\mathrm{F}$ possède des ligands différents autour de l'atome central et il est impossible d'appliquer directement la formule empirique de Dresselhaus et al. (2).

$$|v^{2}(X_{2} \text{ libre}) - v^{2}(X_{2} \text{ inséré})| = |v^{2}(E^{*}_{2g_{2}}) - v^{2}(E^{*}_{2g_{2}})|$$

reliant la différence du carré entre les fréquences de vibration symétrique des molécules diatomiques à la différence des carrés de la fréquence E_{2g_2} du carbone non inséré et du carbone inséré.

C'est pourquoi nous avons repris les résultats d'un travail précédent (9) où 11 apparaît que la variation de la géométrie de l'ion fluorosulfate en présence de divers cations peut être suivie par le produit des valeurs des fréquences symétriques v(S-0), v(S-F) et $\delta(0-S-0)$, l'acide fluorosulfurique se comportant comme un fluorosulfate de proton. Plus ce produit est élevé plus l'édifice FSO_3^- est contracté par utilisation maximale des liaisons (p \rightarrow d) π . Si nous comparons les produits de ces trois fréquences (Tableau 2) un fort abaissement de la valeur pour l'acide inséré par rapport à celui de l'acide libre est constaté ; la fréquence $\delta(0-S-0)$ non mesurable a été supposée égale à 565 cm^{-1} et elle est en effet pratiquement constante pour tous les fluorosulfates. Comme la variation du produit de fréquence est relié au rayon ionique du cation en présence par la loi (8)

$$P = (-842r_{ic} + 5677) \times 10^5$$

nous voyons que le groupement FSO_3 de l'acide fluorosulfurique inséré dans le graphite a pratiquement la même géométrie qu'un ion FSO_3 qui serait en présence d'un cation de rayon ionique proche de 1 Å (c'est-à-dire NaSO₃F).

A partir de la formule de Dresselhaus et al. (2) nous pouvons faire les calculs des variations des fréquences pour des édifices moléculaires ne contenant que des liaisons S-O ou S-F. Nous trouvons alors que v(S-O) = 1122 cm⁻¹ et v(S-F) = 737 cm⁻¹ ce qui, en supposant $\delta(O-S-O)$ = 560 cm⁻¹, nous donne un produit de fréquences très proche de celui obtenu à partir des valeurs mesurées.

TABLEAU 1

Fréquence (cm ⁻¹)				Attribution
Graphite ^a	FSO ₃ - Na ^{+b}	^C 10 ^{HSO} 3 ^F	HSO ₃ F liquide ^C	
1582		1643		ν(C-C)E _{2g2}
		1270-1150	1445-1230	ν _{as} (S-0)
	1095	1075-1050	1178	ν _s (S-0)
		960-5 920	960	v(S-OH)
	785	820- 790	850	ν _s (S-F)
	565		558	δ(O-S-O)

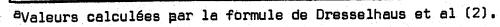
^a Selon réf. 2

b Selon réf. 9

c Selon réf. 8

TABLEAU 2

Vibration	Fréquence (cm ⁻¹)		
	HSO ₃ F liquide	HSO ₃ F inséré	
	Nos mesures	Calculé ^a	Mesuré
ν(S-0)	1196	1122	≥ 1060
ν(S-F)	845	737	≃ 805
v(S-OH)	960	860	≃ 940
6(0-S-0)	565		
ν(S-0)χν(S-F) x δ (D-S-0)	570 × 10 ⁶ cm ⁻³	467 x 10 ⁶ cm ⁻³	482 x 10 ⁶ cm ⁻³





Il semble donc que la formule empirique de Dresselhaus et al. (2) puisse rendre compte de l'influence globale du graphite sur l'édifice HSO₃F, cette influence devant être modulée suivant la nature des quatre ligands.

A partir de ces hypothèses structurales, il nous a semblé intéressant de comparer les propriétés de l'acide inséré vis-à-vis de l'acide libre en phase liquide ou vapeur.

L'acide fluorosulfurique est un acide très fort, dans l'échelle d'acidité : il est juste après l'acide disulfurique (14). L'addition de ${\rm SbF}_5$ augmente encore cette acidité (acide magique). Une autre propriété de ${\rm HSO}_3{\rm F}$ est de donner des réactions de fluoration (15) à la fois en synthèse oragnique et inorganique. Cette dernière réaction est d'autant plus aisée que le cation associé, ici l'hydrogène acide, est petit par augmentation des couplages (p \rightarrow d) π entre les atomes de fluor et de soufre ce qui implique un mécanisme ${\rm SN}_2$ (9).

Dans une communication récente (16), Hérold et son équipe partant de nos conclusions structurales ont déduit une exacerbation du pouvoir fluorant de l'acide lorsqu'il est inséré dans le graphite. Cependant il nous semble que, au contraire, l'augmentation de l'ionicité de l'acide suivant :

$$HSO_3F \rightarrow H^+ + SO_3F^-$$

devait être accrue puisque à partir de la variation du produit des fréquences symétriques, il apparaît que le groupement FSO_3 a une structure plus proche de l'ion FSO_3 que de la molécule FSO_3 H.

Pour tenter de trancher entre ces deux hypothèses, des études ont été entreprises dans des laboratoires de synthèse organique.

L'essai de mise en évidence du pouvoir fluorant a nécessité à faire réagir $C_{10}HSO_3F$ comme réactant sur l'oxyde de styrène (x), les résultats ont été négatifs : les produits obtenus montrent une dimérisation, réaction en accord avec un catalyseur protonique.

