

N° d'ordre : 1138

50376
1984
76

50376
1984
76

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

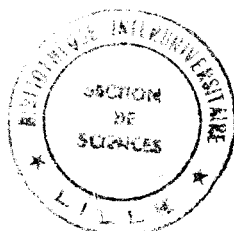
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE 3ème CYCLE

(Spectrochimie)

par

Meryem LADJADJ



LES MATERIAUX GRAPHITE-TRIOXYDE DE SOUFRE

Soutenue le 2 février 1984 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM.	M.	DELHAYE	Président
	P.	VAST	Rapporteur
	J.P.	ISSI	Examineur
	J.P.	BONNELLE	Examineur
	P.	COUDERC	Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES 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, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

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

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

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

.../...

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

.../...

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKÉ Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme NGUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
M. WERNER Georges	Informatique fondamentale appliquée
M. WOSNIAK Michel	Hydrométallurgie
Mme ZINN Justin Nicole	Algèbre

Avant-Propos...

L'intérêt pour les carbones constitue une part importante de l'activité du Laboratoire de Spectrochimie Inorganique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE. En m'y accueillant Monsieur le Professeur P. VAST m'a permis de bénéficier dans mon travail de son expérience, dans ce domaine. Je tiens à lui exprimer ma respectueuse reconnaissance pour ses encouragements, ses conseils et sa bienveillante attention.

Monsieur le Professeur M. DELHAYE Directeur du Laboratoire de Spectrochimie INFRA-ROUGE et RAMAN du C.N.R.S, manifeste l'intérêt qu'il porte à notre travail, en acceptant de juger ce mémoire; qu'il me soit permis de lui exprimer ma gratitude et mon profond respect.

Monsieur le Professeur J.P. ISSI de l'Université de LOUVAIN, et Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE de l'Université de LILLE, m'ont fait le grand honneur de juger ce mémoire. Qu'ils soient assurés de ma respectueuse considération.

Je remercie également Monsieur P. COLDERC de la Société Huiles Goudrons et Dérivées de l'intérêt qu'il porte à ces recherches, et d'avoir bien voulu participer à l'examen de cette thèse.

Je ne saurais oublier Monsieur et Madame DHAMELINCOURT pour m'avoir fait bénéficier de leur compétence en Spectrométrie RAMAN. Je les en remercie.

.../...

Je suis également reconnaissante à tous ceux
qui ont contribué à la réalisation de ce travail chaque fois
qu'ils m'ont apporté leur aide ou témoigné leur sympathie;
particulièrement Madame N. COQUEMAN,
et E. DEMOLLE,

L'impression du présent mémoire, est due à Madame
SAINT-LEGER ; je l'en remercie.

Nous remercions la Société Huiles -Goudrons et Dérivées
qui a supporté financièrement une partie de ce travail.

*A la mémoire de mon père
A la mémoire de ma mère*

*Témoignage de mon affection et de ma
grande reconnaissance.*

A mes frères et mes soeurs

A SAMIRA et KHALED

Témoignage de ma tendresse.

A tous mes Amis.

SOMMAIRE

CHAPITRE I. INTRODUCTION-GENERALITES

I.A Graphite et composés d'insertion"-----	4
I.B Plan de la thèse -----	6

CHAPITRE II. PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX G-SO₃.

II.A Généralités sur le trioxyde de soufre -----	9
II.B Données bibliographiques sur les matériaux G-SO ₃ -----	11
II.C Préparation des matériaux G-SO ₃ -----	12
II.C.1 Obtention de matériaux de premier stade .	
C.1.1 Action par contacte directe de SO ₃ liquide sur du graphite -----	13
C.1.2 Action d'une solution de SO ₃ dans SO ₂ sur le graphite -----	15
C.1.3 Action de SO ₃ gaz sur le graphite -----	17
II.C.2 Obtention de matériaux de stade supérieurs -----	17
C.2.1 Action de SO ₃ en phase liquide -----	19
C.2.2 Action de SO ₃ gaz sur le graphite -----	26
II.D Conclusion.	

CHAPITRE III. ETUDE DES MATERIAUX GRAPHITE-TRIOXYDE DE SOUFRE .

III.A Etude par spectroscopie RAMAN des composés G-SO ₃ -----	31
A.1 Rappels théoriques -----	31
A.2 Données expérimentales -----	32
A.3 Etudes des composés obtenus à partir de SO ₃ liquide -----	34
A.4 Etude des composés obtenus à partir de SO ₃ gaz -----	36
A.5 Utilisation de la spectrométrie RAMAN pour étudier la cinétique d'insertion de SO ₃ dans le graphite -----	37
III.B Etude du transfert de charge dans les matériaux graphite trioxyde de soufre -----	40
B.1 Généralités sur le transfert de charge, f_c , dans les composés graphitiques -----	40
B.2 Détermination expérimentale du transfert de charge-----	42
B.3 Détermination expérimentale de m_i dans C _m ⁺ des matériaux graphite -SO ₃ -----	44

III.C Etude de la désinsertion du trioxyde de soufre du matériau $G-SO_3$ -----	48
III.D Evolution du matériau $G-SO_3$ avec le temps-----	56
III.E Conclusion.-----	60
REFERENCES -----	61

CHAPITRE IV. LE SYSTEME :GRAPHITE- SO_3-H_2O .

IV.A Le système graphite - SO_3-H_2O -----	63
IV.B Etude de l'insertion de l'acide disulfurique -----	64
IV.B.1 Préparation du composé d'insertion graphite- $H_2S_2O_7$ -----	64
IV.C Application à l'étude de la graphitisation des cokes -----	74
IV C.1 Etude du graphite artificiel -----	75
IV.C.2 Etude de quelques cokes -----	76
IV.D Conclusion -----	79
REFERENCES -----	80

RESUME ET CONCLUSION	82
----------------------------	----

Depuis la mise en évidence de l'insertion de l'acide sulfurique dans le graphite par Schaffaütl en 1841, la chimie des composés d'insertion a fait l'objet de nombreux travaux.

Si l'on se restreint aux composés graphitiques, trois étapes peuvent caractériser le développement des recherches en ce domaine. La période initiale correspond à la découverte des différents réactifs pouvant s'insérer. La suivante, consacrée à la caractérisation des composés lamellaires, ainsi obtenus, précède la troisième ayant pris naissance il y a une dizaine d'années avec l'introduction de nouvelles techniques et des calculs théoriques des structures électroniques.

Ces nouvelles techniques ont permis de montrer que la caractérisation de ces matériaux graphitiques dépendait pour beaucoup de leur histoire et de leur élaboration. Ainsi, dans la mesure où les domaines d'application de ces composés graphitiques (catalyseurs, électrotechnique, stockage de l'énergie...etc) voient leur importance augmenter, il est indispensable que l'on connaisse mieux les relations propriétés-structure et, en conséquence, l'influence de la méthodologie de la préparation sur les propriétés de ces composés lamellaires.

Compte tenu de la compétence du laboratoire sur l'insertion de dérivés soufrés dans le graphite, nous avons entrepris d'étudier, pour le système graphite - anhydride sulfurique, l'influence des diverses méthodes d'insertion, ainsi que le vieillissement, sur les propriétés physicochimiques des matériaux obtenus.

CHAPITRE 1

CHAPITRE I. INTRODUCTION - GENERALITES

Toute structure bidimensionnelle correspondant à l'empilement de feuillets faiblement liés peut donner naissance à une famille de composés d'insertion. La réaction d'insertion consiste à intercaler un réactif entre deux feuillets d'un matériau "hôte". La notion de stade découle naturellement de cette structure Fig I₁.

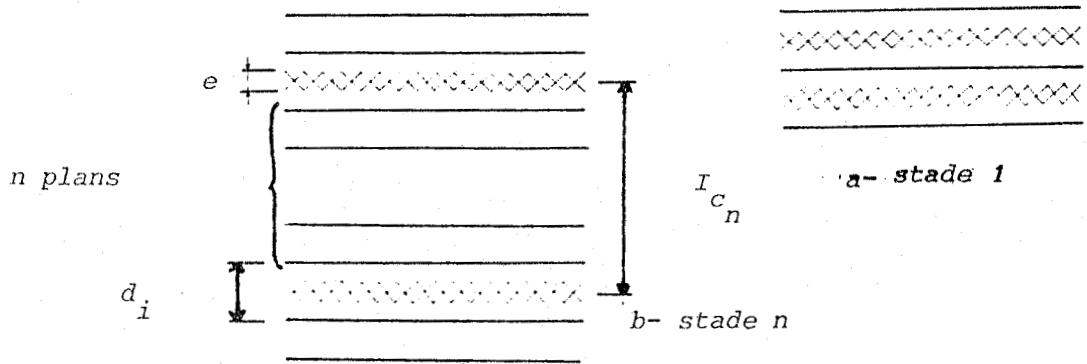


FIG. I₁ : Définition du stade

Un composé est dit de stade *n* s'il existe *n* feuillets entre deux couches successives de réactif inséré.

Si l'on se restreint aux composés d'insertion du graphite, plusieurs domaines peuvent apparaître Fig I₂.

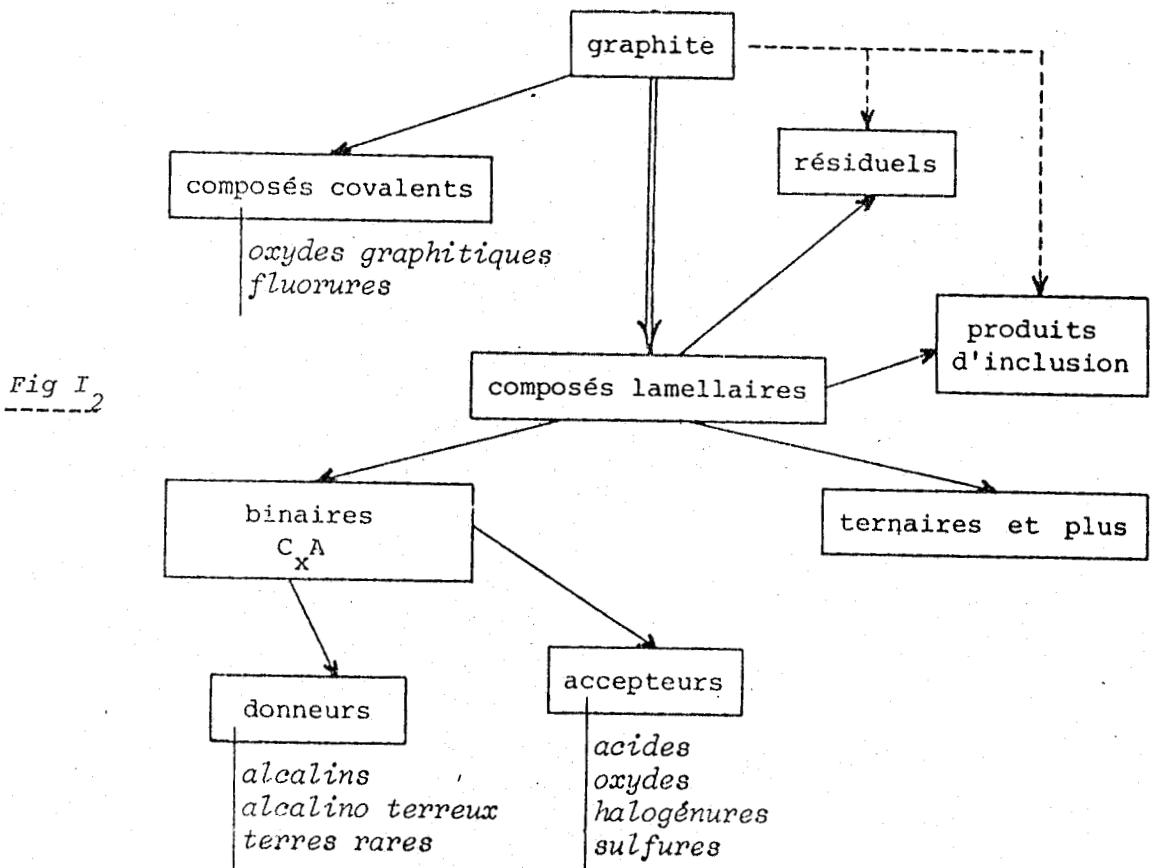


Fig I₂

Les principaux sont :

- composés covalents provenant d'une réaction réelle avec le graphite entraînant la disparition de l'hybridation sp^2 au profit d'une hybridation sp^3 ex : fluorure et oxyde de graphite

- composés lamellaires du graphite où les feuillets restent intacts tout en s'écartant afin de permettre l'insertion. Cette insertion entraîne néanmoins un échange électronique entre plans graphitiques et espèces insérées. Compte tenu du caractère amphotère du graphite on obtient les composés donneurs où les espèces insérées perdent des électrons au profit du graphite. Ceci s'obtient avec l'insertion de métaux alcalins par exemple. Si par contre le graphite perd des électrons au profit des espèces insérées nous avons la série des accepteurs avec l'insertion d'acides de Lewis ou de Brönstedt.

- composés résiduels obtenus par "désinsertion" des matériaux précédents.

- produits d'inclusion qui conservent les propriétés intrinsèques.

I.A Graphite et composés d'insertion

A.1 Le graphite

Le graphite cristallise dans un système hexagonal dont les paramètres de la maille sont $C/2 = 3,35 \text{ \AA}$.

$$a = 2,42 \text{ \AA}.$$

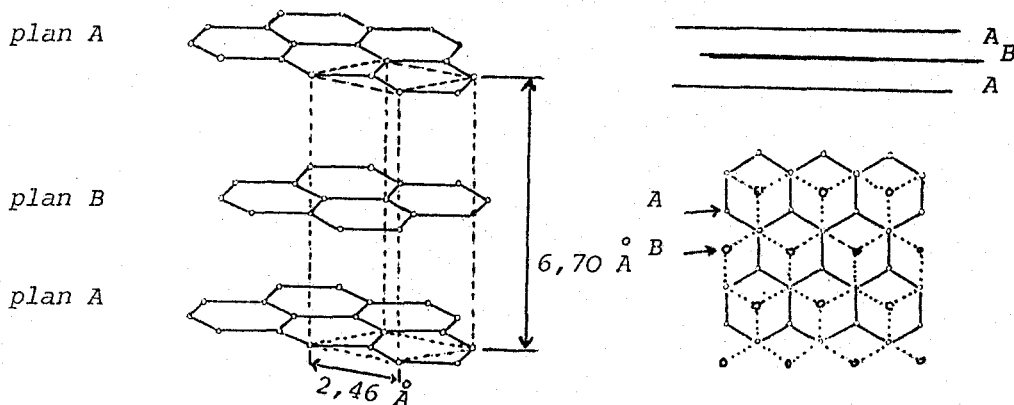


Fig I₃ : Structure du graphite

Par diffraction X il est possible de mesurer aisément la période d'identité ce qui permet de déterminer le stade du matériau n et l'épaisseur e de ^{la} couche formée par l'espèce insérée. On part habituellement du principe qu'après insertion la distance de 3,35 Å entre deux feuillets de carbone est conservée et ajoutée à l'épaisseur e des espèces insérées. Pour des raisons d'épitaxie le graphite dont l'empilement originel est du type A-B-A-B voit ses plans glisser au cours de l'insertion de manière à faire coïncider selon l'axe c les structures hexagonales des plans carbonés.

A.2 Conditions et mécanisme d'insertion des composés accepteurs

S'il est possible d'interpréter l'insertion de composés monoatomiques, tels que les métaux alcalins, par le phénomène d'épitaxie, les raisons expliquant l'insertion de molécules sont plus complexes.

Déjà il faut remarquer que, contrairement aux composés donneurs pour lesquels la synthèse produit une diminution de l'enthalpie libre, la formation des sels de graphite absorbe, elle, de l'énergie libre. Pour réaliser une réaction d'insertion il est donc nécessaire de la coupler à une autre réaction chimique ou électrochimique. Par exemple l'insertion de H_2SO_4 ne peut être obtenue qu'en utilisant du graphite comme anode dans une électrolyse ou en la couplant avec une réaction d'oxydo réduction telle que la réduction d'oxyde de Cr^{VI} . Ceci explique que l'obtention des composés accepteurs nécessite l'utilisation d'oxydant et ne peut être obtenue qu'avec des composés aux plus hauts degrés d'oxydation.

Deux facteurs influent sur la réactivité des matériaux carbonés: les dimensions des cristallites et les défauts. L'expérience montre que l'insertion commence souvent par une adsorption superficielle du graphite. En effet, le réactif pénétrant obligatoirement par les bords des feuillets doit plisser ceux-ci pour progresser et, ce plissement est d'autant plus difficile qu'il intéresse un grand nombre de feuillets. On voit donc que la cinétique d'insertion sera beaucoup plus rapide pour une granulométrie fine du graphite, mais, par contre les phénomènes relatifs à l'adsorption superficielle seront beaucoup plus

élevés.

Les défauts cristallins gênent l'insertion par leur effet mécanique. Il en est de même des hétéroatomes dans les plans graphitiques. Par contre ces effets diminuant lorsque l'on part d'un matériau ayant déjà subi une insertion au préalable. Ceci montre bien l'importance de l'histoire de ces matériaux sur les propriétés.

Au point de vue thermodynamique l'influence de la température dépend de l'effet thermique de l'insertion. Comme la plupart des composés d'insertion sont exothermiques leur stabilité diminue lorsque la température s'élève. Le graphite donc, fixe des quantités de réactifs d'autant plus faible que la température est élevée. C'est d'ailleurs une méthode d'obtention de stades élevés.

La synthèse des matériaux d'insertion peut être obtenue à partir d'un réactif solide liquide ou gazeux. Si le premier cas concerne essentiellement quelques métaux, l'insertion en phase liquide ou gazeuse est beaucoup plus courante.

Pour une insertion en phase liquide, on utilise directement le réactif s'il est actif le problème est alors d'éliminer l'excès de liquide. Il est également possible d'utiliser des solutions à partir d'un solvant approprié mais ce dernier s'insère parfois avec le réactif et donne alors des composés ternaires.

Dans le cas d'une insertion en phase vapeur l'utilisation du tube à deux boules permet de maîtriser le mode d'insertion en jouant sur les températures du graphite et du réactif à insérer. C'est par cette méthode que l'on peut également étudier la désinsertion d'un réactif en présence d'une tension de vapeur constante du dit-réactif. Cette désinsertion peut conduire à la formation de résiduels plus ou moins bien définis et même à des produits d'inclusion.

I.B. Plan de la thèse

Les résultats de nos recherches seront présentés de la manière suivante .

Dans le deuxième chapitre nous donnons toutes les données expérimentales qui nous ont permis d'obtenir différents matériaux graphite- SO_3 à partir de réactifs liquide, en solution ou en phase gaz. Nous avons montré alors, uniquement à partir des analyses chimiques et ra-

diocristallographiques une certaine disparité des matériaux selon la méthode d'insertion.

Le chapitre trois présente les différentes méthodes utilisées pour étudier ces composés. La spectrométrie Raman confirme la dissemblance entre les matériaux obtenus à partir de SO_3 liquide et de SO_3 gaz. Ceci nous a amenés à étudier la variation du transfert de charge entre SO_3 inséré et l'hôte carboné et à en proposer une nouvelle interprétation.

Il nous a été alors possible de relier ce nouveau concept de transfert de charge aux résultats obtenus par spectrométrie Raman et analyse thermique. Ces résultats nous ont permis de commencer à expliquer le pourquoi de l'évolution des propriétés physiques lors du vieillissement de ces composés.

Enfin dans le quatrième chapitre, nous avons commencé à étudier le rôle de l'eau dans la formation de composés d'insertion à partir du ternaire graphite - SO_3 - H_2O . Après avoir montré que le composé obtenu à partir de l'insertion de $H_2S_2O_7$ était différent de ceux obtenus à partir de SO_3 , nous avons étudié le transfert de charge en fonction de la quantité d'eau utilisée. Ceci nous a permis de trouver une méthode qui permettra peut être dans l'avenir de déterminer le pourcentage de carbone prégraphité dans des cokes.

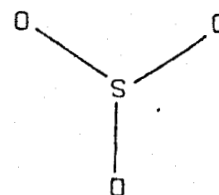
CHAPITRE 2

CHAPITRE II. PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX G-SO₃.

II.A Généralités sur l'anhydride sulfurique

L'anhydride sulfurique parfaitement anhydre, peut être obtenu à partir de la méthode de BERNARD (1). Méthode consistant à distiller des oléums absorbés par de l'anhydride phosphorique. Les appareillages utilisés doivent être bien protégés de l'humidité atmosphérique, une trace d'eau suffit à initier la polymérisation de SO₃ dès la température ambiante (2), cette trace d'eau pouvant même provenir des parois du verre (3). A température ambiante l'anhydride sulfurique parfaitement anhydre est liquide. Il bout à 44,5°C et se solidifie à 16,8°C de manière réversible, alors qu'en présence de traces d'eau il prend en masse suite à sa polymérisation et ne peut plus être liquéfié. Ceci montre l'existence de plusieurs formes allotropiques.

A l'état gazeux, prédomine, aux températures élevées la forme monomère SO₃ de groupe de symétrie D_{3h}. (FIG 1a) ; alors que l'état liquide est constitué essentiellement du trimère S₃O₉. (FIG 1b).



Les variétés suivantes ont été mises en évidence à l'état solide (2).

FIG : II 1a $d(S-O) = 1,43\text{Å}$
angle O \hat{S} O = 120°

- variété γ ; formée de cristaux mo-

léculaires orthorhombiques ;

($a = 5,2\text{Å}$; $b = 10,8\text{Å}$; $c = 12,4\text{Å}$),

et constituée de molécules S₃O₉ (FIG 1b).

- variété β monoclinique

($a = 6,2\text{Å}$; $b = 4,06\text{Å}$;

$c = 9,31\text{Å}$; $\beta = 109^\circ$) cons-

tituée par de longues chaînes terminées par des groupements OH. Ces

derniers proviennent de traces d'eau

initiant cette forme (5). C'est une

structure que l'on retrouve dans

la formation des polysulfates de

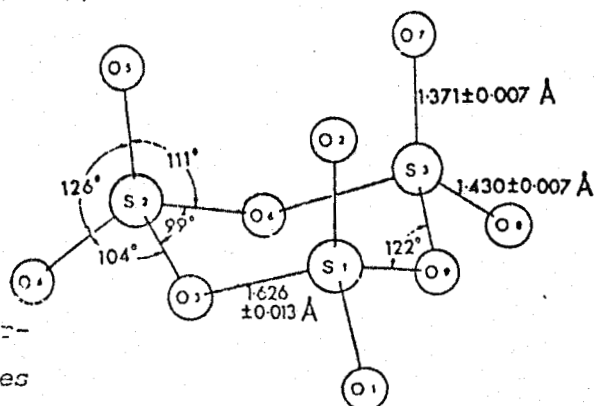


FIG : II 1b

$a = 5,20\text{Å}$
 $b = 10,8\text{Å}$
 $c = 12,4\text{Å}$

formule $(S O_{n 3n + 1})^{2-}$ (6), ces polysulfates peuvent d'ailleurs être considérés comme des acides polysulfuriques constituant la variété β de l'anhydride sulfurique.

- variété α dérivant de la forme β par réticulation. Sa structure s'apparente à celle des asbestes (7).

Ces deux dernières variétés correspondant à des formes polymérisées se retrouvent dans les oléums (2) confirmant ainsi que la forme monomère et trimère n'a d'existence possible qu'en milieu strictement anhydre.

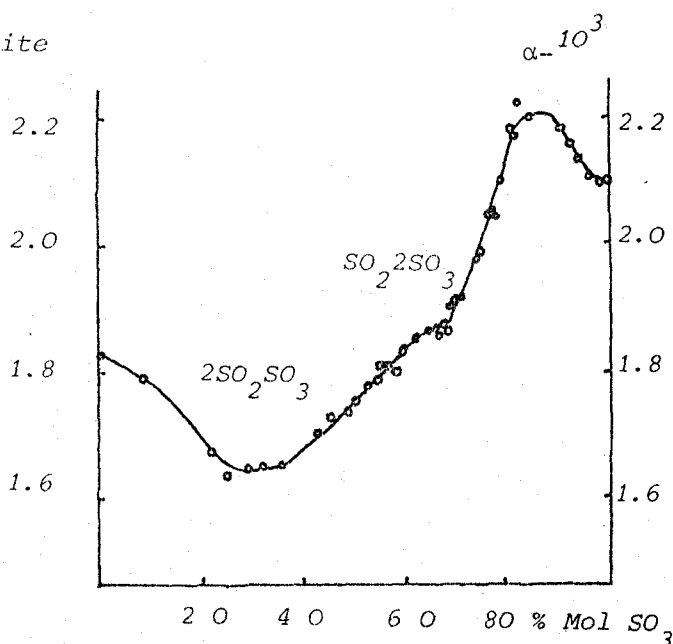
L'anhydride sulfurique est soluble dans quelques solvants tels que $SOCl_2$, CCl_4 , CS_2 , (2) mais une élévation de la température au-dessus de l'ambiante entraîne des réactions entre soluté et solvant.