(x) Essais réalisés au laboratoire de synthèse asymétrique - Université de Paris Sud. Monsieur le Professeur H. KAGAN. Pour mettre en évidence le pouvoir donneur de protons, on a utilisé comme catalyseur le matériau $C_{10}HSO_3F$ pour des synthèses d'ester d'énols soit par voie directe, soit par voie indirecte transestérification(x).

La première méthode utilise la réaction :

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 - C & C_{10}HSO_3F \\
 & CH_3 - C & C_{10}HSO_3F
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 - C & C_{10}HSO_3F \\
 & CH_3 - C & C_{10}HSO_3F
\end{array}$$

Le rendement donné par la littérature est de 68 %. A l'aide de l'acide fluorosulfurique inséré, on obtient 84 % dont 92 % de conversion. Pour les réactions de transestérification suivant :

le tableau 3 donne les résultats qui nous ont été fournis. Nous voyons donc que l'acide fluorosulfurique inséré dans le graphite se comporte bien comme un acide très fort certainement plus fort qu'à l'état libre. Ces résultats sont donc en accord avec notre hypothèse structurale provenant de l'interprétation des glissements des fréquences caractéristiques de l'acide inséré ou non.

Ces shifts se retrouvent pour les molécules Br_2 , ICl et IBr (2)(3) mais par contre, nous ne les retrouvons pas pour FeCl_3 (1) pour lequel les spectres de la molécule insérée ou non ont des fréquences quasi-identiques. C'est pour cela que nous avons refait le spectre de FeCl_3 inséré en premier stade ainsi que nous l'avons présenté précédemment, mais nous avons retrouvé un résultat identique à celui de Solin (1).

(x) Essais réalisés au laboratoire de Chimie de synthèse organique - Université de Lille I. Monsieur le Professeur D. COUTURIER.

Cétone	R' ou Ar	Rendemer Littérature		taux transf.
=0	CH ₃	91-99 APTS	86	94
=0	CH₃	83-98	86	97
=0	0		61	85
=0	0	31	49	59

Tableau 3. Préparation d'esters d'énols par transestérification.



Le problème concernant la disparité entre FeCl_3 et les autres molécules reste entier car il sous entend une intéraction entre cette molécule et les plans carbonés très faible par rapport à $\mathrm{HSO}_3\mathrm{F}$, Br_2 , IBr et ICl . Pour tenter d'expliquer ce phénomène, nous avons commencé une étude systématique de la variation de la fréquence $\mathrm{E}_{2\mathrm{g}_2}$, active en Raman, du réseau carboné en fonction de la nature de l'espèce insérée.

III. MODE DE VIBRATION DU GRAPHITE ET NATURE DE LA MOLECULE INSEREE.

Dans le premier chapitre, nous avons décrit l'évolution de la fréquence E_{2g_2} en fonction du composé inséré, donneur ou accepteur, et du stade. Dans le graphite bien cristallisé, elle correspond à une raie unique à 1582 cm $^{-1}$. Pour un premier stade de composés accepteurs elle est également unique mais à une valeur nettement plus haute.

Pour le composé $C_{10}HSO_3F$, nous avons trouvé cette raie à 1643 cm $^{-1}$ c'est la valeur la plus élevée connue à ce jour. Le tableau 4 donne les différentes valeurs du mode E_{2g} des composés accepteurs de premier stade comparé à quelques données bibliographiques. Nous voyons une disparité entre la valeur bibliographique et la notre pour H_2SO_4 . Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant. Il est difficile dans un premier examen de trouver une interprétation aisée de ce tableau. C'est d'ailleurs à cette conclusion qu'aboutit Solin (4) dans une mise au point publiée en 1980.

La valeur exceptionnellement élevée du mode $\rm E_{2g_2}$ pour $\rm C_{10}HSO_3F$ a été vérifiée sur une vingtaine d'échantillons différents préparés à partir de graphites également de provenances différentes.

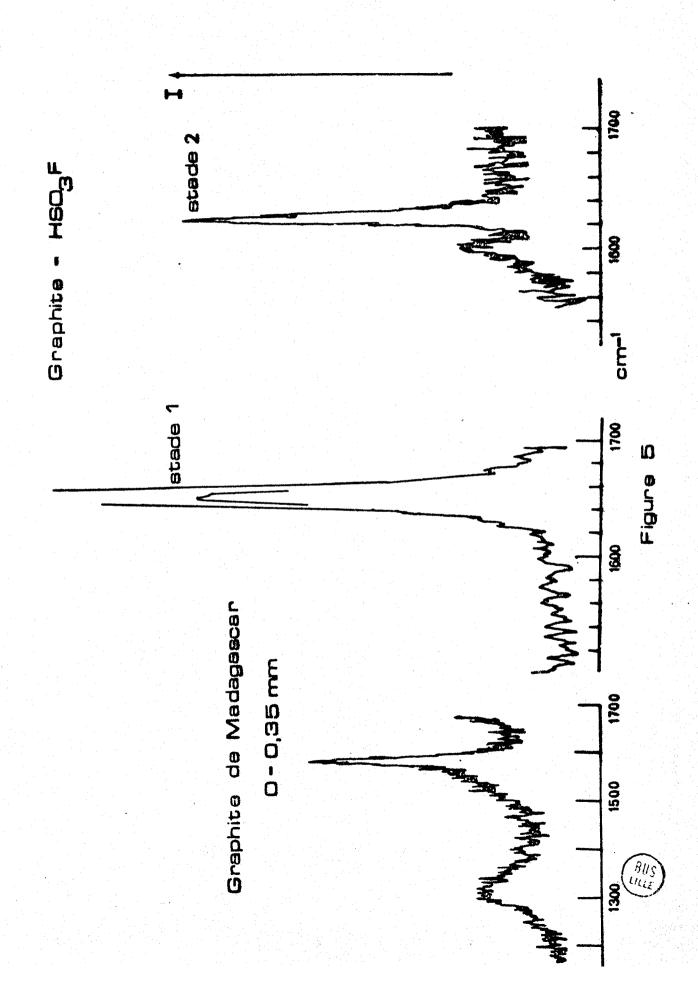
Comme ce mode $\rm E_{2g_2}$ glisse vers des valeurs, plus basses lorsque le stade augmente, nous avons étudié un échantillon de second stade, synthètisé en jouant sur la quantité d'oxydant utilisé pour l'insertion. La figure 5 montre le spectre obtenu. Comme Dresselhaus et coll. (5) ont montré l'existence d'une loi linéaire entre fréquence et stade réciproque nous avons comparé nos résultats aux leurs (fig. 6). Nous voyons la parenté entre les trois variations, bien que nous n'ayons jusqu'ici que deux points expérimentaux. Elles convergent toutes, de manière à ce que pour un stade infini, l'on ait une fréquence proche de 1602-1603 cm⁻¹, valeur limite que Dresselhaus note $\hat{\rm E}_{2g_2}$ (bounding mode) (18).

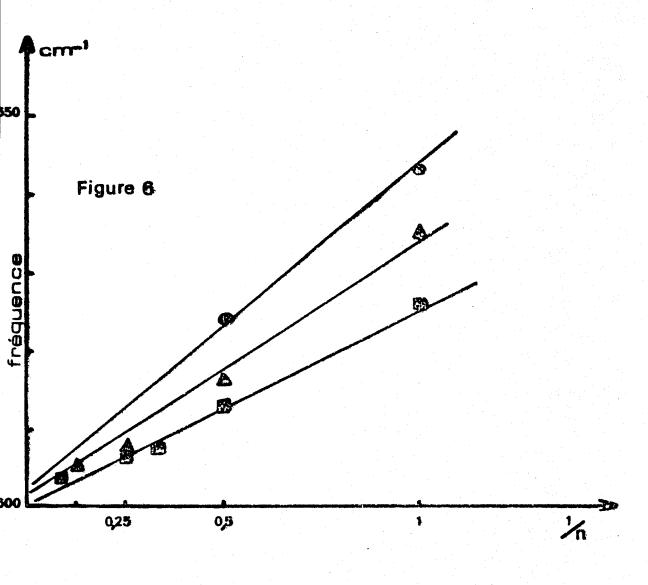
En effet, on peut expliquer (18) le dédoublement de la bande E_{2g_2} en un mode E_{2g_2} correspondant à la couche carbonée au contact des molécules insérées et en un mode $E_{2g_2}^{\circ}$ correspondant au plan carboné loin des molécules insérées. C'est la raison pour laquelle le mode $E_{2g_2}^{\circ}$ n'apparaît qu'à partir du 3ème stade. La pente, donnant la variation du mode E_{2g_2} en fonction du stade réciproque, permettrait selon Dresselhaus (5) de caractériser, pour des

Composé de 1er stade	mode E _{2g}	température	e ambiante
Graphite	mode E _{2g} -1)	réf.	طi(y)
- HSD ₃ F	1643		7,95
- SbF ₅ ,HSO ₃ F ^x	1630		
- H ₂ S ₂ O ₇	1616		
- so ₃	1635		8,04 ± 0,05
- P ₂ 0 ₃ F ₄	1625		8,27
- H ₂ SO ₄	1617		7,98
	1633	(17)	
-FeCl ₃ ×	1626		9,37
	1626	(1)	
- AlCl ₃	1635	(18)	9,49
- AsF ₅	1636	(2)	8,1
HSO ₃ C1? (SO ₃)	1635TF		
(HNO ₃)	1635TF-1642		
(c1 ₂)	1635-1642TF		
——————————————————————————————————————			

TABLEAU 4

(x) Echantillon fourni par Monsieur Ph. TOUZAIN.





- ⊕ HSO3 F
- A AICI [18]
- Fe Cl_{3 [5]}

molécules insérées d'encombrement identique, leur ionicité, celle-ci étant d'autant plus grande que la pente est élevée. Pour FeCl_3 , AlCl_3 et $\mathrm{HSO}_3\mathrm{F}$ on note respectivement des pentes de 23, 33 et 41 ce qui montrerait que c'est $\mathrm{HSO}_3\mathrm{F}$ qui pourrait être le composé le plus ionisé selon l'hypothèse de Dresselhaus bien que les encombrements ne soient pas vraiment comparables entre eux, pour FeCl_3 , AlCl_3 et $\mathrm{HSO}_3\mathrm{F}$ la valeur du paramètre di étant respectivement de 9,37 A, 9,49 Å et 7,95 Å. Par contre, si dans l'avenir, il s'avérait que pour tous les composés, la valeur limite à un stade infini, du mode $\mathrm{E}_{2\mathrm{g}_2}$ est bien de l'ordre de 1602 cm la connaissance de la valeur de ce mode en premier stade permettrait donc d'évaluer l'ionicité relative ou l'interaction molécule - plan carboné pour des composés proches du point de vue chimique et structural.Ce qui donnerait pour les composés que nous avons étudié, le classement :

$$HSO_3F > SO_3 > SbF_5$$
, $HSO_3F > P_2O_3F_4 > H_2S_2O_7 \simeq H_2SO_4$.