Un autre solvant a par contre attiré notre attention par ses nombreux avantages : l'anhydride sulfureux. Il dissout aisément SO_3 et donne des solutions stables au cours du temps. Par ailleurs, en se référant aux travaux déjà faits dans notre laboratoire (8) SO_2 semble être inerte vis à vis des composés

d'insertion soufré du graphite

tel que $G-HSO_3F$. Selon les résultats de MAUDUIT et coll (9) le trimère S_3O_9 se dépolymérise dans SO_2 liquide et forme alors

selon les concentrations en anhydride sulfurique des associations SO_3 , $2SO_2$ et, $2SO_3$, SO_2 , pour des concentrations supérieures à 60% en SO_3 . Fig II₂.



Variation du coefficient de dilatation cubique pour des mélanges $SO_2 - SO_3$ selon MAUDUIT et coll

FIG:II₂

11.3 Données bibliographiques sur les matériaux graphite-SO₃.

L'insertion de l'anhydride sulfurique dans le graphite a été signalée par FUZELLIER (10) (11) dès 1974. On peut citer des travaux plus récents de YADDADEN (12) (13).

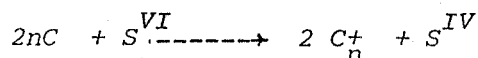
FUZELLIER montre que l'action de SO₃ tant à l'état liquide que gazeux donne des matériaux de premier stade, et note que la cinétique d'insertion en phase liquide est plus rapide qu'en phase gaz. La composition des matériaux obtenus est voisine de C_{4,7}SO₃ pour SO₃ liquide, et C₁₀SO₃ pour SO₃ gaz. Par élévation de température à pression atmosphérique, il accède aux stades supérieurs de 1 à 5, et propose une formule générale C_{5n}SO₃ correspondant au stade n. Au delà de 250°C le phénomène s'accompagne d'une oxydation donnant lieu à un dégagement simultané d'anhydride sulfureux et carbonique. L'étude radio-cristallographique donne une distance interplanaire, pour les couches de SO₃ inséré, de 7,96 Å pour le premier stade et de 7,90 pour les stades supérieurs.

YADDADEN, quant à lui, prépare par action directe, entre SO₃ liquide à 40°C et du graphite de Madagascar, des matériaux de premier stade qui, traités à l'anhydride sulfureux liquéfié (8) (14), sont totalement exempts d'anhydride sulfurique non inséré. Il montre alors que la formulation est beaucoup plus proche de C₆SO₃ et trouve une valeur très proche de celle de FUZELLIER pour la distance interplanaire soit 8,00 Å.

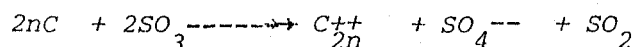
Remarquant que les composés G-SO₃ sont stables dans l'anhydride sulfureux liquéfié même avec des temps de contacts dépassant deux mois, il propose l'insertion directe de SO₃ à partir de mixte SO₃-SO₂ liquide à -10°C. Il obtient ainsi des matériaux de premier stade de même formulation et mêmes caractéristiques radiocristallographiques que ceux obtenus à la température de 40°C par action directe et sans SO₂ liquide.

Par ailleurs lors de l'insertion directe de SO₃ liquide à 40°C dans du graphite de Madagascar, Yaddaden met en évidence un dégagement de SO₂ proportionnel à la masse du graphite à insérer. Mais comme il ne détecte pas la présence d'anhydride carbonique dans la phase gazeuse,

il montre que l'anhydride sulfureux ne peut provenir d'une oxydation chimique du carbone mais d'une oxydation du réseau graphitique due à un transfert de charge chimique entre molécules insérées et plans graphitiques. Il propose la réaction suivante :



montrant la formation de macrocation C_n^{+} . A partir de la quantité de SO_2 dégagé, il évalue n à 66 ; cette valeur est vérifiée par analyse directe du matériau $G-SO_3$ après hydrolyse, puisque un dosage par oxydoréduction donne une valeur de 64 qui est cohérente avec celle trouvée à partir du dégagement de SO_2 lors de l'insertion. La réaction d'oxydation du réseau graphitique s'écrivait alors :



et pour tenir compte de la formulation C_6SO_3 il propose la formule détaillée $C_{132}^{++} S_{22} O_{67}^{--}$ pour un composé de premier stade. Composé qui pourrait être donc considéré comme un polysulfate de graphite. Comme les chaînes des polysulfates ne sont en général stables que sur un nombre de soufre au plus égal à 5 ou 6 (3) (15) (16) on peut expliquer ainsi la désorption de SO_3 et les variations de formulation des matériaux du premier stade selon la richesse en anhydride inséré. Cette proposition de structure rejoint celle de FUZELLIER puisqu'il propose une structure de SO_3 fibreuse (variété β) inséré dans le graphite. Mais cette structure sous entend la présence de traces d'eau ce qui n'est plus le cas dans l'hypothèse de Yaddaden.

II.C Préparation des matériaux d'insertion de SO_3 dans le graphite.

Nous avons systématiquement utilisé du graphite de Madagascar de granulométrie 0-0,35mm séché au préalable pendant 24 heures sous vide à $400^{\circ}C$, et dans certains cas des cristaux de HOPG- union carbide. L'anhydride sulfurique est obtenu par distillation d'oléums

Nous avons étudié des insertions soit à partir de SO_3 liquide, ou gazeux soit en solution dans l'anhydride sulfureux.

II.C1 Obtention de matériaux de premier stade

C.1.1. Action par contact direct de SO_3 liquide sur le graphite

La réaction d'insertion s'effectue dans un tube d'alhyn dont la taille nous permet d'avoir des quantités de 10 à 15g de graphite. Ce réacteur est disposé dans le montage présenté à la FIG II₃.

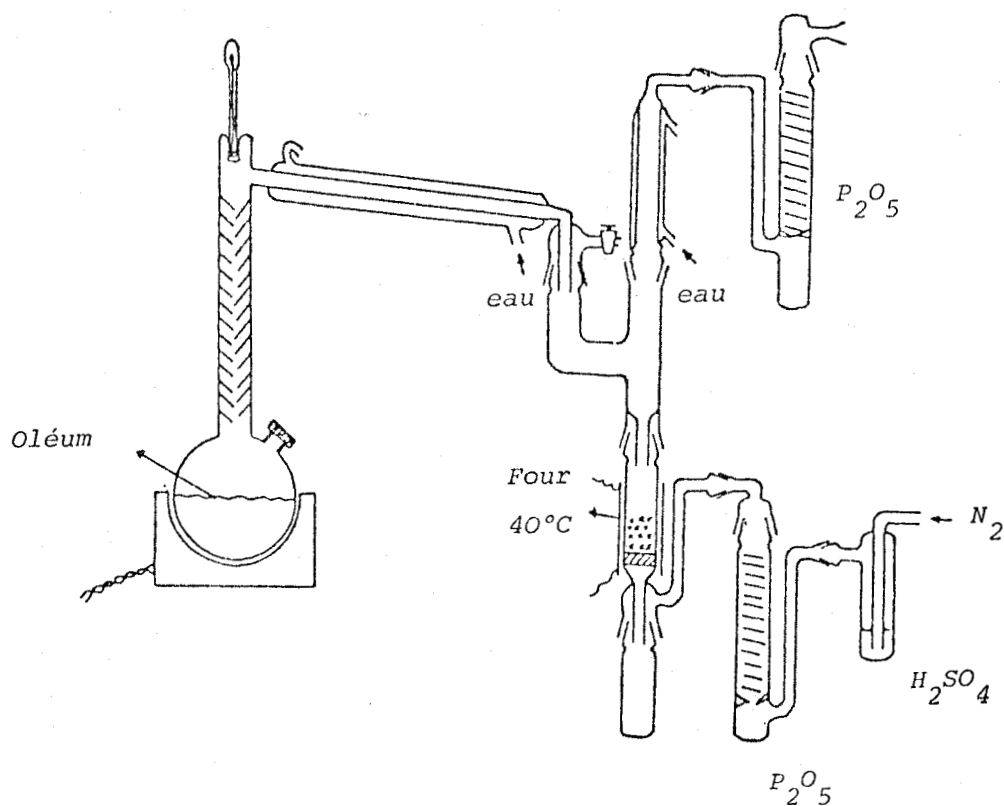


FIG II₃ : Insertion de l'anhydride sulfurique liquide par action directe dans le graphite.

L'utilisation d'un courant gazeux vecteur (N_2 sec) permet à la fois de maintenir les phases liquides au-dessus du disque en verre fritté, et d'homogénéiser, grâce au brassage, le mixte graphite- SO_3 liquide.

L'ensemble de l'appareillage est séché soigneusement, le réacteur chargé de son graphite déjà desséché au préalable est maintenu à 150°C pendant 36 heures afin d'éliminer les dernières traces d'eau provenant du verre. L'anhydride sulfurique est alors distillé dans le réacteur, maintenu pendant toute la durée de l'insertion, à 45°C ,

afin de conserver le SO_3 liquide.

Nous avons remarqué que l'obtention d'un matériau de premier stade nécessite un temps de contact d'au moins huit jours. Le graphite change de couleur au cours de ce temps passant de la couleur gris métallique au bleu acier des composés de premier stade caractéristique des composés accepteurs ; mais en passant par un intermédiaire fugace de couleur marron juste avant l'apparition de cette couleur bleue. Ce long temps de contact joue donc non seulement sur la richesse des composés d'insertion mais également sur l'obtention du premier stade.

Par contre toute trace d'humidité parasite, augmente la cinétique d'insertion, l'abaissant à des durées de deux à trois jours. Nous verrons par la suite dans ce travail que les oléums s'insèrent beaucoup plus rapidement ; le temps le plus court, étant obtenu pour l'acide disulfurique qui donne un premier stade en moins d'une minute. Cette variation de la cinétique d'insertion nous a permis de contrôler aisément les qualités de nos manipulations.

Après insertion, il est aisé d'éliminer l'anhydride sulfurique résiduel, par un lavage à l'anhydride sulfureux liquéfié selon les techniques mises au point au laboratoire (8) (12). On obtient un matériau parfaitement sec manipulable à l'air, sans dégradation contrairement aux composés d'insertion encore enrobés d'anhydride sulfurique résiduel. L'analyse tant chimique, que radiocristallographique montre la parfaite reproductibilité vis-à-vis des résultats de Yaddaden. Les tableaux II_1 et II_2 donnent un exemple de résultats.

Echantillon en gramme	C m.moles	H^+	S^{VI}	C/S	H^+/S	fc me-g	n dans C_n^+
1g	39,0	12,25	6,50	6	1,9	0,61	64

Tableau II_1 : Analyse élémentaire du composé C_nSO_3 de stade 1, obtenu par action directe de SO_3 liquide sur le graphite.

$d_{exp} (\text{Å})$	3,98	2,68	1,98	1,59	1,44	$n = 1$ $e = 4,65$ $I_c = 8,00$
Int	FF	F	f	ff	ff	
001	002	003	004	005	006	
$d_{cal} (\text{Å})$	4,00	2,67	2,00	1,60	1,33	

Tableau II₂ : Diffractogramme du composé C_nSO_3 de stade 1, obtenu par action directe de SO_3 liquide sur le graphite.

Le matériau a donc une formule très proche de C_6SO_3 de période d'identité égale à 8 Å ce qui donne une épaisseur des molécules insérées égale à 4,65 Å.

C.1.2. Action d'une solution de SO_3 dans SO_2 sur le graphite

Pour notre étude de l'insertion de SO_3 , dissous dans un solvant, dans le graphite, ; nous avons retenu l'anhydride sulfureux pour deux raisons. D'une part SO_3 est miscible dans SO_2 en toute proportion, ces solutions obtenues sont stables au cours du temps. D'autre part le composé $G-SO_3$ du premier stade n'évolue pas en présence de SO_2 liquide même pendant plusieurs mois.

L'insertion se fait à partir de solutions à environ 50 % de SO_3 dissous. L'appareillage utilisé est représenté FIG II₄. Une insertion de SO_3 en solution dans SO_2 est réalisée comme suit : le graphite est disposé dans le réacteur, on liquéfie l'anhydride sulfureux puis on distille l'anhydride sulfurique. Un courant vecteur d'azote sec permet, tout comme dans l'insertion par voie directe, de maintenir sur le disque fritté le mélange réactionnel et de le brasser afin d'homogénéiser la solution. Dès la fin de l'insertion on filtre, et plusieurs lavages à l'anhydride sulfureux liquéfié permettent d'obtenir un matériau de premier stade parfaitement sec et de composition identique à celui obtenu à partir de SO_3 liquide.

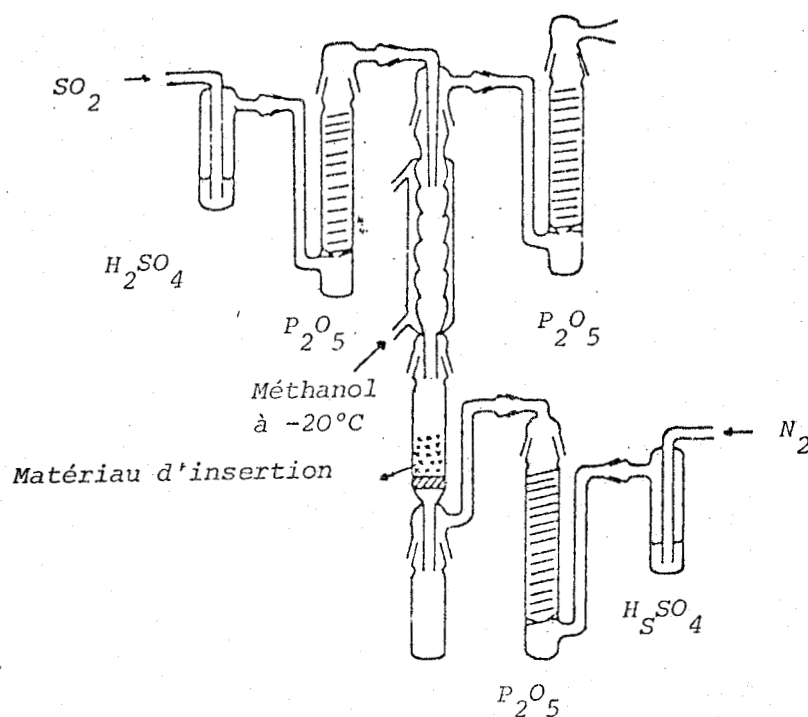


FIG II₄ : Insertion de l'anhydride sulfurique en solution dans l'anhydride sulfureux, dans le graphite.

Echantillon en gramme	C m.moles	H ⁺ m.moles	S ^{VI} m.moles	C/S	H ⁺ /S
1g	41	12,5	6,31	6,4	1,95

Tableau II₃ : Analyses élémentaires du composé C_nSO₃ de stade 1, obtenu par action d'une solution de SO₃ dans SO₂, dans le graphite.

d_{exp} (Å)	3,99	2,67	2,00	1,60	1,33	$n = 1$ $e = 4,65$ $I_C = 8,00$
Int	FF	F	f	m	ff	
00l	002	003	004	005	006	
d_{cal} (Å)	4,00	2,67	2,00	1,60	1,33	

Tableau II₄ : Diffractogramme R.X. du composé C_nSO₃ de stade 1, obtenu par action d'une solution de SO₃ dans SO₂, dans le graphite.

Les tableaux II₃ et II₄ montrent un exemple d'analyse chimique et radio-cristallographique de ces matériaux. La composition est très proche de C_6SO_3 .

Cette méthode bien que de cinétique un peu plus lente, compte tenu de la température d'insertion à $-10^\circ C$, est intéressante dans la mesure où elle nous dispense des aléas dus à la manipulation de SO_3 liquide pendant plusieurs jours. C'est la raison pour laquelle nous avons systématiquement utilisé cette méthodologie pour la préparation d'échantillons de composés d'insertion de premier stade $G-SO_3$ pour la suite de notre travail.

C.1.3 Action de SO_3 gaz sur le graphite.

Pour réaliser nos manipulations nous partons d'anhydride sulfurique distillé et stocké dans des ampoules en verre scellée comportant une "queue de cochon". Ces ampoules sont ensuite adaptées au montage représenté par la Fig II₅.

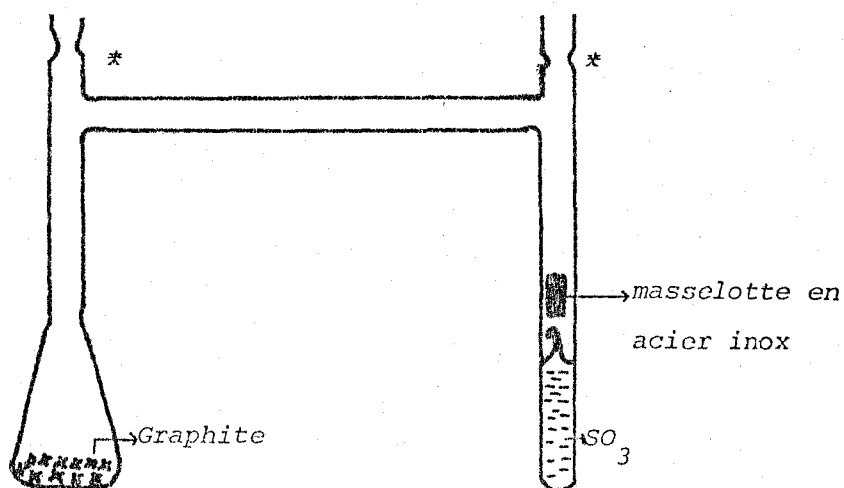


FIG. II₅ : Insertion de l'anhydride sulfurique en phase gaz

* scellement sous vide

Le graphite y est introduit, séché sous vide et l'appareillage est ensuite scellé toujours sous vide. La méthodologie utilisée pour une insertion est celle dite, du tube à deux boules. Après bris de l'ampoule par une masselotte en acier inox, le graphite et l'anhydride sulfurique sont maintenus à des températures telles que celle du graphite en cours d'insertion soit supérieure à celle de l'anhydride sulfurique. Les températures utilisées habituellement sont 45°C pour le graphite et 38°C pour SO_3 .

Le premier stade est obtenu en 4 à 5 jours. On élimine les vapeurs résiduelles de SO_3 par piégeage en refroidissant pendant quelques minutes la partie contenant SO_3 , puis le réacteur contenant le graphite inséré est séparé du reste de l'appareillage par scellement sous vide.

Les tableaux II_5 et II_6 donnent les analyses chimique et radiocristallographique du matériau obtenu.

Echantillon en gramme	C m.moles	H ⁺ m.moles	S ^{VI} m.moles	C/S	H ⁺ /S
1g	50,07	7,89	5,06	9,77	1,56

Tableau II_5 : Analyses élémentaires du composé $C SO_3$ de stade 1, obtenu par action de SO_3 gaz sur du ^{12}C graphite.

$d_{exp}^{\circ}(\text{Å})$	3,97	2,65	1,99	1,61	1,32	$n = 1$ $e = 4,60$ $I_c = 7,95 \text{ Å}^{\circ}$
Int	FF	F	f	m	ff	
ool	002	003	004	005	006	
$d_{cal}^{\circ}(\text{Å})$	3,98	2,65	1,99	1,59	1,33	

Tableau II_6 : Diffractogramme R.X. du composé $C SO_3$ de stade 1, obtenu par action de SO_3 gaz sur du ^{12}C graphite.

Bien que les temps de contact soient du même ordre de grandeur, tant pour une insertion à partir de SO_3 gaz que pour une insertion à partir de SO_3 liquide, nous remarquons que la richesse en SO_3 des matériaux de premier stade, est beaucoup plus faible pour les matériaux obtenus par voie gaz que pour ceux obtenus par voie liquide ou en solution dans SO_2 soient des matériaux obtenus, de formule, C_{10}SO_3 et C_6SO_3 ; FUZELLIER (10) obtient un même résultat puisqu'il propose respectivement C_{10}SO_3 et C_5SO_3 . Nous remarquons en outre une variation notoire de l'épaisseur de la couche insérée qui passe de 4,65 Å pour un matériau de premier stade obtenu par voie liquide à 4,50 Å pour celui obtenu par voie gaz. Nous verrons dans la suite de ce chapitre l'importance de cette remarque.

II.C.2. Obtention de matériaux de stades supérieurs

En dehors du travail de FUZELLIER (10) signalant la formation de stades supérieurs par désorption de SO_3 des matériaux de premier stade aucune donnée bibliographique, à notre connaissance, ne signale ces composés d'insertion. Nous nous sommes proposés de trouver une méthode expérimentale permettant de les obtenir directement par action de SO_3 , soit en phase liquide soit en phase gaz sur le graphite de Madagascar.

C.2.1. Action de SO_3 en phase liquide

Nous avons tout d'abord essayé d'obtenir un composé de stade supérieur par action directe de SO_3 liquide sur le graphite de Madagascar. Ainsi que nous l'avons signalé précédemment, l'obtention du matériau de premier stade C_6SO_3 nécessite un temps de contact d'une semaine, nous pouvions espérer obtenir des stades supérieurs en jouant sur le facteur temps. Tous nos essais se sont soldés par des échecs. En effet nous avons trouvé que si un premier stade nécessitait une réaction à 40°C pendant huit jours, le second stade est atteint en moins de cinq heures. Mais compte tenu de l'hétérogénéité des cristallités formant le graphite de Madagascar, il est quasiment impossible d'obtenir un stade pur en ne jouant que sur le temps de contact. Ceci nous a donc amenés à rechercher une autre méthodologie.

Nous avons remarqué que l'anhydride sulfurique en solution dans l'anhydride sulfureux était absorbé dans sa quasitotalité par du graphite en excès ; nous avons essayé d'utiliser cette propriété pour obtenir des stades supérieurs. La formulation d'un matériau de premier stade étant proche de C_6SO_3 , nous sommes partis du principe que les stades supérieurs pouvaient avoir la formule générale $C_{6n}SO_3$, n étant le stade.

Nous avons traité des quantités connues de graphite de madagascar par des solutions d'anhydride sulfurique dans SO_2 liquide de manière à obtenir ces composés de formule générale $C_{6n}SO_3$ en partant du principe que tout l'anhydride sulfurique serait inséré dans le graphite.

Avec un temps de contact systématique de 12h pour que l'insertion puisse être totale, nous avons donc obtenu des matériaux de stade 2,3,4, et 5 à l'état pur. Les tableaux II₇ et II₈ donnent les résultats des analyses chimiques et radiocristallographiques ; la Fig II₆ représentant les spectres RX de ces matériaux de stades élevés.

Echantillon en gramme	C m.moles	S ^{VI} m.moles	H ⁺ m.moles	C/S	H ⁺ /S
1g	53,2	4,10	8,40	12,9	2

Analyse du composé C_nSO_3 de stade 2.

d_{exp} (Å)	3,76	2,83	1,88	1,61	$n = 2$ $e = 4,60 \text{ \AA}$ $I_c = 11,3 \text{ \AA}$
Int	FF	F	f	f	
001	003	004	006	007	
d_{cal} (Å)	3,77	2,82	1,88	1,61	

Diffractogramme R.X. du composé C_nSO_3 de stade 2

Echantillon en gramme	C m.moles	S ^{VI} m.moles	H ⁺ m.moles	C/S	H ⁺ /S
1g	55,2	3	6,3	18,4	2,1

Analyse du composé C_nSO₃ de stade 3

d _{exp} (Å)	3,66	2,9	-	1,81	1,62	n = 3 e = 4,55 Å I _c = 14,60 Å
Int	FF	F	-	f	f	
00l	004	005		008	009	
d _{cal} (Å)	3,65	2,9		1,82	1,62	

Diffractogramme R.X. du composé C_nSO₃ de stade 3.

Tableau II₇ : Composés d'insertion de stades supérieurs préparés par action sur le graphite de solution SO₃ dans SO₂.

Echantillon en gramme	C m.moles	S ^{VI} m.moles	H ⁺ m.moles	C/S	H ⁺ /S
1g	65	2,68	3,84	24,25	1,45

Analyse du composé C_nSO₃ de stade 4

$d_{exp}^{\circ}(\text{Å})$	3,57	2,96	-	-	1,63	$n = 4$
Int	FF	F			f	$e = 4,43 \text{ Å}$
00l	005	006	-	-	0011	$I_C = 18 \text{ Å}$
$d_{cal}^{\circ}(\text{Å})$	3,57	2,97	-	-	1,62	

Diffractogramme du composé C_nSO_3 de stade 4.