Bien entendu, il est nécessaire d'obtenir beaucoup plus de points expérimentaux pour que ce classement puisse être confirmé.

IV. ETUDE DE L'ACIDE SULFURIQUE INSERE.

Des échantillons de graphite de Madagascar ont été traités suivant les méthodes décrites au chapitre II. Nous les avons lavé pour l'étude par spectrométrie Raman suivant la méthodologie préparative utilisée.

Pour un graphite inséré en présence d'anhydride chromique comme oxydant et lavé à plusieurs reprises par de l'acide sulfurique pur seulement, nous trouvons pour le mode $\mathrm{E}_{2\mathrm{g}_2}$, une bande à 1617 cm $^{-1}$ (Fig. 7). Cette valeur est reproductible. Nakamizo et collaborateurs trouvent, quant à eux, une bande à 1633 cm $^{-1}$ (17), ils insèrent l'acide sans oxydant semble-t-il. Nous avons trouvé une plus grande dispersion dans nos résultats lorsque nous avons lavé les échantillons à l'acide chlorosulfurique ou à l'acide HSO $_3$ Cl puis à SO $_2$. (Tableau 5). De même, une insertion d'acide sulfurique enrichi d'ions hydrogénosulfate donne des valeurs plus proches de celles de Nakamizo. Il nous est apparu par ailleurs que l'emploi de la microsonde tendait à augmenter la valeur de la fréquence et provoquait quelquefois des dédoublements (Fig. 8).

Nous n'avons pàs remarqué un tel phénomène pour du graphite inséré par $H_2S_2O_7$, SO_3 , HSO_3F où la fréquence du mode E_{2g_2} est à 1 cm⁻¹ près identique sur les deux types d'appareils.

Nous avons alors essayé d'obtenir le spectre de l'espèce chimique insérée. Bien entendu, pour la raison que nous avons donné précédemment, il était indispensable d'étudier un échantillon exempt d'acide chimisorbé en surface. Ainsi, nous avons utilisé un graphite lavé après insertion avec ${\rm HSO_3Cl}$ puis ${\rm SO_2}$ liquéfié. Nous n'avons pas pu obtenir un seul spectre avec le triple monochromateur, et seule la microsonde alliée à l'excitatrice à 647,1 nm nous a donné des résultats. Là également, comme nous l'avons signalé en début de ce chapitre un facteur chance permet ou non suivant la région observée de l'échantillon d'obtenir un spectre utilisable. Nous avons néanmoins obtenu le spectre de la figure 9 d'une qualité exceptionnelle. Pour interpréter ce spectre nous l'avons comparé aux spectres Raman de l'acide sulfurique liquide et solide et de l'hydrogénosulfate de potassium, aucune parenté n'apparaît (Fig. 10). Par contre, le spectre obtenu est quasi identique à celui de l'ion ${\rm S_2O_7}^{-}$ dans ${\rm Na_2S_2O_7}$ fondu.

Graphite - H2SO4

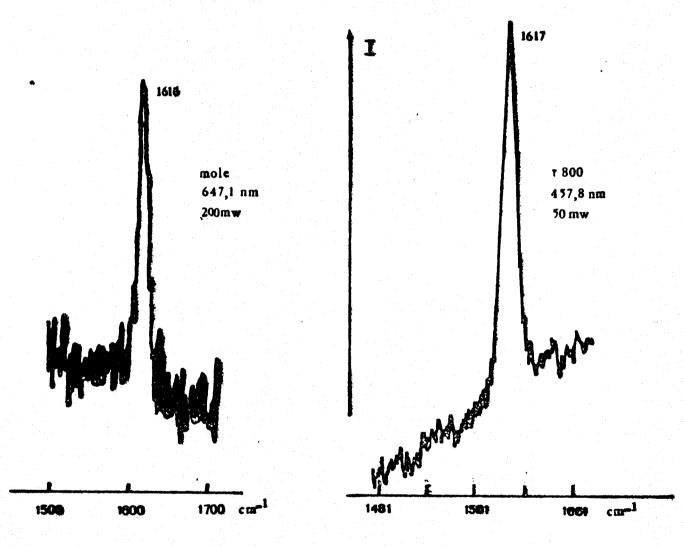


Figure 7

	Specti	Spectromètre
GH_2SO_4	Monochromateur triple	Microsonde
non lavé	- 1617 - 1617 - 1617	- 1616
lavé par HSO ₃ C1 •	- 1616 - 1615 - 1619 - 1618 - 1621	
lavé par HSO $_3$ Cl puis SO $_2$		- 1632 TF - 1632 F - 1618 TF
non lavé, en milieu basique $0.164~\mathrm{mole}$ de $\mathrm{H_2SO_4}$	- 1629 - 1633	

TABLEAU 5



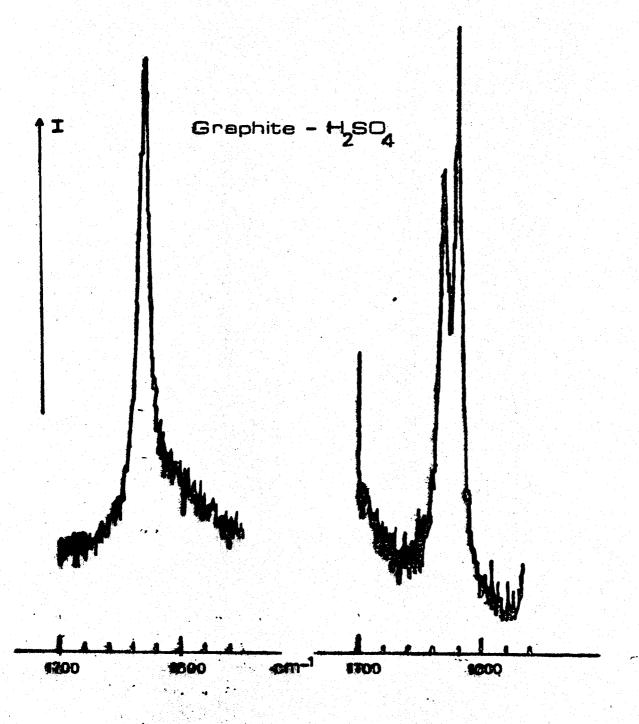
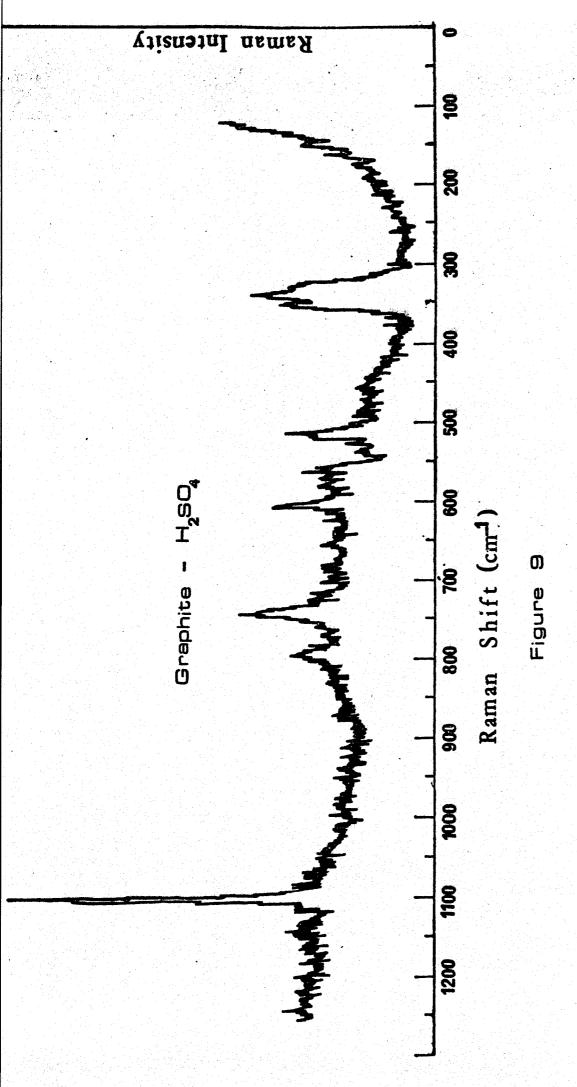