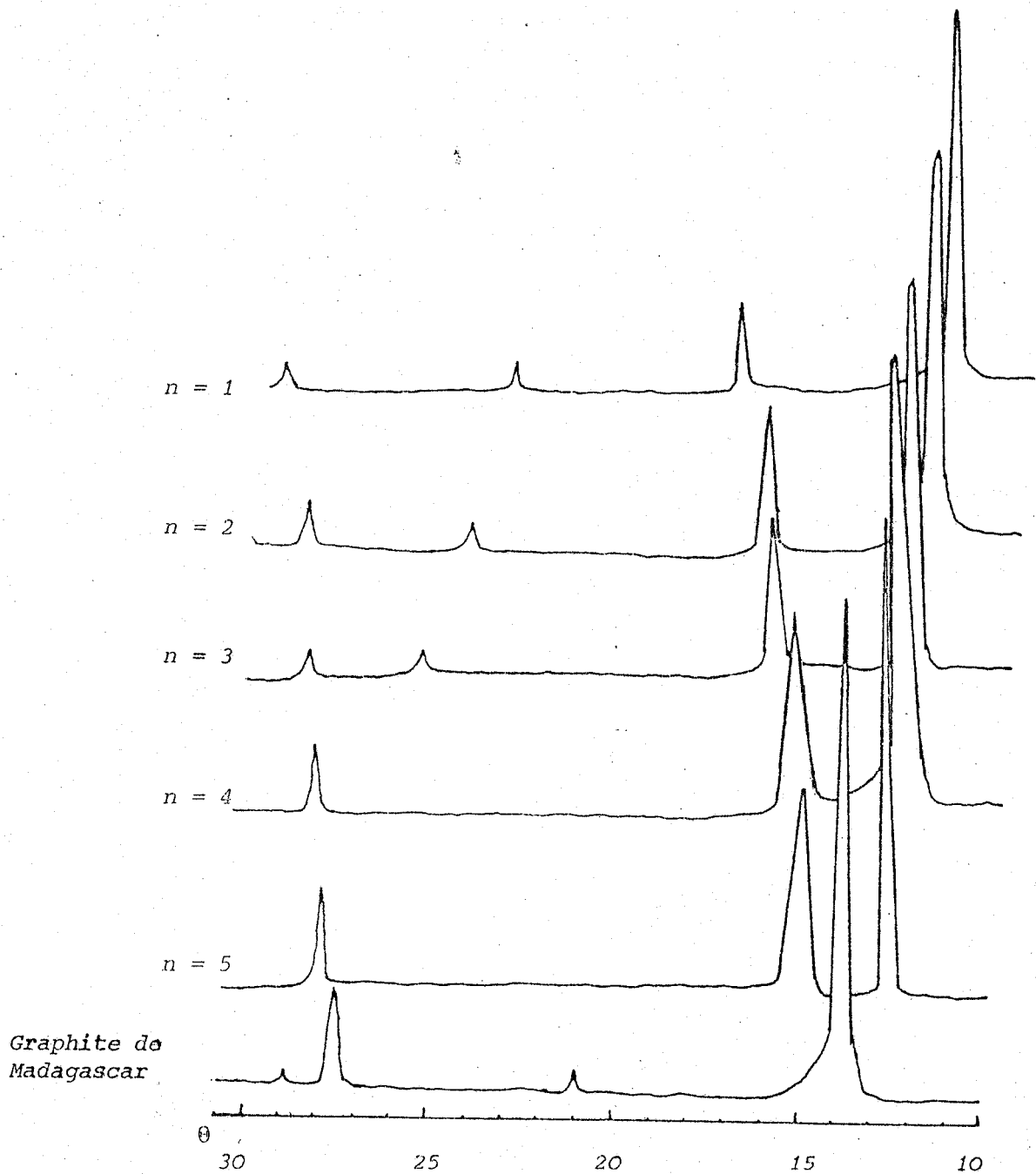
Echantillon en gramme	C m.moles	S ^{VI} m.moles	H ⁺ m.moles	C/S	H ⁺ /S
1g	67,5	1,67	2,89	40,5	1,73

Analyse du composé C_nSO_3 de stade 5

$d_{exp}^{\circ}(\text{Å})$	3,53	2,99	-	-	-	1,65	$n = 5$
Int	FF	F	-	-	-	f	$e = 4,35 \text{ Å}$
00l	006	007	-	-	-	0013	$I_C = 21,10 \text{ Å}$
$d_{cal}^{\circ}(\text{Å})$	3,52	3,01	-	-	-	1,62	

Diffractogramme du composé C_nSO_3 de stade 5.

Tableau II₈ : Composés d'insertion de stades supérieurs préparés par action de solution de SO_3 dans SO_2 .



Graphite de
Madagascar

FIG II : Diffractogramme R.X. des composés graphite- SO_3 de stade $n = 1, 2, 3, 4, 5$; et du graphite de Madagascar.

S'il est aisé de reproduire les matériaux de stade 2 à 4, le stade 5 n'a pu être obtenu qu'une seule fois à l'état pur, et les stades supérieurs purs n'ont pu être atteints par cette méthode d'insertion. Nous expliquons de la même manière nos échecs concernant l'obtention de stade deux à partir de SO_3 liquide. L'hétérogénéité des cristallites du graphite de Madagascar donne des cinétiques d'insertion différentes; qui empêche, même en présence de solution suffisamment diluée de SO_3 dans SO_2 liquide, de dépasser les stades 4 et 5, de manière homogène.

Néanmoins notre formulation hypothétique C_{6n}SO_3 est bien vérifiée pour les quatre premiers stades, ainsi que le montrent les tableaux II_7 , II_8 , mais dès le cinquième stade le problème d'échantillonnage peut apporter des distorsions entre résultats R.X. et analyse chimique.

Une remarque importante peut être faite sur ces matériaux de stades supérieurs. Au fur et à mesure que le stade augmente l'épaisseur e de la couche de composés insérés diminue. Pour des stades allant de 1 à 5, elle passe successivement de $4,65 \text{ \AA}$ à $4,60 \text{ \AA}$, $4,55 \text{ \AA}$, $4,45 \text{ \AA}$ à $4,35 \text{ \AA}$. En reportant ces valeurs en fonction du stade Fig II_7 , on voit que pour les quatre premiers stades la variation de e est quasiment linéaire.

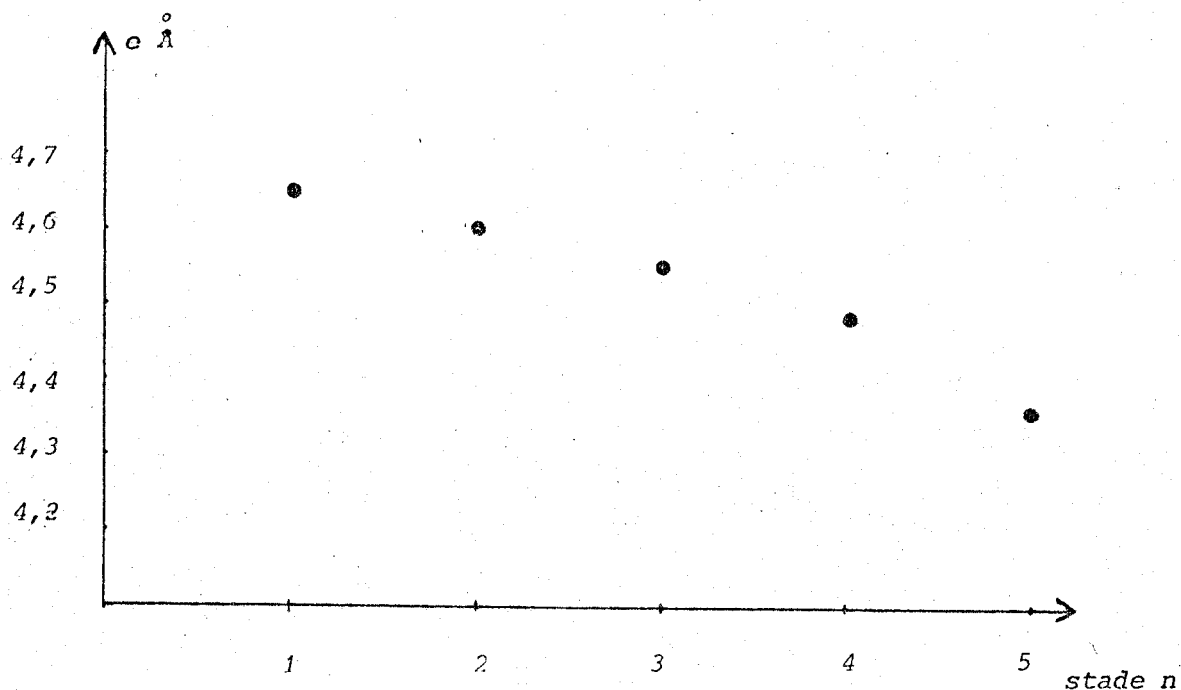


Fig : II_7 : Variation de l'épaisseur, e , de la couche de l'espèce insérée en fonction du stade.

Nous nous sommes posés la question de savoir si cette variation de e dépendait effectivement de la valeur du stade ou de la méthode expérimentale utilisée. En effet nous avons l'habitude d'utiliser des quantités de graphite et d'anhydride sulfureux solvant de SO_3 quasiment constantes au cours de nos réactions. Il était donc possible que le paramètre, concentration de SO_3 dans SO_2 liquide, soit le véritable responsable de la variation de la valeur de e .

Nous avons donc sélectionné le stade le plus élevé et le plus facile à obtenir de façon reproductible par notre méthode ; c'est-à-dire le troisième stade.

Pour des rapports de volume SO_3/SO_2 liquide de $2 \cdot 10^{-2}$ nous obtenons une valeur de e reproductible égale à $4,55 \text{ \AA}$. Lorsque le rapport des volumes passe à 10^{-2} , l'épaisseur de la couche insérée e , a la valeur de $4,35 \text{ \AA}$ et pour des rapports de volume égaux à $0,910^{-1}$ et $0,610^{-1}$ e diminue jusqu'à la valeur de $4,25 \text{ \AA}$.

Ces résultats montrent donc que plus SO_3 est dilué plus l'épaisseur des espèces insérées diminue. La valeur la plus faible obtenue est de $4,25 \text{ \AA}$. Nous avons voulu vérifier si ces variations de e s'obtenaient pour le premier stade. Nous avons déjà montré précédemment que, pour un rapport de volume SO_3/SO_2 liquide, habituellement utilisé de l'ordre de $1/2$ l'épaisseur est égale à $4,65 \text{ \AA}$, valeur reproductible et quasi-identique à celle trouvée pour une insertion à partir d'une action directe de SO_3 liquide sur le graphite.

Un essai avec une dilution de 10 donne un matériau de premier stade, pour lequel, l'épaisseur de la couche insérée, e vaut $4,44 \text{ \AA}$ seulement.

Nous voyons donc que l'épaisseur de la couche des espèces insérées diminue bien avec la concentration, ceci pourrait s'expliquer par la nature différente des espèces insérées, soit SO_3 monomère soit SO_3 polymérisé compte tenu de la structure des solutions de l'anhydride sulfurique dans l'anhydride sulfureux liquéfié selon la concentration (9)

Nous avons cherché à vérifier si le phénomène de la variation de e selon le stade se retrouvait lorsque l'on insère SO_3 en phase gazeuse.

C.2.3. Action de SO_3 gaz sur le graphite

Deux méthodes directement calquées sur les insertions en phases liquides pouvaient nous permettre d'accéder à des stades supérieurs. En jouant sur la pression partielle de SO_3 nous pouvions espérer retrouver des résultats comparables à ceux obtenus lors des variations de concentration de SO_3 dans SO_2 liquide, aux faibles pressions SO_3 se trouvant préférentiellement sous forme monomère.

Nous n'avons pas néanmoins retenu cette méthodologie, car la mise au point d'une technique permettant de connaître avec précision à tout moment la pression partielle de SO_3 dans le réacteur est très délicate et nous avons préféré reporter cette étude ultérieurement.

Nous avons donc utilisé la méthode de la réaction totale, avec formule préétablie ; comme le premier stade a une formule proche de $C_{10}SO_3$ nous avons supposé que la formule générale serait $C_{10n}SO_3$. Nous avons ainsi obtenu un second stade en faisant réagir, selon cette stoechiométrie du graphite et de l'anhydride sulfurique grâce au montage représenté par la Fig II₅. Cette méthode ne peut malheureusement être appliquée aisément aux stades supérieurs à 2, que nous avons néanmoins obtenu ; tableau II₉, II₁₀.

Echantillon en gramme	C m.moles	S ^{VI} m.moles	H ⁺ m.moles	C/S	H ⁺ /S
1g	51,95	4,66	10,17	11,15	2,18

Tableau II₉ : Analyse du composé C_nSO_3 de stade 2
obtenu par action de SO_3 gaz sur le graphite.

d_{exp}° (Å)	3,72	2,80	-	1,88	1,61	$n = 2$ $e = 4,46 \text{ \AA}$ $I_c = 11,40$
Int	FF	F	-	f	ff	
001	003	004	-	006	007	
d_{cal}° (Å)	3,80	2,85	-	1,90	1,63	

Tableau II₁₀ : Diffractogramme du composé C_nSO_3 de stade 2
obtenu par action de SO_3 gaz sur le graphite.

En effet contrairement aux insertions de SO_3 en solution dans SO_2 , il est impossible d'homogénéiser l'insertion ; les couches supérieures de la masse de graphite absorbent d'avantage de SO_3 que la partie inférieure de cette même masse de graphite.

Pour palier à cette difficulté, nous avons disposé le montage de la Fig II₅ sur une table vibrante. 5g de graphite à insérer sont disposé dans un erlen meyer de 500cm³ relié par un tube étroit à la source d'anhydride sulfurique ; l'agitation de la table permet d'homogénéiser le contact graphite SO_3 gaz. Nous avons obtenu ainsi un quatrième stade à l'état pur ; (tableaux II₁₁, II₁₂) bien que nous soyons partis d'une quantité de SO_3 correspondant à un 3ème stade.

Echantillon en gramme	C m.moles	S ^{VI} m.moles	H ⁺ m.moles	C/S	H ⁺ /S
1g	63,4	2,43	5,25	26,09	2,16

Tableau II₁₁ : Analyse du composé C_{10n}SO₃ de stade 4 obtenu par action de SO_3 gaz sur le graphite.

d_{exp}° (Å)	3,58	2,96	-	-	1,62	$n = 4$ $e = 4,44 \text{ \AA}$ $I_C = 17,84$
Int	FF	F	-	-	f	
00l	005	006	-	-	0011	
d_{cal}° (Å)	3,57	2,97	-	-	1,62	

Tableau II₁₂ : Diffractogramme R.X. du composé C_{10n}SO₃ de stade 4 obtenu par action de SO_3 gaz sur le graphite.

Nous remarquons les points suivants : La richesse en SO_3 est beaucoup plus élevée que la formule prévue C_{10n}SO₃ bien que cette richesse en soufre n'atteint pas la valeur de la formule prévue pour des insertions en phase liquide.

Par ailleurs nous remarquons qu'à stade équivalent la valeur de e est toujours plus faible pour une insertion en phase gaz que pour une inser-

tion à partir de SO_3 en solution dans SO_2 . Cette épaisseur diminue également lorsque le stade augmente lors de cette insertion en phase gaz. Bien entendu ces résultats sont encore fragmentaires, nous comptons développer par la suite l'étude de l'insertion en phase gaz.

II.D Conclusion

Après avoir confirmé les résultats de Yaddaden (12) concernant l'insertion de SO_3 en phase liquide des matériaux de premiers stades ; nous avons mis au point une méthode permettant d'obtenir les stades élevés (jusqu'à 4) par insertion. Nous avons également abordé l'étude de l'insertion de SO_3 en phase gaz. Nous avons remarqué uniquement à partir des analyses chimiques et radiocristallographiques que les matériaux obtenus à partir de SO_3 liquide ou gazeux, étaient nettement différents, tant par leur formulation que par leur structure. Pour cette dernière on remarque une variation de l'épaisseur de la couche insérée, celle-ci diminuant lorsque le stade augmente. Il est donc nécessaire à cette étape du travail de voir si les autres propriétés physiques et chimiques reflètent à la fois cette disparité et l'évolution géométrique des matériaux lors des variations des stades.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J. BERNARD Thèse Paris (1957).
- 2 - G. NICKLESS, *Inorganic Sulphur chemistry*, Elsevier Publishing compagny, (1968).
- 3 - B. VANDORPE, Thèse Lille (1966).
- 4 - D.C. ABERCROMBY, R.A HYNE et P.F. Tile, *J. Chem. Soc.* (1963) p. 5812.
- 5 - R. WESTRIK et C.H. Mc GILLAVRY, *Acta Cryst.* 7, (1954) 764.
- 6 - A.F. WELLS *Structural Inorganic Chemistry* Clarendon Press Oxford 1975.
- 7 - E.S. SCOTT et L.F. AUDRIETH, *J. Chem. Educ.*, 31, (1954) 174.
- 8 - B. ISKANDER, P. VAST, A. LORRIAUX-RUBBENS, M.L. DELE-DUBOIS, Ph. TOUZAIN, *Mat. Dci. Eng.* 43. (1980) p. 59
- 9 - Y. Dc. MAUDUIT. G,H. WEINREICH, *C.R. Acad. Sci. Paris t 268* (1969) p. 1296.
- 10 - FUZELLIER, Thèse, Nancy (1974).
- 11 - FUZELLIER, HEROLD, *Proceeding of the IV th London, Carbone internat. Conférence.* (1974) p. 327.
- 12 - A. YADDADEN, Thèse 3ème cycle Lille (1981).
- 13 - A. YADDADEN, M. LADJADJ, et P. VAST. *Revue de Chimie Minérale* 19- (1982) p. 602.
- 14 - B. ISKANDER Thèse 3ème cycle Lille (1980)
- 15 - VITSE Thèse Montpellier (1969).
- 16 - R. DEVRIES et F.C. MULHOFF *acta crystallo. B.* 25 (1969). P. 1696.

CHAPITRE 3

CHAPITRE III : ETUDE DES MATERIAUX GRAPHITE-SO₃

Nous venons de voir que nous avons préparé des matériaux graphite-SO₃ de stades divers obtenus par insertion de SO₃, soit en phase liquide soit en phase gazeuse. A partir des analyses élémentaires et radiocristallographiques, nous avons remarqué d'une part, la dissemblance de ces deux types de matériaux d'autre part, une forte variation de l'épaisseur de la couche des molécules insérées en fonction du stade.

Nous pouvons donc supposer que la nature structurale de l'anhydride sulfurique inséré varie selon le mode d'insertion et selon le stade. C'est ce que nous avons voulu étudier dans ce chapitre.

III.A Etude par spectrométrie Raman du matériau graphite-SO₃

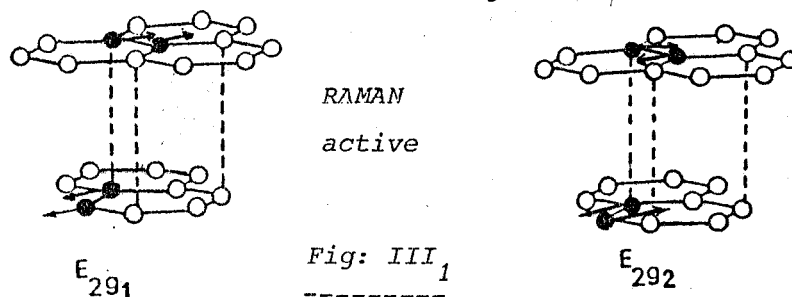
La spectrométrie Raman peut être une excellente méthode d'investigation dans l'étude du matériau d'insertion graphitique. Deux domaines peuvent être explorés: d'une part la structure des molécules insérées, (1). (2). (3). d'autre part les perturbations du réseau graphitique selon la nature des espèces insérées (4). La difficulté inhérente à l'étude des molécules insérées, compte tenu de la diversité des matériaux à étudier, nous amène à examiner essentiellement la perturbation du réseau graphitique, afin de tenter d'expliquer les variations de "e" selon le mode d'insertion et le stade.

A.1 Rappels théoriques.

Le réseau graphitique demeure inchangé par un ensemble d'opérations qui constitue le groupe D_{6h}^4 . La maille élémentaire du graphite contient quatre atomes de carbone; elle possède donc six modes normaux de vibrations:

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

Seuls les deux modes E_{2g} sont actifs en Raman, ils sont observés à 42 et 1582 cm^{-1} . Ce dernier mode E_{2g2} est de loin le plus intense.



Lorsque l'on insère entre les plans carbonés des molécules ou atomes, on observe pour la vibration E_{2g2} un glissement de fréquence vers des valeurs plus hautes et un dédoublement de cette bande à partir du stade 3. DRESSELHAUS (4) explique ce phénomène de la manière suivante : dès le troisième stade, il existe des plans non en contact avec les molécules insérées ; l'auteur appelle E_{2g2}° le mode correspondant à ces plans carbonés non en contact avec l'espèce insérée, contrairement à \hat{E}_{2g2} qui correspond aux plans en contact avec les molécules insérées. Pour les composés d'insertion avec $AlCl_3$ et $FeCl_3$, DRESSELHAUS a montré que les fréquences correspondant aux deux modes \hat{E}_{2g2} et E_{2g2}° glissaient vers la valeur 1603 cm^{-1} pour le premier mode et 1582 cm^{-1} pour le second mode ; lorsque le stade augmente ; ce glissement est linéaire en fonction de l'inverse du stade $1/n$; si la valeur limite de 1582 cm^{-1} pour E_{2g2}° est cohérente avec le mode de vibration du graphite pur, non inséré, le mode \hat{E}_{2g2} tend vers la valeur 1603 cm^{-1} , valeur qui serait donc la valeur limite pour un plan de graphite en contact d'espèces insérées quelles qu'elles soient dans un stade infini. (9). (10).

Nous avons voulu voir si cette relation spectroscopique se retrouvait pour nos composés accepteurs graphite - SO_3 .

A.2 Données expérimentales (*)

Les spectres Raman du réseau graphitique de nos différents échantillons ont été enregistrés à l'aide de la micro-sonde Mole utilisée(5) en mode "spectre". Ceci permet l'enregistrement du spectre Raman dans une zone préalablement sélectionnée au microscope optique ; cette zone a un diamètre pouvant, selon le besoin, être ajusté entre $1\text{ }\mu\text{m}$ et quelques dixièmes de μm . Le spectromètre est constitué par un monochromateur double à réseaux holographiques concaves ; le détecteur est un photomultiplicateur R.C.A.C. 31034A refroidi à -20°C par effet Peltier ; Un microordinateur TRACOR.TN 1710 permet l'accumulation et le traitement des spectres ; Le Laser excitateur à argon ionisé a été utilisé sur la raie de $514,5\text{ nm}$; La plupart du temps, les échantillons ont été disposés dans des cellules à section rectangulaire ($7 \times 3\text{ mm}$) en verre "pyrex" de faible épaisseur afin d'éviter toute distorsion du signal optique.

(*) en collaboration avec P. DHAMELINCOURT et M.C. DHAMELINCOURT

Nous avons remarqué une grande sensibilité de nos composés d'insertion à l'impact du faisceau laser. La figure III₂ montre, pour un premier stade, obtenu à partir de SO₃ liquide, les spectres avec une puissance élevée du laser: On remarque un dédoublement de la raie du mode E_{2g2} alors que pour un composé de premier stade il ne devrait y avoir qu'une seule bande. Il y a donc une perturbation locale du matériau graphitique.

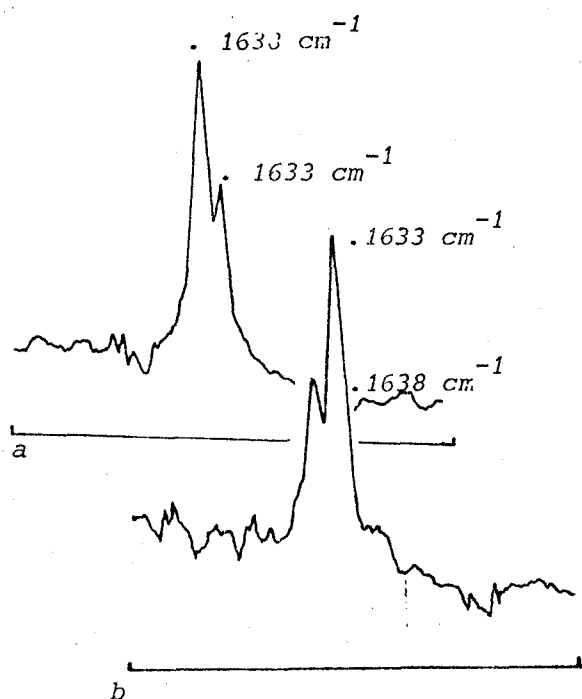


Fig: III₂
 -----2 a) grain bleu de G-SO₃ traité à p = 100 mW
 b) même grain de G-SO₃ traité à p = 200 mW

Pour éviter ce problème, nous avons travaillé avec des échantillons immergés dans SO₂ liquide. Le dioxyde de soufre a été choisi pour plusieurs raisons :

- son spectre n'interfère pas avec celui du graphite inséré,
- les matériaux G-SO₃ sont stables dans SO₂ liquide,
- SO₂ joue le rôle de fluide caloporteur qui élimine la chaleur produite au niveau de la surface irradiée par le faisceau laser.