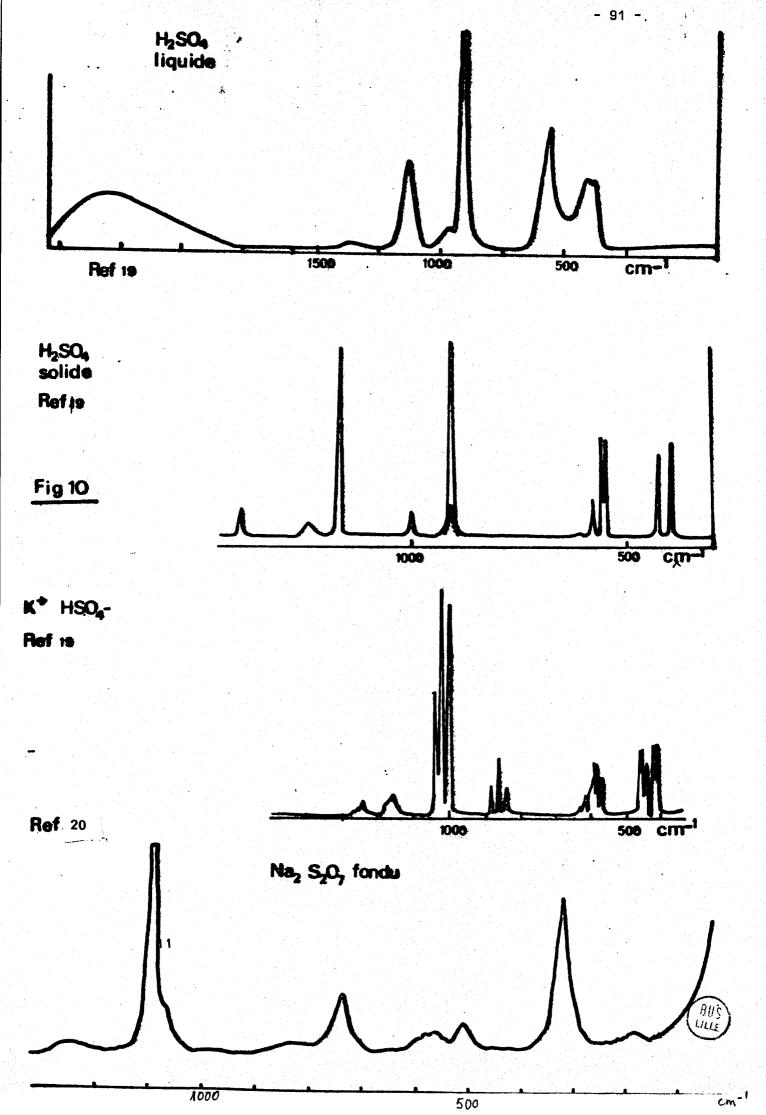
Figure B







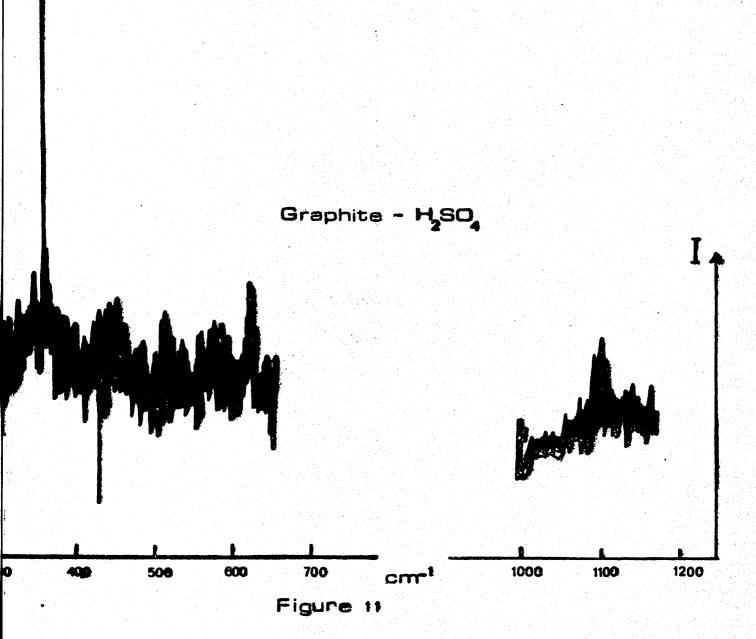




L'entité S₂0₇ semble donc exister entre les plans graphitiques, du moins au point observé. Or la formule la plus usuellement retenue pour le composé d'insertion graphite - H_2SO_4 est C_{24}^+ HSO_4^- 2,5 H_2SO_4 . Le pourcentage entre l'hydrogénosulfate et l'acide sulfurique est essentiellement déterminé par la valeur du transfert de charge caractérisant le présence d'une charge positive pour 24 carbones. Comme l'échantillon utilisé pour obtenir le spectre de la figure 9 avait été au préalable traité par l'acide chlorosulfurique et l'anhydride sulfureux, il est possible, suivant la discussion faite à ce sujet au chapitre précédent, que l'on ait inséré de l'acide disulfurique. Il nous a semblé indispensable de voir si on pourrait retrouver le spectre de l'entité S_2^{07} dans du graphite non traité par ces deux solvants. Dans ce cas, les échantillons simplement lavés à l'acide sulfurique pur pour éliminer les dérivés chromés, sont encore imprégnés de cet acide qui apparaîtra lors de l'enregistrement du spectre. Mais les raies Raman les plus intenses pour l'ion $S_2O_7^-$ sont aux environs de 1100 et 340 cm⁻¹, valeurs pour lesquelles ni l'acide ni les hydrogénosulfates ne présentent de bandes gênantes. Nous avons enregistré à la microsonde les spectres de ces graphites immergés dans l'acide sulfurique. L'intérêt majeur de l'utilisation de la microsonde permet, par ailleurs, de délimiter en profondeur, grâce au réglage du microscope, la zone étudiée et d'éliminer au maximum l'émission Raman dûe à l'acide sulfurique hors graphite. La figure 11 montre les meilleurs spectres obtenus après avoir excité l'échantillon en de nombreux endroits. Il semble que des bandes à 1100 et 350 cm⁻¹ existent mais la qualité du spectre est telle que l'on ne peut qu'être prudent dans cette affirmation.

L'étude du mode $\rm E_{2g_2}$ du graphite apporte peut être davantage de renseignements. Pour les composés graphite-acide sulfurique nous avons eu (Tableau 5) la valeur de $1617 \rm cm^{-1}$ et pour l'acide disulfurique $1616 \rm \ cm^{-1}$. La valeur de $1633 \rm \ cm^{-1}$ de Nakamizo (17) que nous avons retrouvé dans quelques spectres est celle trouvée pour le composé d'insertion de $\rm SO_3$.

Nous avons précisé au chapitre précédent que l'acide chlorosulfurique ne s'insérait pas mais qu'il s'agissait d'un mélange proche de la formule de ${\rm H_2S_2O_7}$. L'étude de ces échantillons montre deux bandes (Tableau 5), la bande à 1635 cm⁻¹ est la plus intense lorsque l'insertion est faite en présence de ${\rm SO_3}$ et ${\rm HNO_3}$ comme oxydant par contre, celle de 1642 cm⁻¹ est





prédominante avec ${\rm Cl}_2$ comme oxydant. Ceci montre que bien que nous ayons détecté l'élément chlore dans le composé graphite ${\rm H}_2{\rm SO}_4$ lavé par ${\rm HSO}_3{\rm Cl}$, ce matériau ne se comporte pas comme celui obtenu par action directe de ${\rm HSO}_3{\rm Cl}$ sur le graphite.