Nous avons remarqué une stabilité exemplaire du composé d'insertion.

La figure III₃ montre le résultat reproductible ainsi obtenu. La fréquence mesurée est alors de 1635 cm^{-1} .

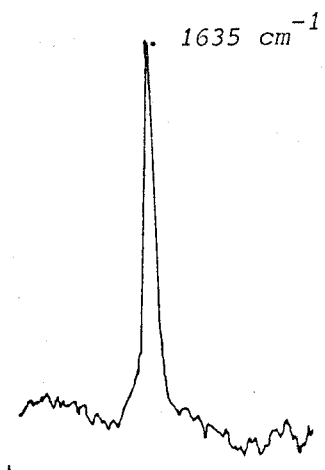


Fig: III₃ Grain bleu d'un G-SO₃ n=1 traité à p = 20 mW

A.3 Etude des composés obtenus à partir de SO₃ liquide (6)

Nous avons réalisé les spectres des quatre premiers stades. La figure III₄ montre les résultats obtenus. Pour les deux premiers stades, on n'observe que la bande \hat{E}_{2g2}° ; selon la notation de DRESSELHAUS, le dédoublement s'observe pour les stades 3 et 4. C'est ce que l'on observe sur nos composés de stades élevés, l'intensité de la bande \hat{E}_{2g2}° augmente lorsque l'on passe du troisième au quatrième stade, ce qui est normal puisque l'on passe d'un plan carboné non perturbé (stade 3) à deux plans non perturbés (stade 4).

Si nous reportons les valeurs de \hat{E}_{2g2}° en fonction de l'inverse du stade, on obtient la droite représentée sur la figure III₅. Cette droite passe par la valeur de 1603 cm^{-1} pour un stade infini, Or, c'est cette même valeur que DRESSELHAUS proposait comme valeur limite pour un stade infini.

Si l'on considère la vibration correspondant au mode \hat{E}_{2g2}° , nous n'avons que deux valeurs, valeurs des stades 3 et 4. Néanmoins, on remarque que ces deux points sont alignés avec la valeur 1582 cm^{-1} (valeur du graphite non inséré) pour un stade infini. Ce résultat est également en accord avec celui de DRESSELHAUS (4). Il est à remarquer que si la valeur limite pour un stade infini de 1603 cm^{-1} se vérifie pour tous les composés d'insertion accepteurs (4), la loi linéaire \hat{E}_{2g2}° en fonction de l'inverse du stade pour les autres

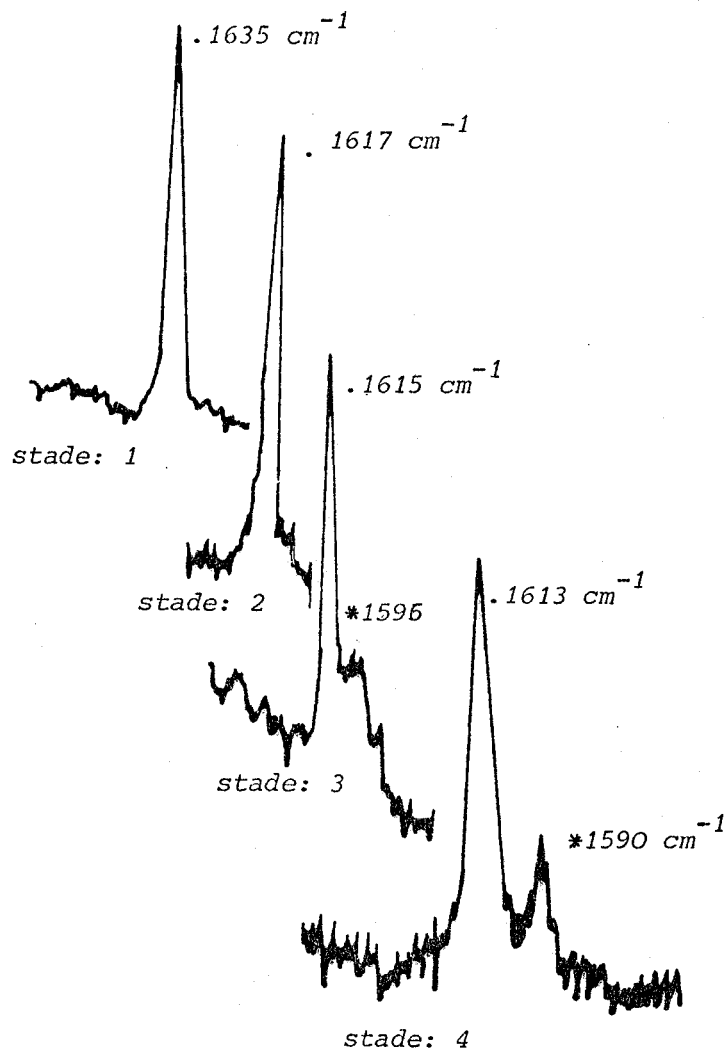
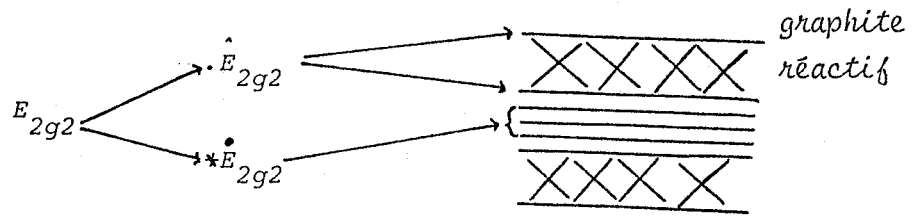


Fig:III₄ Spectres Raman des matériaux G-SO₃

composés, autres que AlCl_3 et FeCl_3 se vérifie beaucoup moins ; alors que nos résultats suivent cette linéarité pour les matériaux d'insertion graphite SO_3 liquide.

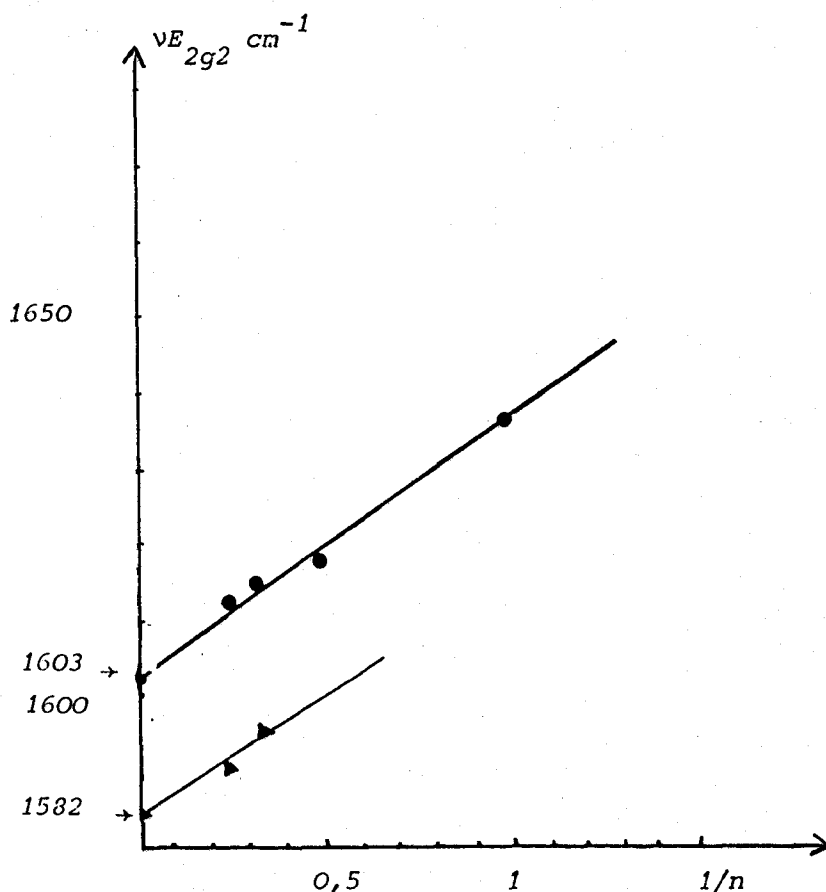


Fig:III-5 $\nu \hat{E}_{2g2}$ et $\nu \overset{\circ}{E}_{2g2}$ en fonction de l'inverse du stade

A.4 Etude des composés obtenus à partir de SO_3 gaz

Cette étude n'a été abordée qu'à la fin de ce travail, suite aux remarques que nous avons faites sur la disparité de ces matériaux vis à vis de ceux obtenus à partir de SO_3 liquide. Pour l'instant, nous avons les spectres Raman des deux premiers stades où la vibration du mode \hat{E}_{2g2} a comme valeurs, 1638 cm^{-1} et 1628 cm^{-1} , soit des fréquences nettement supérieures à celles correspondant aux composés de même stade, obtenus à partir de SO_3 liquide. La figure III-6 montre les spectres obtenus.

Il serait intéressant dans l'avenir de voir si ces matériaux respectent la théorie de DRESSELHAUS.

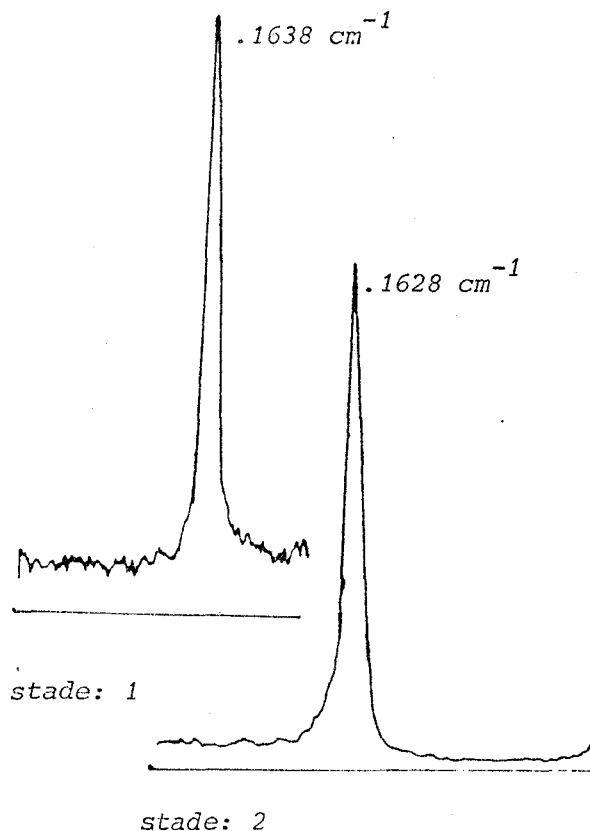


Fig:III₆ Spectres Raman des matériaux G-SO₃ obtenus en phase gaz

A.5 Utilisation de la spectrométrie Raman pour étudier la cinétique de l'insertion de SO₃ dans le graphite

Nous avons utilisé les résultats précédents pour tenter d'apprécier une cinétique d'insertion. Déjà HAMWI (8) a montré, par diffraction neutronique, que l'on passe successivement d'un stade plus élevé au stade immédiatement moins élevé lorsque l'on insère, par voie gazeuse, du potassium.

Nous avons utilisé le montage représenté sur la figure III₇.

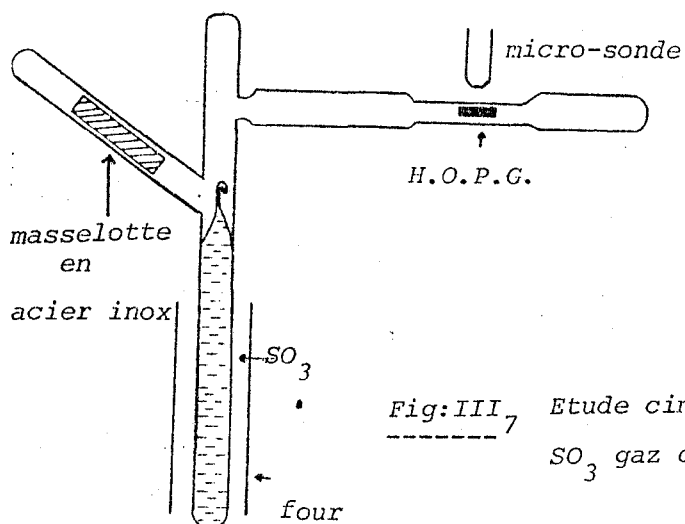


Fig:III₇ Etude cinétique de l'insertion de SO₃ gaz dans le H.O.P.G.

De l'anhydride sulfurique stocké dans une ampoule scellée est libéré dans une enceinte contenant un fragment de H.O.P.G. On observe les spectres que nous présente la figure III₈. L'enregistrement a été fait sur 24 heures de contact. Au bout de ce laps de temps, on remarque que le centre du fragment du H.O.P.G. donne un spectre équivalent à du graphite non inséré ; Par contre, le spectre du bord du pseudo monocristal évolue lentement. Au départ, bien entendu, la fréquence du mode E_{2g2} est de l'ordre de 1581,8 et très rapidement (6 heures) cette fréquence glisse à 1615 cm^{-1} avec un épaulement à 1629 cm^{-1} , puis nous voyons une inversion des intensités de ces bandes pour avoir une inversion totale au bout de 22 heures.

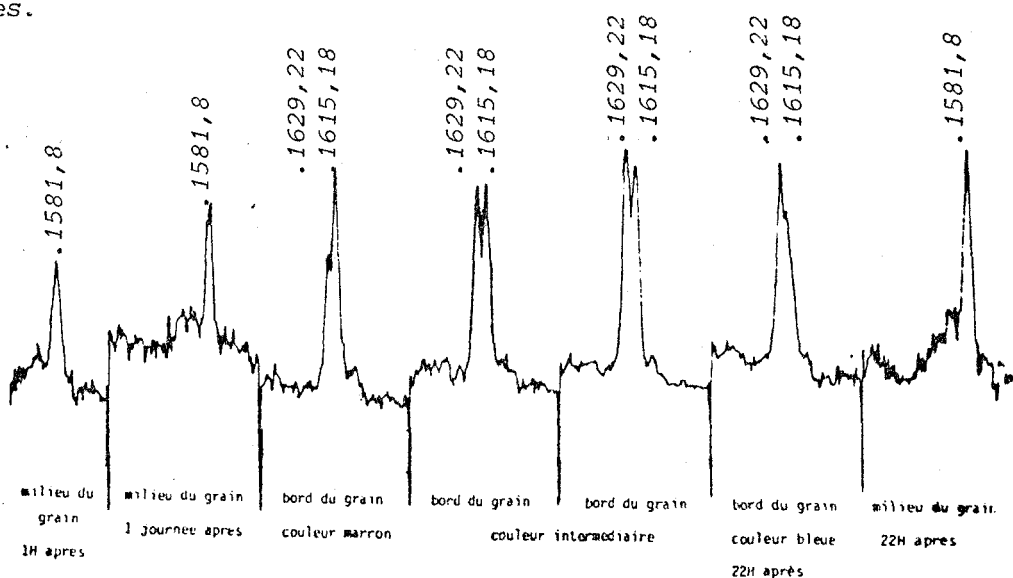


Fig:III₈ Cinétique d'insertion de SO_3 gaz dans le H.O.P.G.

Cette fréquence de 1629 cm^{-1} peut être attribuée à un deuxième stade, et celle de 1615 cm^{-1} pourrait sans doute être attribuée à un troisième stade, mais il faudrait le vérifier en isolant un composé graphite SO_3 de troisième stade, ce que nous n'avons pas encore réalisé.

Pendant l'insertion, l'examen au microscope optique montre qu'à la bande 1615 cm^{-1} on peut associer une couleur marron, alors que la couleur bleutée apparaît pour le deuxième stade à 1629 cm^{-1} . Cette expérience montre la lenteur de la propagation du front d'insertion dans un fragment de H.O.P.G.

Cette lenteur se vérifie davantage lors d'une insertion en phase

liquide. La figure III₉ montre l'appareillage que nous avons utilisé pour réaliser cette étude.

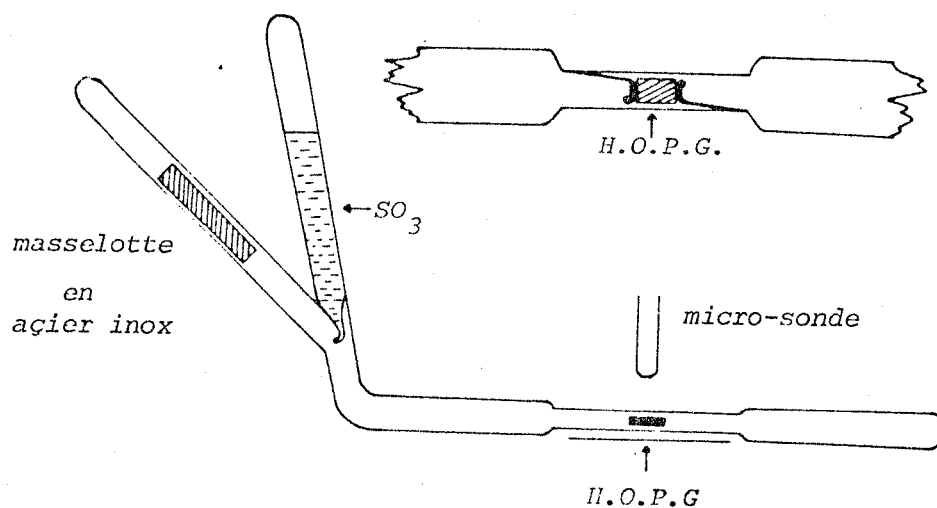


Fig:III₉ Etude cinétique de l'insertion de SO_3 liquide dans le H.O.P.G.

Le morceau de H.O.P.G. étant maintenu par deux aiguilles de verre soudées au réacteur, le SO_3 liquide est introduit rapidement, et mouille toute la surface du morceau de H.O.P.G.. Au bout d'une journée de contact, il n'apparaît pas de variation du spectre permettant de conclure à un début d'insertion (figure III₁₀)

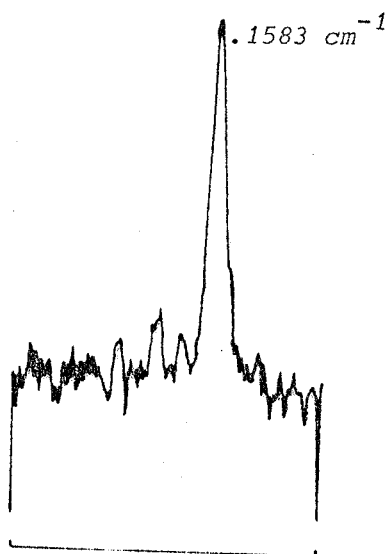


Fig:III₁₀ Cinétique d'insertion du SO_3 liquide dans le H.O.P.G.

III.B Etude du transfert de charge dans les matériaux graphite SO_3

Les résultats en spectrométrie Raman exposés précédemment montrent une perturbation du réseau graphitique en fonction, du stade, de la molécule insérée et de la méthode d'insertion utilisée. Cette perturbation peut s'expliquer par une variation des distances intraplanaires C - C (11) selon la nature des composés insérés. Cette variation est elle-même fonction de la densité des charges délocalisées sur les plans graphitiques. Il nous a donc semblé indispensable de relier nos résultats spectroscopiques au transfert de charge entre espèces insérées et plans carbonés.

Comme le concept de transfert de charge diffère selon les auteurs, il est nécessaire tout d'abord de faire le point sur cette notion de transfert de charge.

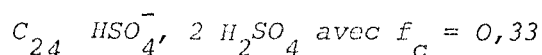
B.1 Généralités sur le transfert de charge, f_c , dans les composés graphitiques

Il est habituellement admis que les couches du réactif inséré cèdent (composés des donneurs) ou reçoivent (composés des accepteurs) des électrons, créant ainsi dans les feuillets graphitiques des électrons, ou des trous, mobiles, c'est ce que l'on appelle "transfert de charge", f_c . La conductivité des plans graphitiques, supérieure après insertion à celle du graphite initial, est attribuée à cette variation de charge dans les bandes de conduction ou de valence, les couches d'insertion n'étant pas en général, conductrices. Par contre, ces dernières, responsables de la dilatation globale selon l'axe c, contribuent à la diminution de la conductivité selon cet axe, par simple effet géométrique.

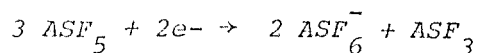
L'étude du transfert de charge a fait l'objet de nombreux travaux (12). Les premières théories ont traité les composés d'insertion comme du graphite dopé où l'insertion avait comme seul effet le déplacement du niveau de Fermi, mais récemment, il est apparu que cette répartition des charges était inhomogène. A partir de la mesure des coefficients de transport, accessibles à partir d'études physiques telle que la réflectivité optique ou les oscillations

quantiques etc... ; Il est possible actuellement de définir le transfert de charge comme la fraction de charge libre qui contribue dans la bande Valence (accepteur) ou de conduction (donneur) par atome ou molécule du réactif inséré.

Cette définition du transfert de charge concerne le physicien ; mais le chimiste, lui, a un autre concept de ce transfert de charge. On peut définir f_{chim} comme étant la fraction de charge élémentaire qui est transférée par atome ou par molécule de réactif inséré ; autrement dit, c'est la fraction de l'espèce qui est formellement ionisée, l'autre partie restant neutre. UBBELOHDE (13), par exemple, étudiant l'insertion de l'acide sulfurique par voie électrochimique, et déterminant la concentration de HSO_4^- par gravimétrie, propose la formule :



Autre exemple très connu, la réaction d'insertion de ASF_5 :



si la réaction est totale $f_c = 0,67$, mais comme une partie de ASF_5 s'insère sans participer à cette réaction d'oxydoréduction, f_{chim} est inférieur à cette valeur (14).

En outre, si pour les molécules ionisées, toute la charge est délocalisée, $f_{chim} = f_{el}$; si par contre, il existe des liaisons covalentes, le graphite est oxydé et les électrons sont au moins partiellement localisés et $f_{chim} > f_{el}$.

Nous verrons plus loin à propos de nos résultats expérimentaux l'importance de cette remarque. Si l'on retient la notion de transfert de charge chimique pour caractériser nos matériaux, nous voyons que la comparaison de nos résultats entre eux et avec les données bibliographiques dépendent de l'évaluation de la quantité des molécules insérées non ionisées.

En effet, le chimiste tient compte, de manière implicite, de la richesse en composés insérés ; Or la richesse en molécules "neutres" peut varier d'un échantillon à l'autre pour un même matériau ; par exemple le composé de premier stade de formule C_6SO_3 varie d'une préparation à l'autre de C_6SO_3 à $C_{6,5}SO_3$.

C'est la raison pour laquelle nous avons essayé d'obtenir une

notation de ce transfert de charge proche de celle de l'électrochimiste qui, par coulométrie arrive à mesurer aisément la valeur de m de C_m^+ , dans les sels de graphite comme par exemple $C_{24}^+ HSO_4^-$, $2 H_2SO_4$ sans tenir compte de la richesse en molécules non ionisées. Dans notre travail, nous essayons d'accéder au transfert de charge, et plus particulièrement à la valeur de m dans C_m^+ , avec des méthodes non électrochimiques.

B.2 Détermination expérimentale du transfert de charge

Il n'est pas de notre intention de passer en revue toutes les techniques qui permettent, à partir d'analyses plus ou moins complexes, d'évaluer le transfert de charge, qu'il s'agisse de f_{chim} ou de f_{el} . Le tableau III₁ (12) montre la diversité des méthodes actuellement utilisées. E. Mc RAE montre que beaucoup d'expériences ont été entreprises pour la détermination de f_c , mais l'information obtenue est souvent indirecte, ce qui peut mener à l'existence de plusieurs valeurs pour un même composé.

Nous avons pensé que peut être cette diversité des résultats était due au fait que souvent, beaucoup d'auteurs ne maîtrisaient pas la formulation exacte de leurs composés graphitiques insérés, compte tenu du problème de la richesse évoqué précédemment.

Pour nos composés d'insertion $G-SO_3$, il nous a donc fallu mettre au point une méthode permettant d'accéder à la valeur de m dans C_m^+ . Nous avons repris le travail de YADDADEN ; en effet, il montre que lors de la formation de composés de premier stade, obtenus à partir de SO_3 liquide, il apparaît un dégagement de SO_2 proportionnel à la masse de graphite.

Ce dégagement de SO_2 s'explique par la réaction de réduction de SO_3 , réaction de couplage avec la réaction d'insertion dans le graphite - voir chapitre I - A partir de la quantité de SO_2 dégagé, YADDADEN montre qu'il se forme un macrocation de formule C_{66}^+ . Un dosage par oxydoréduction du matériau après hydrolyse donne une valeur C_{64}^+ , valeur cohérente avec celle trouvée à partir du dégagement de SO_2 . Nous en avons déduit que la méthode d'appréciation de m dans C_m^+ à partir d'un dosage, après hydrolyse, pouvait être appliquée à l'ensemble de nos matériaux. Néanmoins, pour éviter toute erreur due aux problèmes de la cinétique de réduction de C_m^+ et de la formation

Réactif	s	f	Technique
Br ₂	2	0,15-0,25	Réflexivité optique
	2	0,35	RMN du ¹³ C
	3	0,52	"
ICl	2	0,17-0,29	Réflexivité optique
NiCl ₂	2	0,07	Δ(C-C)
AlCl ₃	2	0,27-0,47	Réflexivité optique
FeCl ₃	1	0,08-0,18	E.L.L.S.
	2	0,06-0,18	"
	1,2	0,75	Spectr. I.R. Raman
SbCl ₅	3	0,95	"
	1	0,26	Δ(C-C)
	2	0,25-0,44	Réflexivité optique
	2	0,43	Oscillations dHvA
	3	0,49	"
SbF ₅	4	0,44	"
	1	0,19	RMN du ¹⁹ F
AsF ₅	1	0,26-0,44	Réflexivité optique
	2	0,30-0,51	"
	1	0,37	Oscillation SdH, dHvA
	2	0,41	"
	3	0,45	"
	1	0,24	Susceptibilité de Pauli
	2	0,48	"
	2	0,42	Oscillations dHvA
	2,3	0,22	"
	4	0,26	"
HNO ₃	1	0,3	XPS
	2	0,35	Δ(C-C)
	2	0,2	Réflexivité optique
	2	0,6	Oscillations MTO
	3	0,14	Oscillations dHvA
H ₂ SO ₄	1	0,12	RMN du ¹³ C

Tab:III₁ Valeur du transfert de charge, *f*, des composés d'insertion des accepteurs d'électrons, déduite de divers types de mesure. (12).

de résiduels, nous avons essayé de déterminer qu'elles étaient les conditions idéales expérimentales.

Nous avons procédé comme suit : un échantillon de G-SO₃ de premier stade, de masse connue est hydrolysé à température constante dans une solution titrée de sels de Mohr. Après hydrolyse, l'excès de sels ferreux est dosé en retour par des sels cériques.

La figure III₁₁ montre les résultats obtenus pour différents échantillons en fonction du temps et pour deux températures. Il apparaît

sans ambiguïté que l'hydrolyse peut être considérée comme totale au bout de 5 heures. Nous avons donc systématiquement utilisé des temps d'hydrolyse supérieurs à 5 heures dans la suite de nos manipulations.

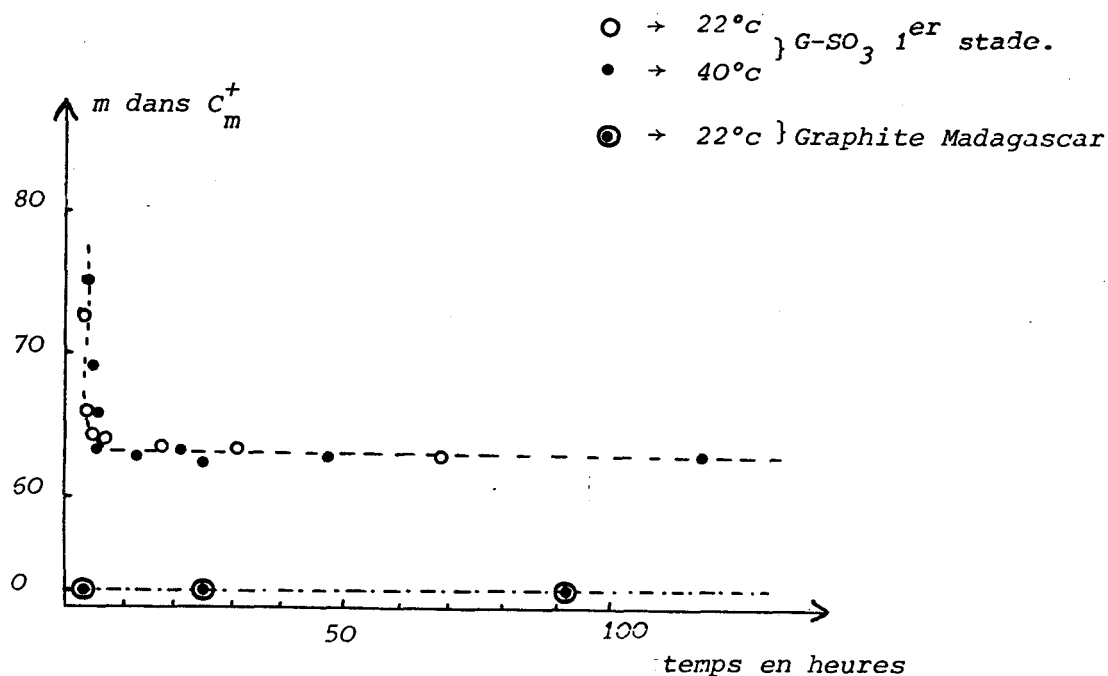


Fig: III₁₁ Etudes cinétiques

B.3 Détermination expérimentale de m dans le C_m^+ des matériaux graphique SO_3

En appliquant la méthodologie décrite plus haut, nous avons évalué la taille du macrocation C_m^+ pour les quatre stades obtenus à partir de SO_3 en solution.

Nous remarquons que m dans C_m^+ varie avec le stade, que cette variation est élevée du premier au second stade, puis on note une variation moins lente pour les stades les plus élevés. Il est à noter que la valeur de m dans C_m^+ , soit 64, pour un premier stade obtenu par action directe de SO_3 liquide, diffère de celle des matériaux obtenus en solution dans SO_2 .

Nous avons ensuite appliqué notre méthode d'évaluation du transfert de charge aux matériaux obtenus par insertion de SO_3 gaz dans le graphite.

Pour les trois stades que nous avons préparés, nous remarquons (tableau III₁) que les valeurs de m pour les stades élevés sont

Matériau G-SO ₃ obtenu par action sur le graphite de SO ₃ en	stade	f _c	m dans C _m ⁺
Phase liquide	1	0,61	64
en solution dans SO ₂	1	0,56	73,6
	2	0,29	186
	3	0,21	263
	4	0,25	258
phase gazeuse	1	0,66	75,86
	2	0,28	182,8
	4	0,24	264,77

Tab: III₂ Valeur du transfert de charge des matériaux G-SO₃
déduite par nos méthodes de mesure

semblables, que l'on parte du trioxyde de soufre en phase gaz ou liquide. Seules, les valeurs du premier stade, obtenues par ces deux méthodes, semblent être légèrement différentes. Ainsi la richesse ne semble donc pas intervenir, pour les stades obtenus par cette nouvelle méthodologie d'évaluation du transfert de charge, contrairement au premier stade, obtenu par action directe du trioxyde de soufre sur le graphite, pour lequel on obtient une valeur de m égale à 64, valeur comparable à celle déjà signalée par YADDADEN (17).

Nous reviendrons sur ce point dans le sous chapitre suivant.

Nous voyons l'intérêt de notre méthode de mesure du transfert de charge par la détermination de C_m⁺, puisque, bien que de formules différentes, les divers stades ont la même taille de macrocation, que l'on parte d'une action de SO₃ liquide dans SO₂ ou gaz sur le graphite. Si l'on porte la valeur de m des matériaux étudiés en fonction de l'inverse du stade (figure III₁₂), nous remarquons que la variation semble être linéaire.

Nous allons alors rapprocher ce résultat de celui obtenu au paragraphe précédent, donnant la variation de $\sqrt{\hat{E}}_{2g2}$ en fonction de 1/n (figure III₅). Nous obtenons alors une loi linéaire entre $\sqrt{\hat{E}}_{2g2}$

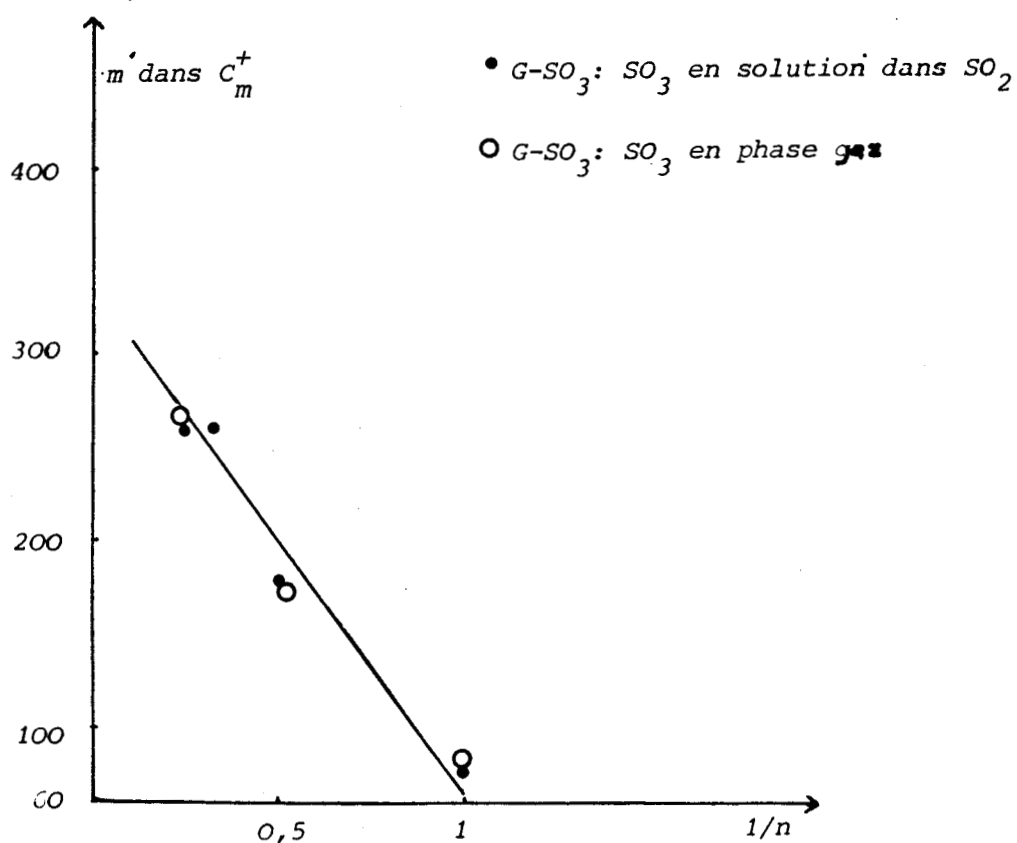


Fig:III₁₂ Relation entre le transfert de charge, m dans C_m^+ et l'inverse du stade

et m dans C_m^+ tel que nous le montre la figure III₁₃.

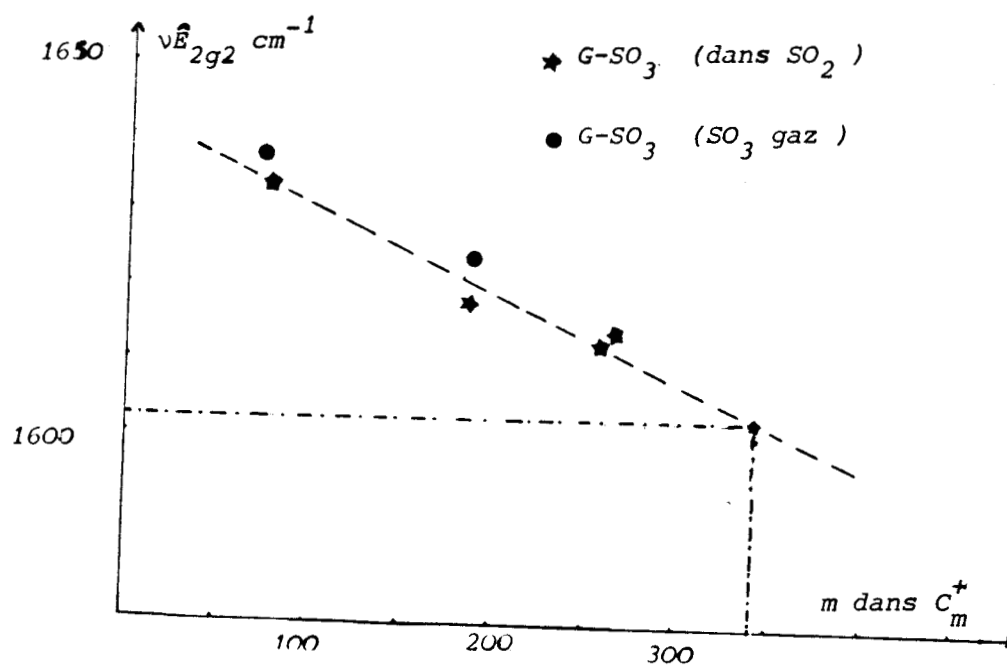


Fig:III₁₃ Relation entre le transfert de charge et la fréquence $\nu_{E_{2g_2}}$ Raman des différents stades du matériau G-SO₃

Il nous est impossible, pour l'instant avec les résultats fragmentaires en spectrométrie Raman, sur les matériaux graphite-SO₃ gaz, d'exploiter davantage la théorie issue des résultats de DRESSELHAUS. Néanmoins, nous voyons sur la figure III₁₃, que les points figuratifs des deux échantillons G-SO₃ gaz ne sont pas aberrants.

Si l'on reprend la théorie de DRESSELHAUS (4), la limite de \hat{E}_{2g2} à un stade n pour tous les composés accepteurs est de 1603-1605 cm⁻¹. La courbe \hat{E}_{2g2} en fonction de m sous-entend donc une limite de m comprise entre 300 et 350.

Ce résultat montrerait que l'insertion de SO₃ dans le graphite nécessite une oxydation minimale préalable, telle que l'on ait formation d'un macrocation dont la taille serait de l'ordre de C₃₀₀⁺ à C₃₅₀⁺. Lorsque l'on continue l'insertion, la taille du macrocation diminue alors avec le stade.

Ainsi que nous le verrons dans la suite du chapitre (III.C), nous avons déterminé la valeur de m pour des graphites désinsérés par chauffage à 450°C. Il se forme des résiduels et on trouve pour m des valeurs comprises entre 270 et 280. Bien entendu, nous avons vérifié que pour le graphite non encore inséré, la valeur de m était infinie puisqu'il n'y a pas de préoxydation du graphite (fig. III₁₁). Cette valeur de C₃₀₀⁺ à C₃₅₀⁺ semble donc cohérente comme valeur limite.

Nous nous sommes proposés de vérifier ces résultats avec les matériaux obtenus par désinsertion de SO₃ du composé de premier stade C₆SO₃.

Stade	formule	C _m ⁺	$\hat{\nu}E_{2g2}$
1	C ₆ SO ₃	C ₆₄ ⁺	1634 cm ⁻¹
2	C ₁₂ SO ₃	C ₁₈₆ ⁺	1617 cm ⁻¹
3	C ₁₈ SO ₃	C ₂₆₃ ⁺	1615 cm ⁻¹
4	C ₂₄ SO ₃	C ₂₅₈ ⁺	1613 cm ⁻¹

Tab. III₂ bis : Résumé des résultats des stades de G-SO₃ en solution dans SO₂

III.C Etude de la désinsertion de SO_3 du matériau graphite - SO_3

FUZELLIER (18) a montré que, par désinsertion de SO_3 , on obtenait les stades supérieurs. Ce phénomène est mis en évidence par les méthodes suivantes : Rx, dilatométrie, dosage. La figure III₁₄ montre un exemple de ces résultats. Partant d'un premier stade dont la valeur de "e" vaut 4,61 A, il trouve pour les stades immédiatement supérieurs des valeurs de "e" proches de 4,55 A.

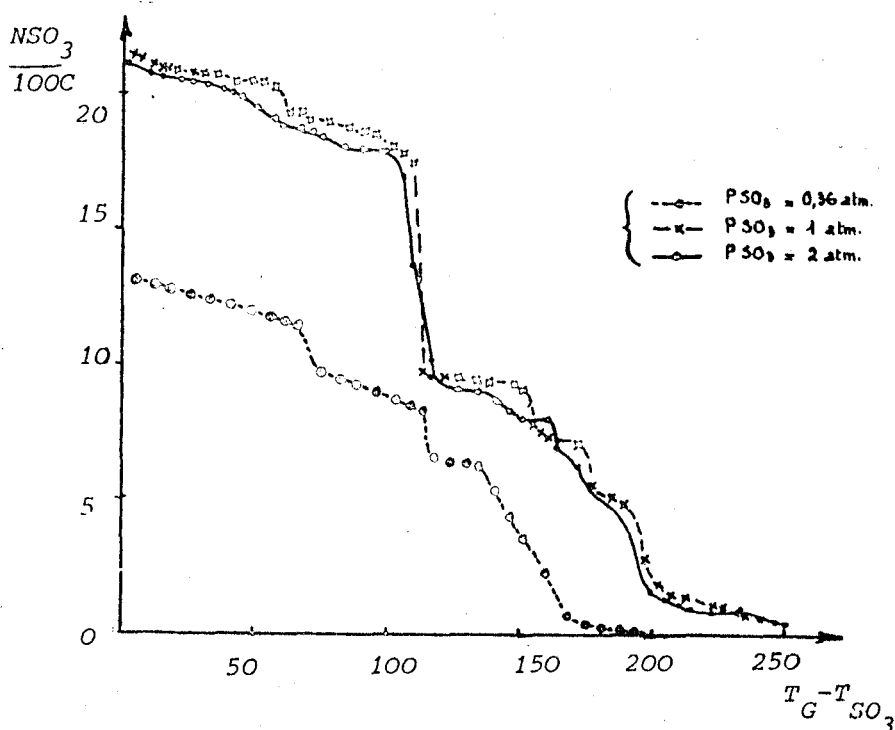


Fig: III₁₄ Etude de la désorption du matériau G- SO_3 , de FUZELLIER

Or, pour les stades supérieurs préparés par notre méthode (chapitre II) on trouve des valeurs de "e" nettement plus faibles.

Devant la disparité de ces résultats, nous avons décidé de reprendre l'étude de la désorption du matériau de premier stade, obtenu par action de SO_3 liquide, et dont la formulation est proche de C_6SO_3 ($e=4,65 \text{ A}$).

Expérimentalement, nous avons réalisé plusieurs désorptions à différentes températures, en utilisant la méthode dite des "deux boules". La figure III₁₅ donne les résultats radiocristallographiques.

On remarque, tout comme FUZELLIER, que les passages 1er - 2ème stade et 2ème - 3ème stade se font respectivement vers 130°C et 190°C ; les stades supérieurs étant plus difficiles à définir. Nous trouvons également des valeurs de e nettement différentes de celles des matériaux préparés par insertion directe, mais très proches de la valeur de FUZELLIER.

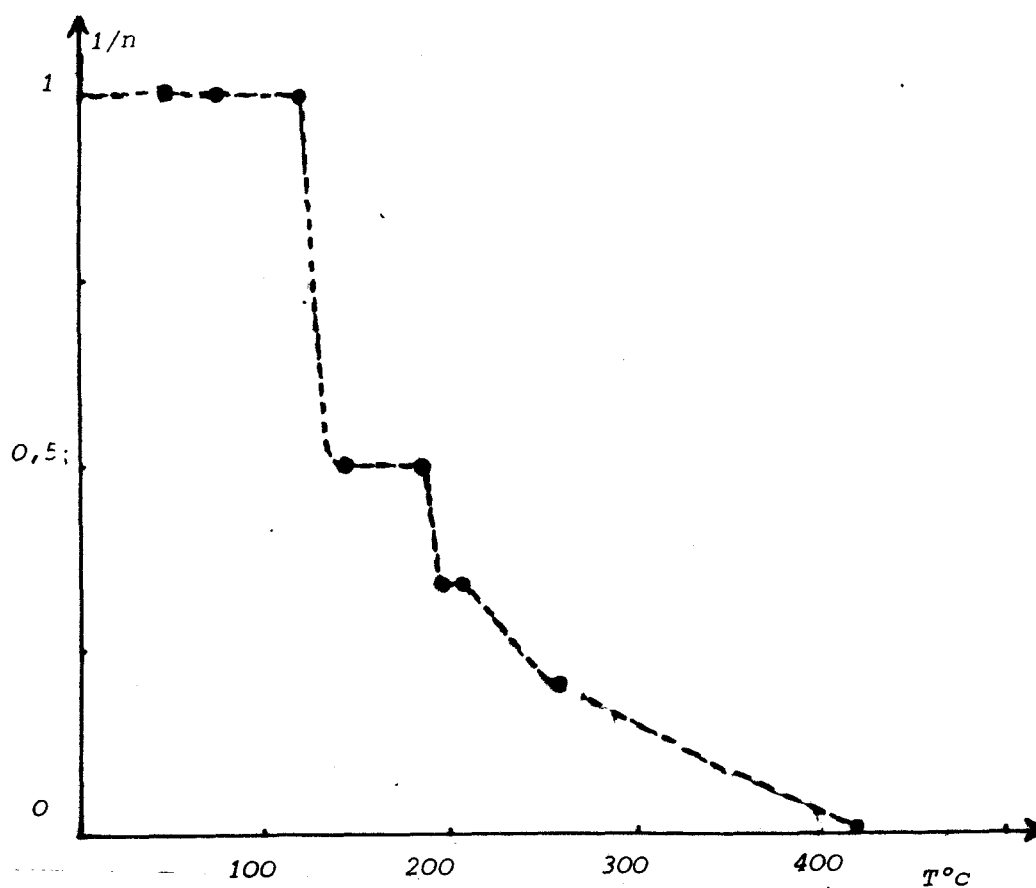


Fig: III₁₅ Etude de la désorption du matériau G-SO₃ liquide

Le tableau III₂ résume l'ensemble des analyses faites après chaque réaction de désorption.

Si l'on considère la richesse en soufre, on remarque, d'après la figure III₁₆, que les discontinuités attribuables aux changements de stades sont faibles par rapport à la variation générale due à la désorption en fonction de la température.

Tabl III₂: Etude de la désorption, à différentes températures, du matériau G-SO₃ de 1^{er} stade.

+durée de chaque désorption : 24 heures.

T°C	S ^{VI} m moles	C/S	f _c m e ⁻	m dans C _m ⁺	stade n	"e" Å
45 (synthèse)	6,50	6	0,76	66	1	4,65
75	6,14	6,83	0,43	75,02	1 ₂	4,50
120	5,27	8,6	0,90	50,83	1 ₂	4,50
145	3,7	15,5	0,58	95,70	2 ₃	4,50
195	3,02	20,56	0,47	132,7	3	4,51
205	2,34	28,3	0,77	85	3 ₄	4,45
260	1,35	54,33	0,36	201,41	5	4,50
420	0,0267	>>	0,29	281,07	raie large du graphite	-

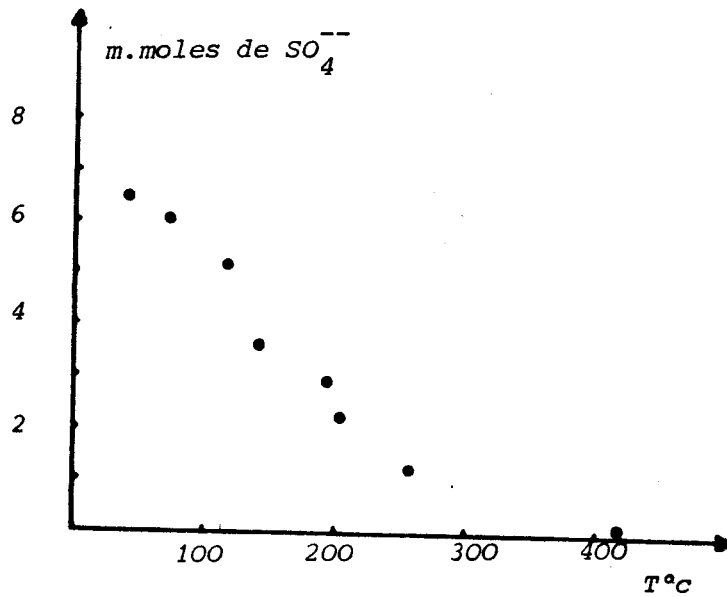


Fig: III₁₆ Influence de la température de désorption, sur la richesse du matériau G-SO₃

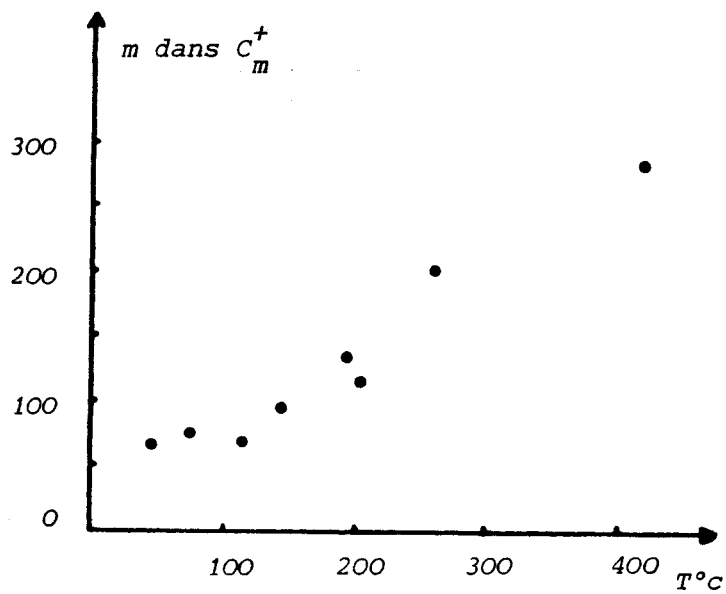


Fig: III₁₇ Influence de la température de désorption sur la valeur de m dans C_m⁺

La figure III₁₇ montre l'évolution de m dans C_m^+ en fonction de la température de désorption du matériau, celle-ci est pratiquement linéaire. A la température de 420°C, on trouve un résiduel dont la valeur du macrocation est de C_{281}^+ et un rapport C/S de 3154 ce qui montre la quasi disparition de matière soufrée.