Il semble donc que l'ensemble des composés d'insertion, graphite-espèces chimiques dérivant de l'acide sulfurique, sont beaucoup plus complexes qu'il n'apparaît dans les données bibliographiques. Il y a de sérieuses présomptions pour que le composé habituellement formulé C_{24}^{+} HSO $_{4}^{-}$, C_{24}^{-} Contienne l'entité C_{20}^{-} . En effet, la réaction :

$$2 \text{ HSO}_4^- \stackrel{?}{=} \text{ SyO}_7^- + \text{H}_2\text{O}$$
 I

est bien connue, de même que sous l'action de la chaleur la réaction :

$$S_2O_7^{-} \rightarrow SO_4^{-} + SO_3$$

peut se produire.

Ceci explique peut être que sous l'action du faisceau laser, focalisé à la microsonde, ou pour le cas de travaux comme celui de Nakamizo (17) utilisant un spectromètre moins performant que le notre et nécessitant de ce fait une plus grande puissance du laser, la décomposition en SO_3 puisse expliquer le mode E_{2g_2} à 1633 cm $^{-1}$. D'ailleurs, il se peut que ce soit la même raison qui, selon la réaction I, nous ait fait obtenir le spectre de l'entité $S_2O_7^-$ pour le composé graphite - H_2SO_4 .

Dans l'état actuel de notre travail il est impossible de conclure avec certitude. Il est vraisemblable que lorsque l'on aura une bonne connaissance à la fois de la valeur du mode E_{2g_2} et de la nature chimique réelle du composé inséré, l'on puisse trouver une relation permettant dans l'avenir d'utiliser la spectrométrie Ramap pour caractériser sans ambiguité les composés d'insertion. Il semble par contre, que la détermination par spectrométrie de la structure de la molécule insérée présente des difficultés telles que chaque composé soit un cas particulier.

Il semble, par ailleurs, que d'autres équipes de recherche aient sans succès essayé d'obtenir le spectre de diverses molécules insérées. Solin (4) reconnaît avoir échoué dans l'étude du composé graphite - AsF₅.

BIBLIOGRAPHIE

- N. CASWELL and S.A. SOLIN.
 Solid State Commun. 27, (1978), 961.
- 2. M.S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, P.C. EKLUND and D.D.L. CHUNG. Mater. Sc. Eng. 31, (1977), 141.
- 3 J.J. SONG, D.D.L. CHUNG, P.C. EKLUND and M.S. DRESSELHAUS. Solid State Commun 20 (12), (1976), 1111.
- 4 S.A. SOLIN.

 Physica B + C Amsterdam 99(1-4), (1980), 443.
- C. UNDERHILL, S.Y. LEUNG, G. DRESSELHAUS and M.S. DRESSELHAUS.
 .Conf. Ser, Instr. Phys. 43 (Phys. Semi Cond.), (1978 Publ 1979), 887.
 .Solid State Commun. 29 (1979), 769.
- 6 R. DEMOL.
 D.E.S. Lille (1974).
- 7 M. DELHAYE and P. DHAMELINCOURT.

 Raman Microprobe and Microscopy with laser excitation, J. Raman Spectros.

 3, (1975), 33.
- 8 R.J. GILLESPIE and E.A. ROBINSON. Canad. J. Chem. 40, (1962), 675.
- 9 P. VAST and M. DEPORCQ-STRATMAINS.

 Rev. Chim. Minér. 14, (1977), 20.
- 10 P. VAST and A. ADDOU.

 C.R. Acad. Sci., 285, (1977), 101.
- 11 R.G. PEARSON.

 J. Am. Chem. Soc. 85, (1963), 3533.

- 12 D.W. CRUICKSHANK
 J. Chem. Soc., (1961), 5486.
 - 13 A. SEMMOUD and P. VAST.
 Rev. Chim. Minér. 16, (1979), 79.
 - 14 J.C. FISCHER.
 Thèse Lille (1976)
 - 15 G. NICKLESS.

 Inorganic Sulfur Chemistry Elsevier Publishing Company. Amsterdam London New York (1968).
 - A. METROT, P. WILLMANN and A. HEROLD.

 Proceedings of the 5 th London Internat. Carbon and Graphite Conférence Soc. of Chem. Ind. London (1978), 685.
 - 17 M. NAKAMIZO, K. TAMAI and H. KAKIYAMA.

 Ext. Abst. Programm. Bienn conf. Carbon 14, (1979), 272.
 - 18 G.M. GUALBERTO, C. UNDERHILL, S.Y. LEUNG and G. DRESSELHAUS. Phys. Rev. B Condens. Mater. 21(2), (1980), 862.
 - 19 A. GOYPIRON.
 Thèse Paris (1978).
 - 20 P. VAST.
 Thèse Lille (1969)

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons abordé l'étude des composés accepteurs du graphite par spectroscopie de diffusion Raman, en espérant obtenir non seulement les valeurs des fréquences de vibration du réseau carboné mais aussi les principales bandes de l'espèce insérée afin de mieux caractériser les liaisons chimiques dans ces solides.