Des études de cycles de désinsertion et d'insertion du même matériau, ont montré que l'on tendait vers ces mêmes valeurs de C_m^+ et du rapport C/S. (C_{277}^+ ; C/S = 2000).

La thermogravimétrie n'apporte pas beaucoup d'éléments supplémentaires (Figure III₁₈).

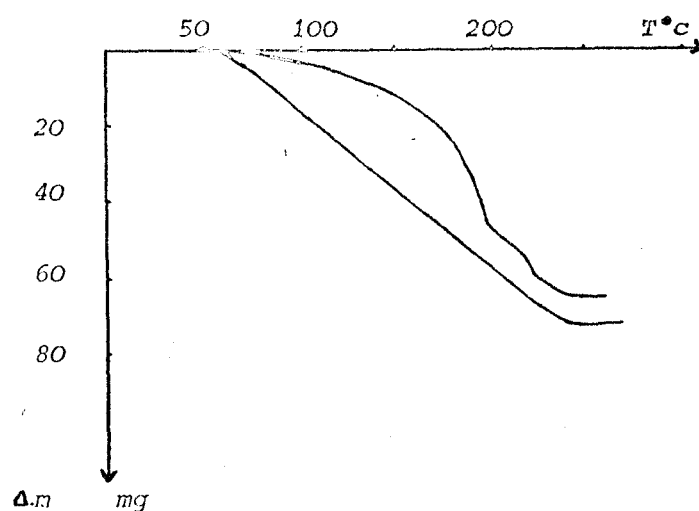


Fig: III₁₈ Thermogramme du matériau G-SO₃

Nous avons étudié des échantillons, à la thermobalance ADAMEL, avec un programme de température de 150°C/heure, dans des creusets ouverts où le trioxyde de soufre dégagé était entraîné par un courant d'azote sec, et dans des creusets avec couvercles, permettant de garder une pression de SO₃ proche d'une atmosphère. Dans le premier cas, on observe une perte de masse quasi linéaire sans inflexion alors que dans le deuxième cas, une variation plus nette apparaît dans la zone de température correspondant à la transition 2ème - 3ème stade.

Nous remarquons, ce qui est logique, que lorsque l'on travaille en vapeur saturante de SO_3 , la perte correspondant aux basses températures ($< 100^\circ C$) est alors beaucoup plus faible.

Nous avons aussi remarqué, la même courbe thermogravimétrique, en partant d'un matériau obtenu à partir de SO_3 gaz ou liquide.

Pour essayer de mieux cerner le problème, nous avons commencé une étude de la désorption par analyse enthalpique différentielle, (D.S.C. 111 Sétaram) travaillant en système thermodynamique ouvert. La figure III₁₉ montre quelques thermogrammes obtenus pour des composés graphite - SO_3 , aux vitesses de balayage de 20, 2,1 et $1/3^\circ C / mn$.

On remarque une évolution des thermogrammes suivant la vitesse de chauffe. Ceci montre que des réactions très diverses se produisent. En effet, à $20^\circ C / mn$ et à $2^\circ C / mn$, on part d'une réaction proche de l'exfoliation à une désinsertion sans destruction du réseau graphitique. On doit sans doute tenir compte des réactions : de désorption, d'oxydation, et même de restructuration des couches de molécules insérées.

Ces réactions se faisant avec des cinétiques différentes, il est possible qu'il y ait interférence entre elles, ce qui rend leur étude beaucoup plus complexe.

Nous avons comparé les courbes de désorption de matériaux de premier et deuxième stade obtenus dans les mêmes conditions.

(Figure III₂₀).

On remarque sans ambiguïté que toute la série de pics endothermiques situés entre 80° et $150^\circ C$ peuvent être attribués au passage du premier au deuxième stade, soit 3 pics et que ces mêmes pics n'apparaissent pas pour des matériaux de premier stade obtenus à partir de SO_3 gaz (Figure III₂₁).

Or, nous rappelons que la richesse en SO_3 et le transfert de charge, diffèrent pour un premier stade préparé à partir de SO_3 liquide ou de SO_3 gaz. Il semblerait donc que les premiers pics endothermiques puissent être attribués à des restructurations de l'anhydride du polysulfate $S_n O_{3n+1}^{--}$ supposé par YADDADEN (17) dans la formulation du composé $C_6 SO_3$.

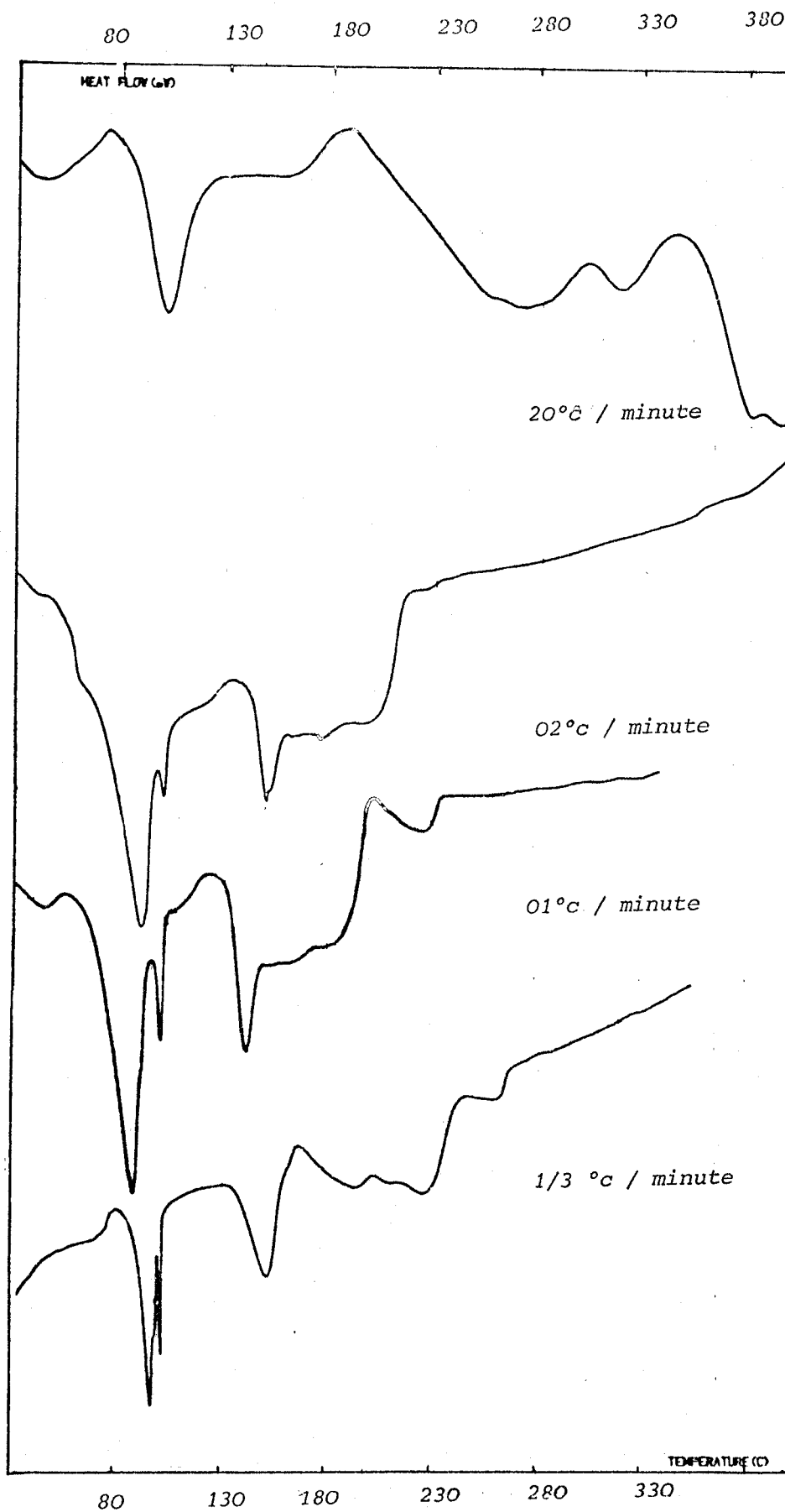


Fig: III₁₉ Etude du matériau G-SO₃ liquide de 1er stade,
par analyse enthalpique différentielle
(D.S.C. 111 Sétaram)

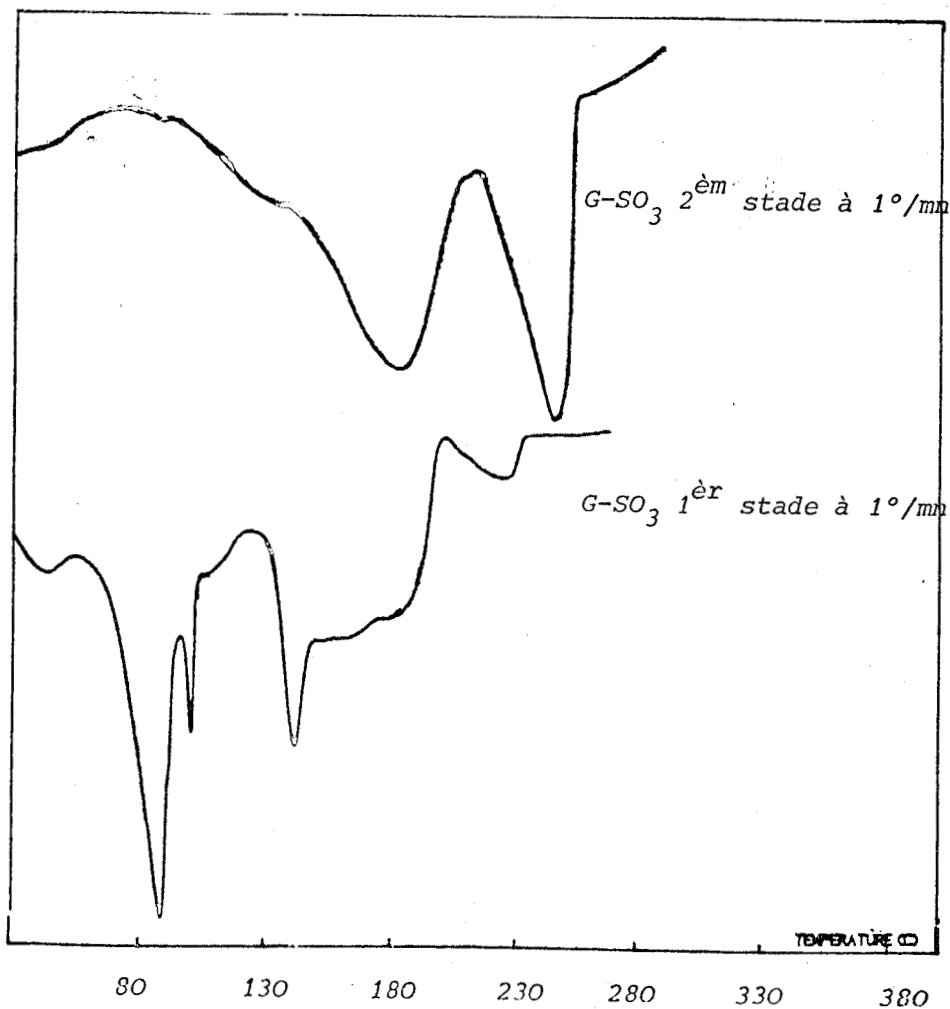


Fig: III₂₀ Etude des matériaux 1er et 2ème stade, G-SO₃ liquide
par analyse enthalpique différentielle
(D.S.C. 111 Sétaram)

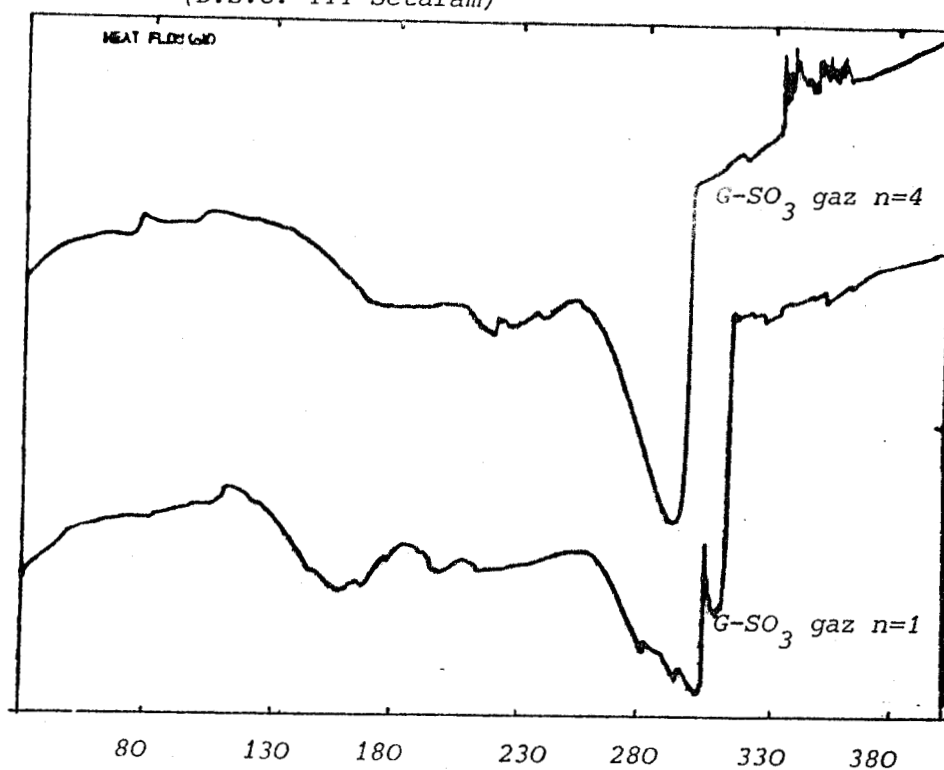


Fig: III₂₁ Etude des matériaux de 1er et 4ème stade de G-SO₃ gaz,
par analyse enthalpique différentielle.
(D.S.C. 111 Sétaram)

Nous voyons donc que l'interprétation rigoureuse de ces courbes d'analyse thermique, est très délicate et qu'il n'est pas aisé à l'état actuel de notre travail d'aller plus loin dans nos conclusions.

Néanmoins, il est indubitable que les matériaux de premier stade obtenus à partir de SO_3 gaz et SO_3 liquide sont totalement différents. Il en est de même pour les matériaux de stades supérieurs obtenus soit par synthèse directe, soit par désorption d'un matériau de premier stade.

Il faut donc, parler des matériaux graphite- SO_3 . Compte tenu des résultats, il était nécessaire d'examiner si l'histoire de ces matériaux intervenait sur leur caractérisation.

III.D Evolution du matériau G- SO_3 avec le temps

Nous avons été amenés à plusieurs reprises au cours de ce travail à réutiliser des matériaux préparés à des dates différentes. Bien que stockés dans des tubes scellés, nous avons remarqué que leur analyse ou leurs propriétés physicochimiques évoluaient au cours du temps.

Nous avons essayé de caractériser cette évolution pour le matériau graphite - SO_3 liquide de premier stade. Deux séries de manipulations ont été effectuées.

Du graphite- SO_3 a donc été préparé en quantité importante (25g) et fractionné dans une série de tubes scellés. Une première série a été laissée à température ambiante, afin d'étudier les évolutions lentes (sur une année) ; une deuxième série maintenue à 60°C a permis une même étude sur quelques semaines.

Au cours de ce vieillissement, nous avons étudié : l'évolution de m dans C_m^+ par dosage et l'évolution de la fréquence ν_{2g2}^E par spectroscopie RAMAN.

Les tableaux III₃ et III₄ donnent l'essentiel des résultats.

L'étude du vieillissement, par la spectrométrie RAMAN, a été étendue à tous nos échantillons étudiés dans la partie III.A.

Ceci nous a permis de voir l'évolution de l'ensemble des échantillons des quatre premiers stades.

Tab: III₃ - Etude de l'influence du vieillissement au cours du temps, sur la valeur de m dans C_m^+ , d'un matériau $G-SO_3$ de premier stade.

temps	0	14 _j	30 _j	49 _j	4 _{mois}	6 _{mois}	11 _{mois}
f_c	0,61	0,36	0,39	0,34	0,46	0,41	0,33
m dans C_m^+	65	86,15	108,4	111	107	100	112,5

a- matériau $G-SO_3$ maintenu à température ambiante,
(dans des tubes scellés)

temps	0	24 _h	48 _h	5 _j	7 _j	22 _j	27 _j	60 _j
f_c	0,62	0,93	0,79	0,59	0,85	0,99	0,70	0,44
m dans C_m^+	65,2	43,08	52,9	60,7	46,8	51,3	55,6	97,20

b- matériau $G-SO_3$ maintenu à 60°C, en tubes scellés.

Tab: III₄ - Etude du vieillissement (à température ambiante)
 du matériau G-SO₃ (n=1,2,3,4.) par spectroscopie
 RAMAN.

mois stade n	0	6	10
1	1635	{ 1638,95	1638,95
	-	1628,20	-
	1634,76	{ 1636	{ 1638,95
	-	1625,21	1626,66
	-	-	1626,66
2	1617,02	1617,45	1623,59
	1616,91	1616,90	1626,66
	1617,44	-	1623,59
3	{ 1615,50	1620,51	{ 1626,66
	1594,39	-	1618,98
	{ 1615,10	-	{ 1620,51
	1595,90	-	1618,98
4	1613,10	-	{ 1599
	{ 1589,8	-	1586,71
	-	-	1603,07
	-	-	{ 1583,63

On note une évolution du transfert de charge avec le temps.

Cette évolution à température ambiante tend à augmenter la valeur de m dans C_m^+ ; par contre, à 60°C , la valeur de m décroît. Ceci est à rapprocher des résultats d'analyse thermique où nous avons été amenés à supposer l'existence de cinétiques différentes dans l'évolution du matériau $G\text{-SO}_3$, 1er stade ; ces cinétiques évoluant de manière différente avec la température.

L'étude RAMAN est, par contre, significative à température ambiante, car on note une évolution générale de la fréquence E_{2g2} vers les hautes fréquences. Pour les deux premiers stades, on passe respectivement de 1635 à 1639 cm^{-1} et de 1617 à 1625 cm^{-1} soit, si l'on se réfère à la figure III₆, on remarque que ces valeurs correspondent aux valeurs obtenues pour les matériaux de premier et second stade préparés à partir de SO_2 gaz.

L'évolution des matériaux de troisième et quatrième stade va dans le même sens ; nous n'avons malheureusement pas les spectres RAMAN des composés graphite- SO_3 gaz correspondant à ces stades, pour confirmer cette évolution.

Bien que l'étude au RAMAN du vieillissement à 60°C n'ait pas été entreprise, il semblerait que l'évolution se fasse dans le même sens. En effet, la figure III₂₂ montre la courbe d'analyse enthalpique différentielle d'un échantillon de graphite- SO_3 liquide maintenu à 60°C pendant 30 jours. Elle est très proche de celle d'un matériau de premier stade $G\text{-SO}_3$ gaz représenté à la figure III₂₁.

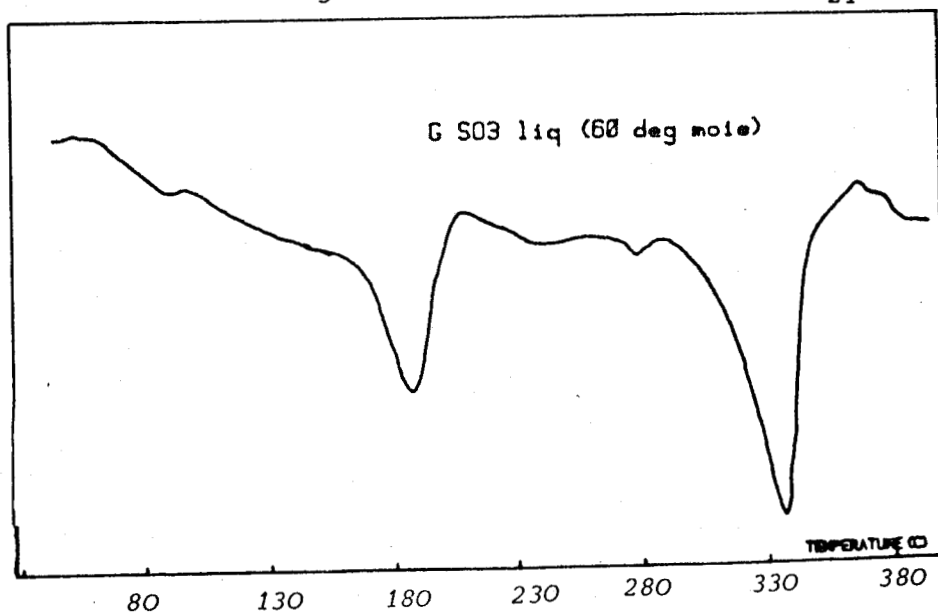


Fig:III₂₂ Etude du vieillissement, par analyse enthalpique différentielle (D.S.C.111 Setaram) d'un matériau $G\text{-SO}_3$ (60°C).

Ces résultats, bien qu'encore fragmentaires, montrent sans ambiguïté une évolution notoire du matériau G-SO₃ liquide avec le temps. Il se pourrait qu'ils évoluent vers les matériaux G-SO₃ gaz.

III.E Conclusion

De l'ensemble des résultats expérimentaux concernant l'étude de l'insertion de SO₃ dans le graphite, nous avons pu souligner les points suivants:

- On obtient pratiquement autant de matériaux que de modes de préparation.
- Lorsque le stade évolue vers l'infini, la vibration du mode E_{2g2}, tend vers une valeur limite proche de 1603 cm⁻¹, valeur qui selon DRESSELHAUS serait la même pour tous les composés accepteurs.
- Cette valeur limite peut être reliée à l'oxydation minimale du réseau carboné, nécessaire à l'obtention de la réaction d'insertion.
- L'ensemble des matériaux obtenus par action de SO₃ évoluent avec le temps, ceux obtenus à partir de SO₃ gazeux semblent être les plus stables.
- Les composés de stade supérieur diffèrent lorsqu'ils sont obtenus, soit par synthèse directe, soit par désinsertion partielle d'un matériau de premier stade.
- Les résiduels confirment l'existence d'un cation C_m⁺ proche de C₃₀₀⁺, valeur supposée pour un stade infini.

REFERENCES.

-
- (1) CASWELL. S.A.SOLLIN, *Solid Sta. Com*; 27. 961. (1978) .
 - (2) P.VAST . ISKANDER . *Materials Sciences and Eng* 43.59-63 (1980) .
 - (3) P.VAST. ISKANDER. *Journal of Raman Spect.* 11 (1981) .
 - (4) M.S. DRESSELHAUS. G.DRESSELHAUS . C.UNDERHILL, S.Y. LEUNG
Solid State Commun. 29 (11) , 769, (1979).
 - (5) M.DELHAYE .P.DHAMELINCOUT.*Raman microprobe and microscopy with
laser excitation, J Raman Spectros.* 3. 33. (1975) .
 - (6) A.YADDADEN. M.LADJADJ. P.VAST. *Revue Chim. Minerale* . 19.602.(1982).
 - (7) G.M.GUALBERTO. C.UNDERHILL. S.U. LEUNG et G.DRESSELHAUS. *Phys.
Rev.B.* 21. 862. (1980) .
 - (8) A.HAMWI thèse ,GRENOBLE. (1981) .
 - (9) M.S.DRESELHAUS. *Mater.Res. Soc.Symp. Proc.*7. 425-31. (1982).
 - (10) M.S.DRESSELHAUS. *Top. Appli. Physique.* 51. 93-120. (1982) .
 - (11) S.FLANDROIS. J.M.MASSON. J.ROUILLON. J.GAULTIER. C.HAUW. *Synt.
Synt. Metals*,3. 1-13 (1981).
 - (12) E.McRAE thèse NANCY.I. (1982) .
 - (13) UBBELLOD.A.R. *Proc. Roy. Soc.* A309. 297. (1969) .
 - (14) E.R.FARLARDEAU. L.R.HANLON. T.E.THOMPSON. *Inorg. Chem.* 17. 301.
(1978) .
 - (15) L.B.EBERT. H.SELIG. *Mat. Sci. Eng.*31. 177. (1977) .
 - (16) S.LOUGHIN. R.GRAYESKI. J.E.FISCHER. *J. Chem.Phys.* 69.8. (1978) .
 - (17) YADDADEN Thèse 3^{eme} cycle Lille(1981) .
 - (18) FUZELLIER Thèse Nancy(1974) .

CHAPITRE 4

CHAPITRE IV. LE SYSTEME : GRAPHITE - SO_3 - H_2O

Dans les deux chapitres précédents, nous avons signalé l'influence des traces d'eau sur les cinétiques d'insertion. FUZELLIER (1) ayant par ailleurs montré que sous l'action d'oléums sulfuriques le graphite donnait des composés d'insertion de premier stade si ces oléums contenaient au moins 83 % d'anhydride sulfurique, nous avons voulu déterminer si ces matériaux correspondaient ou non aux composés graphite - anhydride sulfurique étudiés. En effet, YADDADEN (4) (6) ayant montré qu'en présence des mixtes $HSO_3^F - SO_3$ ou $HSO_3^{Cl} - SO_3$ le graphite inserait de préférence l'anhydride sulfurique, le même phénomène pouvait se reproduire pour les mixtes $H_2SO_4 - SO_3$

Une autre question se pose également. Pour le composé de premier stade C_6SO_3 nous avons mis en évidence la formation de macrocation C_{64}^+ par transfert de charge. Comme il est bien connu que l'insertion de l'acide sulfurique par voie électrochimique forme des cations C_{24}^+ , il était également intéressant de voir l'évolution de la taille de ce cation en fonction du pourcentage d'anhydride sulfurique contenu dans les oléums utilisés au cours des réactions d'insertion.

Avant d'exposer nos résultats, rappelons brièvement quelques données concernant le système $SO_3 - H_2O$ ainsi que la méthode de préparation des oléums utilisés.

IV.A Le système $SO_3 - H_2O$

C'est un système bien connu. La figure IV.1 montre la partie du diagramme dans le domaine riche en SO_3 (2). Compte tenu que seuls les oléums dont la concentration en SO_3 est supérieure à 83 % sont autoinsérables sans oxydants, nous avons limité notre étude aux oléums de ce domaine. Un composé défini à point de fusion congruente existe dans cette zone : c'est l'acide disulfurique $H_2S_2O_7$.

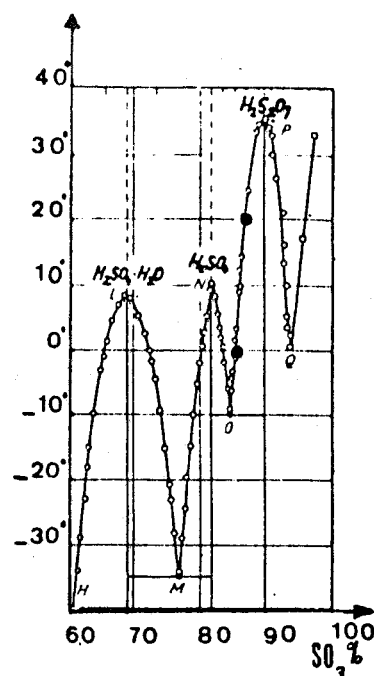
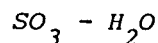


FIG : IV 1 : Système binaire



Comme nous avons voulu étudier le dégagement d'anhydride sulfureux au cours des réactions d'insertion, il était nécessaire de partir d'oléums exempts de SO_2 (4). Nous avons pour l'instant sélectionné trois compositions : l'une à 50 % de SO_3 libre ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) les autres à 30 et 20 % de SO_3 libre.

- Acide disulfurique pur.

On part d'un mélange obtenu à partir d'acide sulfurique et d'oléum à 65 %, tous deux commerciaux, dont la composition est proche de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Quatre cristallisations fractionnées successives dans un tube d'Alhyn permettent d'obtenir l'acide disulfurique pur et bien cristallisé. Après la dernière cristallisation l'acide est fondu à une température proche de son point de fusion, puis récupéré, grâce à un fractionneur d'échantillon, dans une série d'ampoules que l'on scelle ensuite. L'acide disulfurique ainsi préparé est exempt de SO_2 .

- Oléums à 20 et 30 % de SO_3 libre.

Pour les obtenir, nous avons cristallisé des oléums obtenus à partir d'acides sulfurique et disulfurique aux températures respectives de 0° et 20° C. Nous avons alors récupéré la fraction liquide en équilibre avec de l'acide disulfurique solide. Le diagramme représenté à la FIG IV.1 montre que leurs compositions correspondent à 20 et 30 % de SO_3 libre. Ces oléums sont également fractionnés et stockés dans des ampoules scellées.

IV.B Etude de l'insertion de l'acide disulfurique dans le graphite.

Cette étude avait été commencée au laboratoire avant ce travail. ISKANDER et YADDADEN (3) avaient montré une insertion très rapide de cet acide et la formation d'un dégagement de SO_2 proportionnel à la masse de graphite. Nous avons repris ce travail pour deux raisons : la première, obtenir un matériau "Sec" exempt d'acide résiduel non inséré afin de pouvoir l'étudier plus convenablement, la deuxième de préciser avec exactitude la quantité de SO_2 dégagé au cours de l'insertion, puisque nous avons remarqué que cette valeur dépendait des conditions expérimentales.

IV.B1 Préparation du composé d'insertion $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - graphite.

Du graphite de Madagascar mis en présence d'acide disulfurique donne

en quelques secondes un matériau de premier stade (3). La période d'identité déterminée par radiocristallographie donne une valeur I_C égale à $8,1 \text{ \AA}$, soit une valeur très proche de celle obtenue pour le matériau de premier stade obtenu par insertion de SO_3 liquide dans le graphite (Chapitre II). Par spectrométrie Raman on trouve 1617 cm^{-1} pour la valeur de la fréquence correspondant au mode $E_{2g2'}$, soit une valeur très proche de celle mesurée pour le matériau d'insertion obtenu à partir de H_2SO_4 avec CrO_3 comme oxydant (5). Nous rappelons que pour ce matériau la spectrométrie Raman avait montré la présence de l'entité $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$ parmi les composés insérés (5). Nous avons donc voulu déterminer par analyse chimique la nature des composés insérés entre les plans graphitiques, ce qui nous a obligé à mettre au point une méthode de synthèse originale.

Nous avons effectué la réaction d'insertion directement dans un Soxhlet entièrement en verre comportant une enceinte thermostatable
Fig : IV 2.

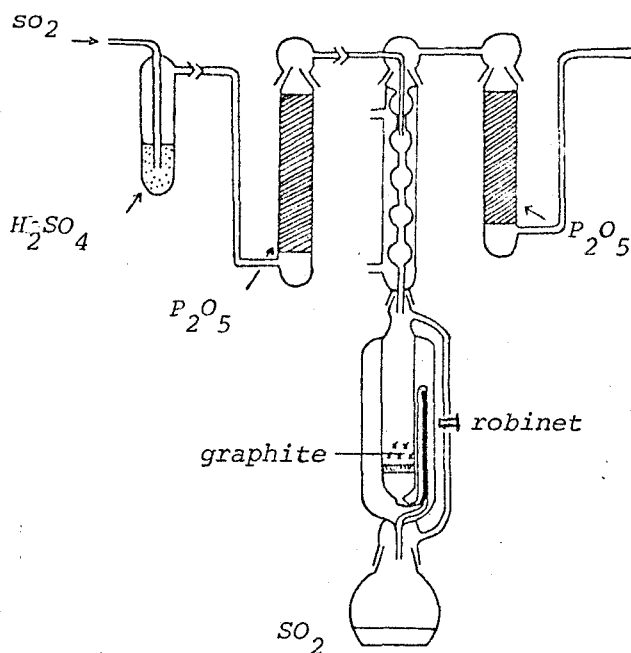


Fig : IV 2 : Insertion de l'acide disulfurique dans le graphite.

On se sert tout d'abord du tube d'Albyn comme réacteur où sont mis en contact l'acide disulfurique et le graphite de Madagascar. Un robinet placé sur le "by pass" permet alors, par filtration forcée sous vide, d'éliminer le maximum d'acide disulfurique non inséré dès que réaction d'insertion est terminée. Le graphite inséré est ensuite lavé à l'anhydride sulfureux pendant une semaine par la technique du Soxhlet habituelle. Bien que les acides sulfurique et disulfurique soient très peu solubles dans l'anhydride sulfureux liquéfié, on obtient alors un matériau de premier stade parfaitement exempt d'acide résiduel. Le tableau IV 1 donne les résultats des analyses chimiques (effectuées par le laboratoire de microanalyses du C. N. R. S.)

	C	H	O	S	C/S	Formule
Echantillon 1	4,6	0,22	1,56	0,50	9,2	$C_{4,6} H_{0,9} S_2 O_{6,24}$
Echantillon 2	4,66	0,10	1,42	0,51	9,14	$C_{4,57} H_{0,4} S_2 O_{5,56}$
Echantillon 3	4,67	0,26	1,43	0,50	9,34	$C_{4,58} H_{1,02} S_2 O_{5,6}$

Tableau IV 1 : Analyse élémentaire du composé de premier stade obtenu
à partir de l'acide disulfurique.

L'analyse radiocristallographique est en accord avec les résultats déjà obtenus au laboratoire (3) soit $I_C = 8,04 \text{ \AA}$ ce qui correspond à une épaisseur "e" de la couche insérée de 4,69 Å.

La formule est proche de $C_{4,5} H_2 S_2 O_{6,5}$ bien qu'un résultat indique $C_{4,5} H S_2 O_{6,5}$

Le rapport C/S est proche de 9 ce qui indique une richesse plus faible que pour l'insertion de SO_3 où l'on avait le rapport C/S égal à 6.

Il est difficile, dans l'état actuel de ce travail, de préciser davantage la formule des molécules insérées ; la présence d'hydrogène est par contre certaine. Ceci montre que les composés d'insertion obtenus à partir de $H_2 S_2 O_7$ sont différents de ceux obtenus à partir de SO_3 . Cette remarque est confirmée par une étude en spectrométrie Raman et analyse enthalpique différentielle.

Tab: IV, Résultats d'analyses du matériau $G-H_2S_2O_7$.

a- analyse chimique .

b- radiocristallographique.

Essais	C%	H%	O%	S%
I	49,03	03,67	-	16,83
	48,92	03,65	-	16,82
II	49,14	03,69	-	16,22
	49,37	03,89	-	16,08
III	55,17	0,22	24,97	15,94
	55,25	0,26	24,82	15,77
IV	55,88	0,10	22,64	16,17
	56,08	0,26	22,93	16,18
V	55,12	0,23	26,83	16,16
	54,99	0,51	27,00	16,21

(-a-)

θ	12,85	19,5	26,42	$n = 1$ $e = 4,69\text{\AA}$ $Ic = 8,04\text{\AA}$
d_{ool}	4,021	2,68	2,01	
Int	FF	F	f	
ool	002	003	004	
d_{ool}^{cal}	4,02	2,68	2,01	

(-b-)

La fréquence correspondant au mode E_{2g2}^A se situe à 1617 cm^{-1} alors que pour le matériau C_6SO_3 on trouve 1635 et 1638 cm^{-1} selon que SO_3 est liquide ou gazeux. Par contre pour le matériau obtenu par action de l'acide sulfurique sur le graphite, en présence de CrO_3 comme oxydant, on obtient la valeur de 1617 cm^{-1} .

La figure IV 3 montre la courbe d'analyse enthalpique différentielle obtenue pour la désinsertion du composé de premier stade obtenu par action de $H_2S_2O_7$ sur le graphite de Madagascar. Elle diffère totalement de celles obtenues par insertion de SO_3 à l'état gazeux ou condensé (Fig. III 20 et Fig. III 21).

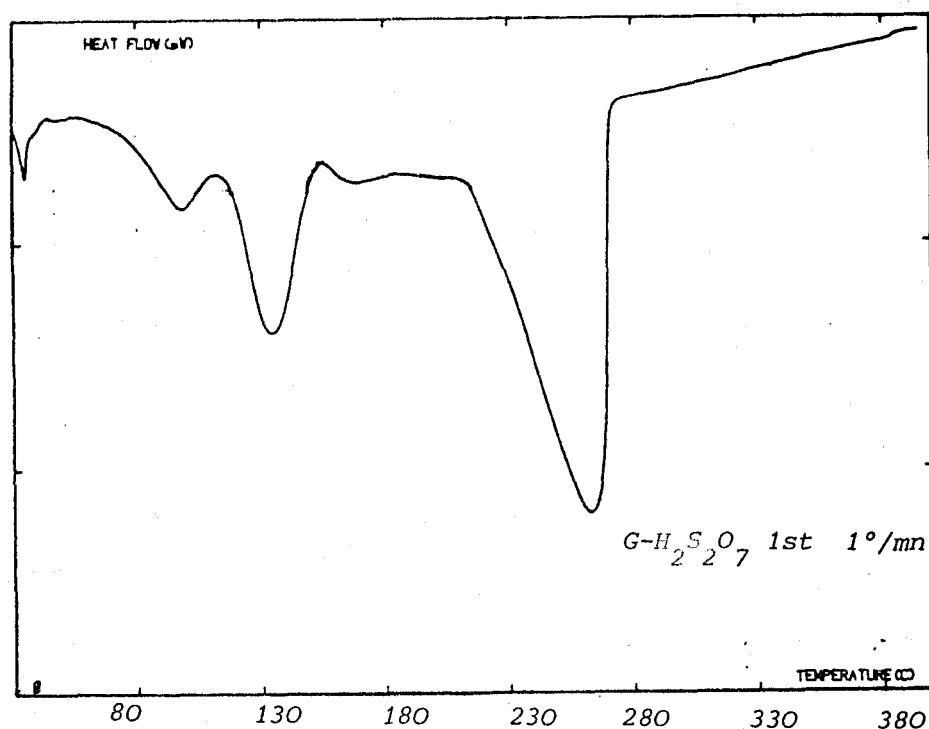
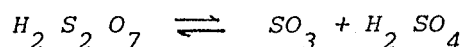


Fig : IV 3 : Etude enthalpique de la désinsertion de l'acide disulfurique pour un matériau de premier stade.

Voyons le problème du transfert de charge. Lorsque nous avons repris les travaux de ISKANDER et col (3) nous avons remarqué que le dégagement de SO_2 produit pendant la réaction d'insertion dépendait des conditions expérimentales. En particulier la pureté de l'acide semblait jouer un rôle très important. Nous l'avons expliqué à partir de l'équilibre



dont la constante vaut 0,2 à 35° C (7). Cet équilibre peut être déplacé par une variation de la température ou par la présence d'eau impureté. Nous avons étudié successivement l'influence de ces deux paramètres sur le transfert de charge déterminé par le dégagement de SO_2 au cours de la réaction d'insertion, grâce à l'appareillage représenté Figure IV 4.

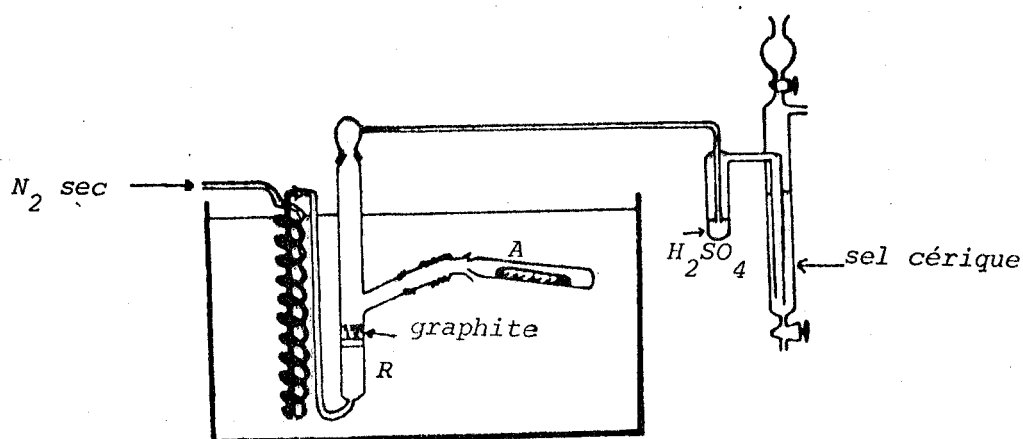


Fig : IV 4 : Appareillage utilisé pour déterminer le dégagement de SO_2 lors de l'insertion de l'acide disulfurique.

L'acide disulfurique stocké dans des ampoules scellées lors de sa fabrication est disposé dans la partie A reliée au réacteur R par un soufflet en téflon. Lorsqu'on lève manuellement la partie A l'ampoule vient se casser contre un ergot scellé dans la paroi du réacteur. Dans ce dernier a été disposé au préalable une masse connue de graphite à insérer sur le disque en verre fritté. Un courant d'azote sec maintient le mélange réactionnel sur le disque de verre fritté et entraîne les

gaz formés à travers deux absorbeurs contenant une solution titrée de sels cerriques. Pour maintenir la température constante pendant la réaction d'insertion, l'ensemble de l'appareillage est disposé dans un bain thermostaté plusieurs heures avant le bris de l'ampoule d'acide disulfurique. Un dosage par retour permet de connaître la quantité d'anhydride sulfureux dégagée. Une expérience préalable montre la présence unique de SO_2 dans la phase gaz. l'anhydride carbonique n'apparaissant qu'à des températures supérieures à $100^\circ C$. Trois séries de manipulations ont été faites à $38 - 40$ et $48^\circ C$. La figure IV 5 représente l'ensemble de nos résultats.

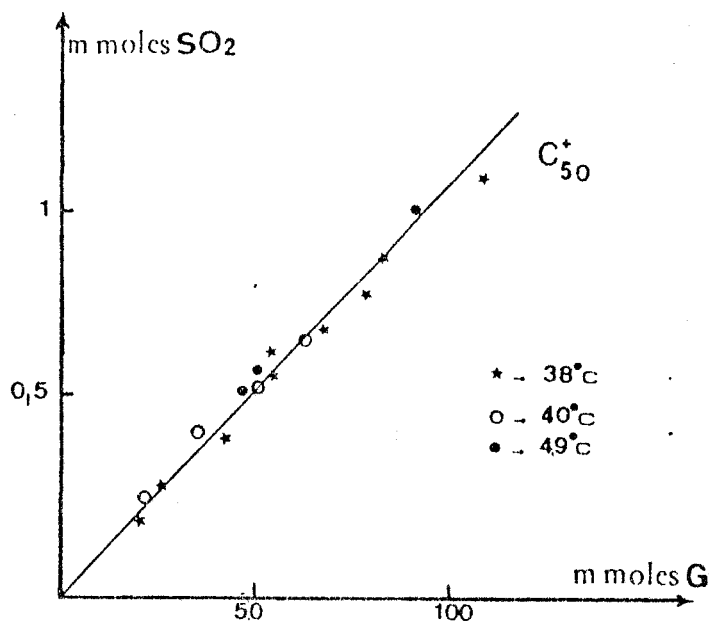


Fig : IV 5 : Dégagement de SO_2 en fonction de la température par action
----- de $H_2 S_2 O_7$ sur le graphite.

Il apparait, sans ambiguïté, que le dégagement de SO_2 est proportionnel à la quantité de graphite et que dans cette plage de température, cette dernière semble être sans effet. La quantité d'acide disulfurique utilisée pour chaque expérience doit être très supérieure à la quantité requise si l'on veut éviter l'apparition de points aberrants, ceci peut s'expliquer par une insertion préférentielle de SO_3 ou $H_2 SO_4$.

La valeur trouvée pour m dans le macrocation formé C_m^+ est de 50 alors que l'insertion de SO_3 conduit aux valeurs de 64 ou 73 selon que l'insertion a lieu en phase liquide ou phase gazeuse.

Pour voir l'influence de l'eau sur ce transfert de charge, nous avons enrichi en acide sulfurique le milieu réactionnel en répétant ces expériences avec des oléums à 30 et 20 % de SO_3 libre. Les figures IV 6 et IV 7 montrent les résultats obtenus.

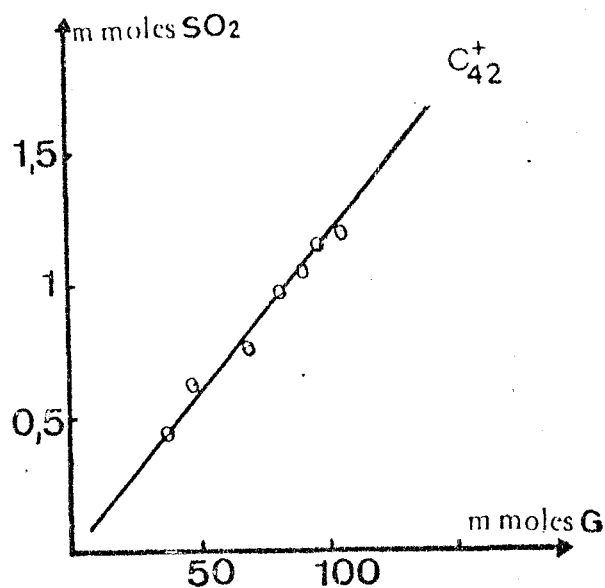


Fig : IV 6 : Dégagement de SO_2 en présence d'un oléum à 30 % de SO_3 libre.

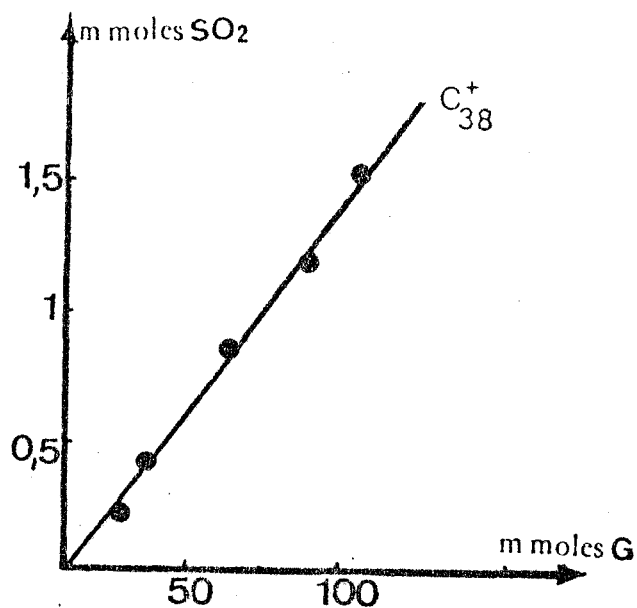


Fig : IV 7 : Dégagement de SO_2 en présence d'un oléum à 20 % de SO_3 libre.

A partir de la pente des deux droites obtenues, on peut évaluer à 42 et 38 les valeurs de m pour les macrocations C_m^+ . L'ensemble de ces mesures a été faite à 38°C .

Si l'on examine maintenant la variation de m en fonction de la quantité de SO_3 libre pour le système $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ on obtient le résultat représenté à la figure IV 8. On voit que m varie de façon linéaire en fonction de la quantité de SO_3 libre.

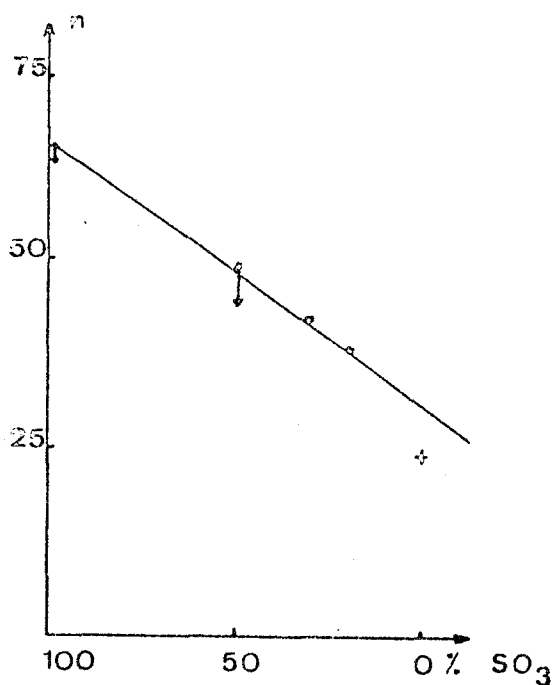


Fig : IV 8 : Variati on m dans C_m^+ :influence de la quantit e de SO_3 libre sur le transfert de charge.