Pour mener à bien ce travail, il nous a fallu résoudre quelques problèmes spécifiques à la technique de la spectrométrie Raman. En particulier, il nous a fallu d'abord mettre au point une méthode de préparation de matériaux d'insertion graphitiques "secs" c'est-à-dire exempt de composé à la surface des cristallites afin d'éviter dans l'enregistrement des spectres l'obtention des vibrations de la molécule libre hors graphite. Le traitement, que nous avons fait subir à nos matériaux, a permis d'obtenir des composés plus stables à l'air que les composés non traités, composés dont l'avenir en catalyse semble être prometteur.

D'autre part, la préparation des produits étudiés doit être soignée, en effet les phénomènes de fluorescence peuvent beaucoup gêner la diffusion Raman, dont le signal déjà très faible se trouverait noyé dans le bruit induit.

Nous avons essayé, d'autre part, de pallier au problème causé par la présence d'enveloppe en verre, en effet des tétraèdres soufrés ou silicés ont des structures et des masses très proches ce qui se traduit par des spectres Raman semblables. Enfin le plus souvent, non seulement les cristallites forment de véritables miroirs, ce qui entraîne une très faible quantité de lumière réellement diffusée, mais les produits étant très absorbants, une augmentation de la puissance de la source excitatrice ne résoud pas le problème, une désinsertion peut en effet résulter de l'utilisation d'une forte énergie du laser. Ce phénomène est apparu essentiellement pour les monocristaux alors que dans le cas des poudres il est plus atténué, le traitement à SO₂ rend certainement les cristallites plus étanches sans doute par un rapprochement des plans au bord des cristallites.

L'avantage majeur de la spectroscopie de diffusion Raman réside dans le fait que c'est une méthode d'analyse non destructive. L'enregistrement est relativement aisé pour la vibration du mode $\rm E_{2g_2}$ du réseau carboné, par contre l'excitation des molécules insérées est plus délicate. Il serait possible ainsi d'établir, dans le cas d'un monocristal, une carte de la surface étudiée pour le mode $\rm E_{2g_2}$ rendant compte localement du stade par exemple. Les difficultés sont au contraire accrues pour les espèces insérées et la plupart du temps il ne nous est possible d'enregistrer qu'une petite partie du spectre seulement : soit que le produit s'altère au cours de la mesure soit que la grande majorité de la lumière est_absorbée ou réfléchie par le composé à éclat métallique. Ces diverses difficultés empêchent le plus souvent une reproductibilité suffisante des spectres.

Le choix de l'excitatrice est important, des travaux antérieurs sur des composés halogénés ont montré que les phénomènes de résonance ou de prérésonance facilitent quelque peu l'enregistrement des spectres des molécules insérées. Le composé graphite-acide sulfurique étant transparent dans le rouge, nous l'avons, en utilisant cette propriété, excité par la radiation à 647,1 nm ce qui nous a permis d'obtenir un spectre de qualité exceptionnelle.

Dans le cas du composé graphite-HSO₃F, la mise au point de la méthode de préparation du matériau sec et l'interprétation du spectre Raman obtenu nous a permis de montrer que les conclusions, auxquelles nous avons abouti en ce qui concerne la structure du composé, sont vérifiées par l'expérience. En effet, l'utilisation de ce matériau dans des réactions de

synthèse organique ont confirmé son rôle de catalyseur protonique.

Ce travail a permis, par ailleurs, d'apporter des éléments au problème concernant les composés d'insertion graphite-espèces dérivant de l'acide sulfurique. En effet, bien que ces composés soient beaucoup étudiés, ils présentent toujours une très grande complexité. Suivant la méthode de préparation il apparaît dans le cas de l'acide sulfurique une grande disparité pour les résultats publiés pour le mode E_{2g_a} de vibration du graphite, il en est de même pour le cas de l'acide chlorosulfurique. Il y a de fortes présomptions pour que ces composés d'insertion contiennent l'entité $S_{2}\bar{O_{7}}$, en effet le spectre Raman obtenu dans le cas du composé graphite- H_2SO_4 montre sans ambiguité la présence de l'ion $S_2O_7^{-1}$. Pour expliquer ce résultat, il est nécessaire de connaître le mécanisme même de l'insertion, c'est-à-dire l'ensemble des réactions qui se produisent à l'interface liquide-graphite. Nous avons émis quelques hypothèses probantes sur ce mécanisme. Une vérification par spectroscopie, au niveau de l'interface graphite-espèce à insérer, de la présence d'oxygène ou de toute autre espèce générée par suite de la présence du graphite dans le milieu d'insertion, permettrait certainement d'apporter les éléments supplémentaires pour une meilleure connaissance du mécanisme de l'insertion. Ainsi, pour ces composés il ne nous est pas encore possible de conclure. Il est fort probable que la connaissance de la vibration E_{2g_2} du réseau carboné en relation avec la nature chimique du composé inséré permettra dans l'avenir de caractériser ces composés.

Il est possible également qu'il existe une relation entre ce mode E_{2g_2} du réseau graphitique et d'autres propriétés physicochimiques de ces composés d'insertion telles que la conductivité, la densité électronique...

La spectrométrie Raman appliquée à l'étude des composés d'insertion graphitiques semble donc, malgré les actuelles difficultés expérimentales, être une méthode d'investigation remarquable mais, pour l'instant comme pour toute nouvelle technique, elle amène plus de questions qu'elle n'en résoud.