Bien entendu, il est impossible d'étudier, par notre méthode, l'insertion d'oléums contenant moins de 20 % de SO_3 libre (1) mais, si l'on se refere à la valeur de m de C_m^+ dans le matériau obtenu par insertion électrochimique de l'acide sulfurique, on remarque que la valeur C_{24}^+ habituellement retenue pour ce matériau se trouve pratiquement sur la courbe obtenue à la figure IV 8.

L'étude par spectrométrie Raman de ces différents matériau montre également une variation de la fréquence correspondant au mode \hat{E}_{2g2} .

selon le pourcentage en SO_3 libre -Tableau IV 2- cette variation passe par un minimum pour le binaire graphite - $H_2 S_2 O_7$

$\%SO_3$ libre	C_n^+	\hat{E}_{2g2}^{-1}
100	C_{64}^+	1634 cm^{-1}
50	$C_{50}^+ - C_{47}^+$	1617 cm^{-1}
30	C_{42}^+	1629 cm^{-1}
20	C_{38}^+	1638 cm^{-1}

Tableau IV. 2 : Etude par spectrométrie Raman des composés d'insertion graphite - $SO_3 - H_2 SO_4$

Nous avons également remarqué que l'obtention d'un matériau de premier stade nécessite moins d'une minute pour du graphite de Madagascar (de granulométrie .0 - 0,3 mm) en présence de $H_2 S_2 O_7$

Pour des oléums à 30 et 20 % de SO_3 libre ce temps passe à 15 minutes puis à 4 heures. Nous rappelons que l'insertion de SO_3 nécessite une semaine de contact.

Cette étude montre l'importance que présente la parfaite connaissance de la composition chimique des oléums de départ pour la détermination correcte des éléments structuraux des composés d'insertion graphite - $SO_3 - H_2 O$. Les matériaux obtenus à partir d'oléums sont différents de ceux obtenus à partir de SO_3 liquide ou gazeux mais diffèrent également entre eux selon le pourcentage en SO_3 de l'oléum.

IV.C Application à l'étude de la graphitation des coques.

Comme l'action de l'acide disulfurique sur le graphite de Madagascar bien cristallisé donne de manière reproductible un dégagement d'anhydride sulfureux proportionnel à la masse du graphite, ceci nous a amené à essayer d'appliquer cette réaction à la détermination du pourcentage en matériaux graphitiques dans des composites divers ou même de mesurer le taux de graphitation d'un coke ou son aptitude à la graphitation.

En effet, un coke est d'autant plus aisément graphitable qu'il possède déjà une structure de type lamellaire excluant les carbones à hybridation Sp^3 . Par chauffage jusque $3000^{\circ}C$ le coke graphitable évolue vers la structure du graphite. La figure IV 9 symbolise cette évolution.

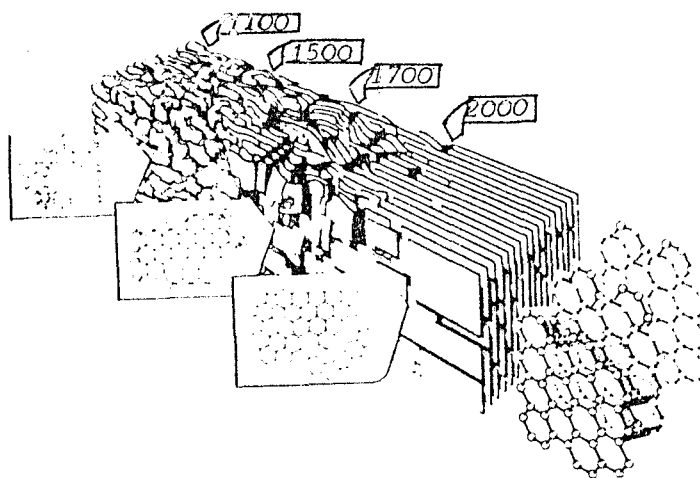


Fig : IV₉ : Evolution de la structure d'un coke en fonction de la température.

Bien que dans les coques graphitables les distances interplanaires soient légèrement supérieures au $3,35 \text{ \AA}$ de celle du graphite, nous sommes partis du principe que l'acide disulfurique pouvait présenter une réaction d'insertion, FUZELLIER (1) ayant montré cette possibilité pour l'anhydride sulfurique, la quantité de SO_3 insérable étant fonction du taux de prégraphitation.

Nous avons tout d'abord vérifié le bien fondé de cette hypothèse avec un graphite artificiel.

IV. C1 Etude du graphite artificiel.

Nous avons utilisé un graphite artificiel "Le Carbone Lorraine" n° 430 - 1501 dont le taux de graphitisation est de 90 à 95 % (g déterminé par R. X. étant de 0,8 à 0,9) et de granulométrie 0. 0,112 μ .

L'étude expérimentale a été faite avec l'appareillage déjà décrit précédemment (Fig : IV 4) la température du bac thermostaté étant de 38° C. Nous avons remarqué une cinétique d'insertion très lente (Fig : IV 10) contrairement au graphite de Madagascar qui s'insère en un temps de l'ordre de la minute. Ce phénomène nous a beaucoup étonné puisque nous avons une granulométrie beaucoup plus faible que celle du graphite de Madagascar. Il est certainement attribuable au grand nombre de défauts de ce graphite. Ceci nous a amené à effectuer des temps de contact de 24 heures pour l'étude du dégagement gazeux au lieu des quatre heures retenues pour le graphite de Madagascar.

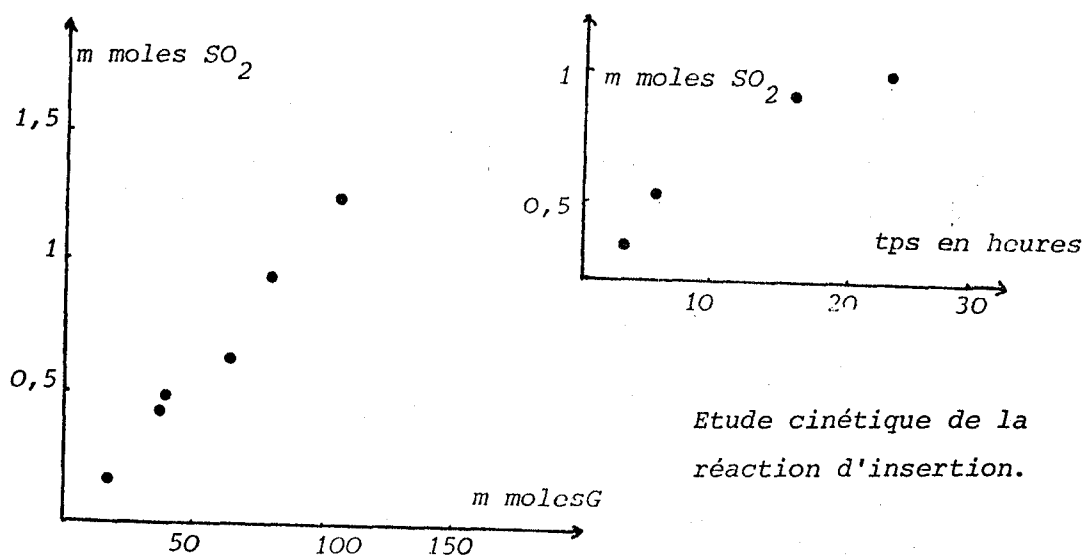


Fig: IV₁₀ Dégagement de SO₂ obtenu par action de H₂S₂O₇

sur du graphite artificiel Carbone Lorraine 430/1501.

La figure IV₁₀) montre que la quantité de SO₂ dégagée est bien proportionnelle à la masse de graphite. On trouve $1,18 \cdot 10^{-2}$ mole SO₂/mole C alors que pour le graphite de Madagascar cette valeur était de $1,02 \cdot 10^{-2}$. Ce résultat est surprenant puisque, compte tenu du taux de graphitisation, nous nous attendions à un dégagement de SO₂ au mieux égal à $0,9 \cdot 10^{-2}$ mole SO₂/mole C. Nous n'avons pas pour l'instant d'interprétation valable de ce résultat. Néanmoins, nous avons étudié l'action de H₂ S₂ O₇ sur quelques cokes.

IV. C2 Etude de quelques cokes.

Nous avons d'abord étudié deux cokes réputés non graphitables soient le E-557 Le Carbone Lorraine, vitreux obtenu par calcination à 1000° C d'une résine furfurylique et le E-560) Le Carbone Lorraine obtenu à partir de polyacrylonitrile calciné à 1100° C.

Toutes nos manipulations ont montré l'absence totale de SO₂ dégagé même avec des contacts prolongés avec l'acide disulfurique. Ce résultat rejoint celui de FUZELLIER (1) qui signale la non insertion de SO₃ dans les cokes non graphitables. Voyons maintenant le cas des cokes graphitables.

Nous avons étudié les cokes suivants : E-558 Le Carbone Lorraine coke de brai de houille obtenu à 1000° C, E-559 Le Carbone Lorraine coke de pétrole obtenu à 500° C et recalciné à 1300° C, et le 518/81 H. G. D. - S. E. R. S. coke à aiguilles.

Nous avons commencé avec le coke E-558). Par spectrométrie I. R. nous avons tout d'abord vérifié la présence dans la phase gaz au dessus du mixte H₂ S₂ O₇ coke E-558 , la présence de SO₂ et l'absence de CO₂ pouvant provenir d'une oxydation chimique du carbone. L'apparition d'anhydride carbonique ne se fait qu'à températures supérieures à 100° C. L'anhydride sulfureux ne semble donc que provenir de la réaction d'insertion dans le coke, tout comme pour le graphite.

Si l'on traite ce coke par de l'acide disulfurique dans le montage représenté à la figure IV 4, on obtient les points expérimentaux représentés à la figure IV 11. Pour de faible quantité de carbone, on obtient une loi à tendance linéaire, alors que pour des quantités plus élevées on obtient une dispersion aléatoire des points. Nous avons

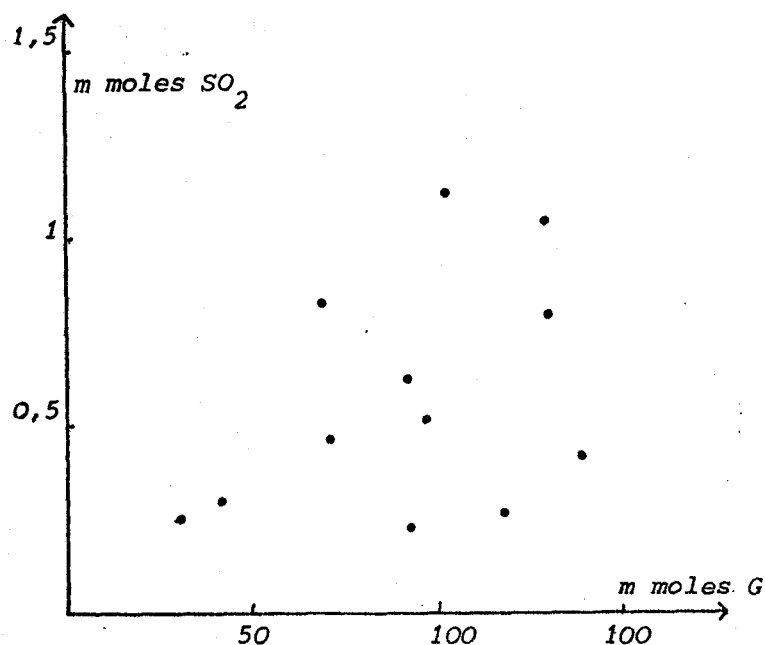


Fig. IV 11 Dégagement de SO_2 obtenu par action de $H_2S_2O_7$
sur le coke E-558.

rapproché ce phénomène de celui observé pour le graphite de Madagascar où le dégagement de SO_2 n'était cohérent que si l'acide disulfurique était suffisamment en excès. Compte tenu de cette remarque, nous avons refait une série de manipulation avec un très gros excès de $H_2S_2O_7$ (10 fois la quantité requise). On obtient alors la courbe représentée à la figure IV 12. Nous avons systématiquement maintenu des temps de contact supérieurs à 24 heures, la cinétique "d'insertion" étant lente.

La quantité de SO_2 dégagé est de $0,6710^{-2}$ mole SO_2 /mole C (figure IV 12 c'est cette même valeur que l'on obtient pour les premiers points de la courbe de la figure IV 11. Si l'on suppose que le dégagement de SO_2 est proportionnel à la quantité de carbone prégraphité, on trouve, en partant du résultat correspondant au graphite de Madagascar :

$$1,02 \times 0,67 = 0,68$$

soit 68 % du carbone prégraphité.

En partant du graphite artificiel graphité à 90 % nous avons :

$$1,18 \times 0,9 \times 0,67 = 0,71$$

soit 71 % de carbone prégraphité.

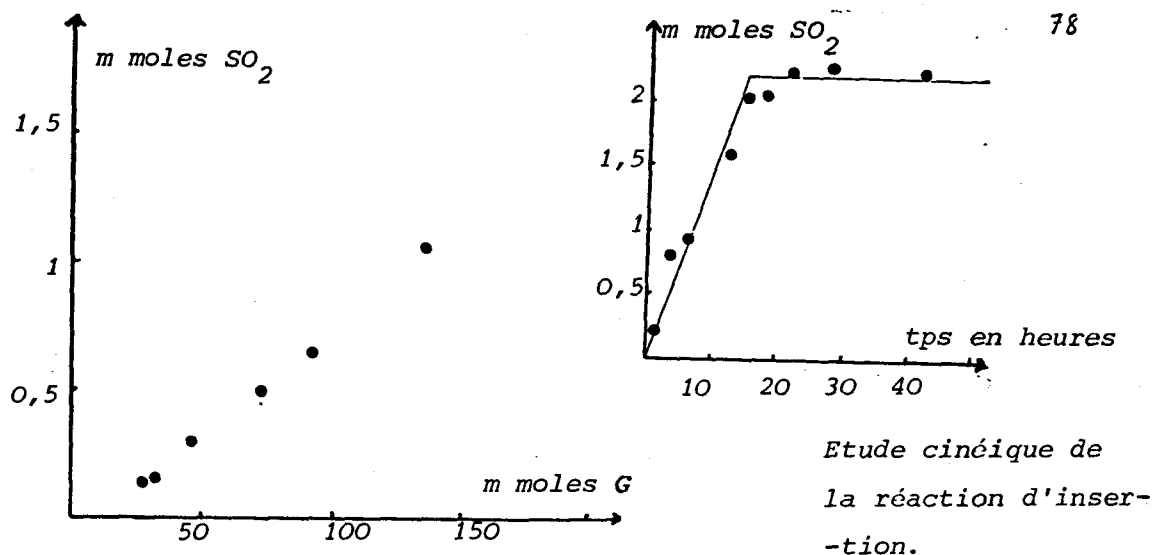


Fig: IV₁₂ Dégagement de SO₂ obtenu par action de H₂S₂O₇ sur le coke E-558.

Bien entendu, ces résultats apparemment cohérents sont malgré tout en contradiction dans la mesure où, avec le graphite artificiel on devrait obtenir un dégagement de SO₂ inférieur à celui obtenu à partir du graphite de Madagascar. Par ailleurs, il faudrait tenir compte de la présence de soufre dans ces cokes sous forme hétéroatome aromatique ou de pyrite. La pyrite donne lieu en effet à un dégagement de SO₂ lorsqu'elle est attaquée par l'acide disulfurique.

Nous avons étudié de la même manière les cokes E-559 et 518/81. Les figures IV₁₃ et IV₁₄ montrent les résultats obtenus.

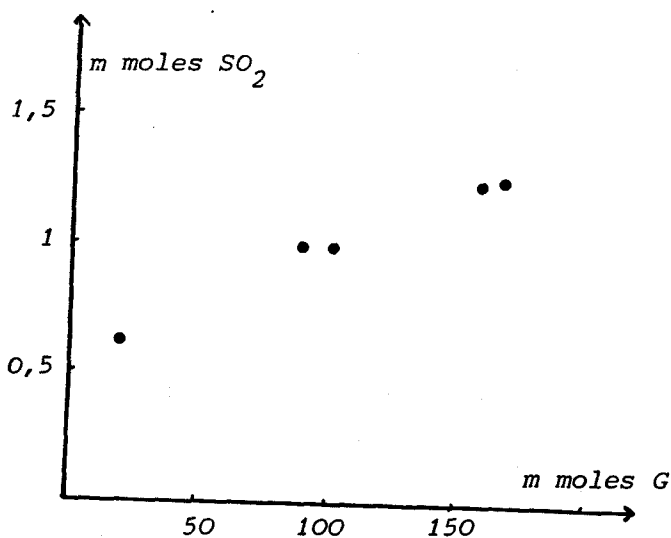


Fig :IV₁₃ Dégagement de SO₂ obtenu par action de H₂S₂O₇ sur le coke E-559.

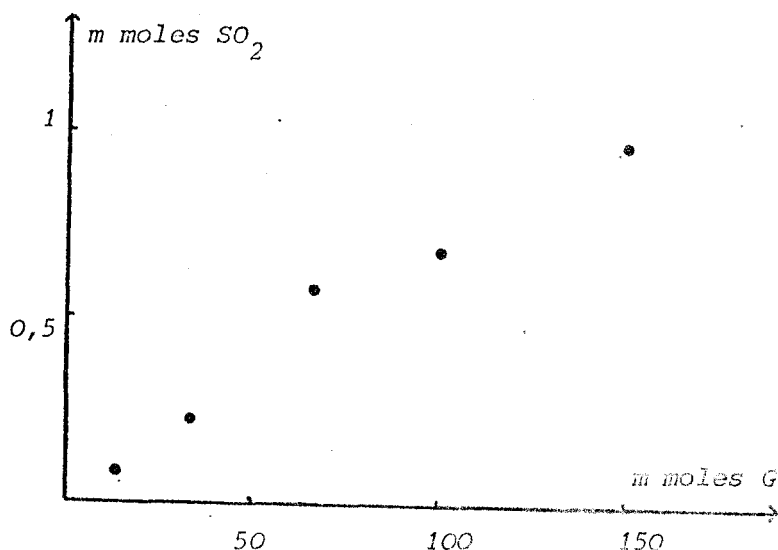


Fig: IV₁₄ Dégagement de SO₂ obtenu par action de

 H₂S₂O₇ sur le coke 518/81 .

Pour les cokes E-558 et 518/81 , les pentes obtenues sont
 Les pentes obtenues sont quasiment identiques, on peut donc estimer
 selon notre hypothèse un taux de graphitisation très proche l'un de
 l'autre.

Par contre, les résultats concernant le coke E 559 sont plus difficiles
 à analyser. Il se pourrait que la quantité élevée de pyrite relevée
 dans ce coke (1 à 1,5 %) puisse expliquer en partie nos résultats
 expérimentaux.

IV. D CONCLUSION

Le paramètre supplémentaire que présente la présence de l'eau dans le
 système graphite - SO₃ augmente le nombre de composés d'insertion
 déjà isolés pour le binaire graphite - SO₃. Il serait utile de voir
 si la variation du transfert de charge en fonction du pourcentage
 d'eau se retrouve dans les oléums de composition comprise entre SO₃ et
 H₂S₂O₇. Il sera alors plus aisé de comprendre l'influence de l'eau
 dans le ternaire H₂O - SO₃ - graphite.

Enfin, l'utilisation de l'acide disulfurique H₂S₂O₇ relativement
 aisé à manipuler doit permettre dans l'avenir d'avoir un test permet-

tant de déterminer d'une part si un coke est graphitable ou non, et certainement d'autre part, d'évaluer dans le cas affirmatif son taux de graphitation.

REFERENCE.

- (1) FUZELLIER thèse Nancy (1974).
- (2) GMELINS . HANDBUCH. Der Anorganischen Chemie. 8. Auflage Schwefel. 9. Teil B. 2.
- (3) YADDADEN, ISKANDER , VAST. Carbone vol 21. 2. p. 167. (1983). vol 11. 4. (1981).
- (4) YADDADEN thèse 3^{em} cycle LILLE. (1981).
- (5) ISKANDER . P. VAST. JOURNAL of Raman. Spectroscopy vol 11. 4. (1981)
- (6) YADDADEN. G. PALAVIT ; M. IMBENOTTE, P. LEGRAND, et P. VAST, Mater Sci. Ing. à paraitre.

- (7) H. CERFONTAIN Rev. Trav. Chim. 80 (1981) 257

**resume et
conclusion**

CHAPITRE V. RESUME ET CONCLUSION.

L'insertion de l'anhydride sulfurique dans le graphite n'a été signalé pour la première fois qu'en 1974 par FUZELLIER. En 1981 YADDADEN a mis au point au laboratoire une méthode permettant d'obtenir un matériau de premier stade exempt d'anhydride résiduel, relativement stable vis à vis de l'humidité atmosphérique.

Lorsque nous avons commencé ce travail, nous nous proposons d'étudier la réactivité de l'anhydride sulfurique dans le milieu bidimensionnel que présente les interplans de la structure d'accueil graphitique.

Ceci nous a amené à préparer et à caractériser les composés d'insertion graphite - SO_3 des stades un à cinq. Nous avons mis au point à cet effet une méthode d'insertion à partir de solution d'anhydride sulfurique dans l'anhydride sulfureux liquéfié. Si l'obtention d'un premier stade nécessite une solution contenant un gros excès de SO_3 , les stades supérieurs sont atteints à partir de solution contenant une quantité de SO_3 correspondant à une stoechiométrie $C_{6n}SO_3$ où n représente le stade. Nous avons montré que l'épaisseur de la couche des molécules insérées, qui diminuait lorsque le stade augmentait, dépendait en réalité de la concentration en SO_3 dans SO_2 liquide. Ce résultat montre que l'insertion, avec les faibles concentrations, doit faire intervenir préférentiellement la forme monomère de SO_3 .

Nous avons retrouvé cette tendance pour les insertions de SO_3 en phase gaz. Par ailleurs, les matériaux obtenus à partir de SO_3 liquide, SO_3 en solution et SO_3 gaz diffèrent quant à leur nature et leur propriétés physiques. Ceci a été vérifié bien entendu par analyses et radiocristallographie mais également par d'autres techniques telles que l'analyse enthalpique différentielle et la spectrométrie de diffusion Raman. L'étude de la désorption de SO_3 par DSC montre des spectres thermiques totalement différents pour les matériaux obtenus à partir de SO_3 gaz ou SO_3 en solution dans SO_2 . Pour ce dernier, on observe dans le cas d'un premier stade un pic endothermique important à une température inférieure au début de la désinsertion. Ce phénomène endothermique pourrait s'expliquer par une dépolymérisation de l'anhydride sulfurique ce qui rejoint les conclusions de YADDADEN quant à l'existence d'un polysulfate de graphite pour le matériau de premier stade C_6SO_3 dont

la formule serait $C_{130}^{++} S_{22} O_{67}^{--}$.

L'étude par spectrométrie Raman réalisée à la microsonde "Mole" nous a apporté de nombreux résultats.

La vibration correspondant au mode E_{2g2} de réseau graphitique a un nombre d'onde de 1582 cm^{-1} . Après insertion cette vibration glisse des valeurs supérieures en se dédoublant en mode \hat{E}_{2g2} et E_{2g2}° selon que le plan graphitique est ou non en contact avec les molécules insérées. Ce mode est donc unique pour les deux premiers stades. Nous avons montré que le mode \hat{E}_{2g2} variait de façon linéaire en fonction de l'inverse du stade et nous avons retrouvé la valeur limite de 1603 cm^{-1} signalée par DRESSELHAUS pour les composés accepteurs de stade infini. Cette variation se retrouve que l'on parte de matériaux obtenus à partir de SO_3 liquide ou de SO_3 gaz ; la seule différence étant un glissement vers les plus hautes fréquences pour les composés obtenus à partir de SO_3 gaz. Ceci nous laisse présager pour l'avenir l'utilisation de la microsonde Raman pour l'étude de cinétique. Les premiers résultats obtenus sont encourageants.

La spectrométrie Raman nous a confirmé la transformation lente des matériaux avec le temps. Les composés obtenus à partir de SO_3 en phase condensée évolue vers ceux obtenus à partir de SO_3 gaz avec dédoublement de la sonde correspondant au mode \hat{E}_{2g2} . Ceci montre un réarrangement de ces composés au cours du temps, celui-ci étant différent pour des matériaux stockés à 20° et à 60° C.

Nous avons ensuite étudié le problème du transfert de charge, problème faisant l'objet de controverses pour les composés graphitiques accepteurs. Afin d'éviter de tenir compte de la richesse en molécules insérées non ionisées, ceci pour un stade donné, nous avons retenu la grandeur C_m^+ ou taille du macrocation carboné comme caractéristiques de ce transfert de charge. La valeur m de C_m^+ est déterminée par une simple analyse par oxydoréduction, YADDADEN ayant montré que l'on obtenait le même résultat que l'on dose le matériau graphitique ou que l'on détermine la quantité de SO_2 produite lors de la réaction d'insertion.

Nous avons pu déterminer la valeur m de la plupart des matériaux obtenus. Nous avons ainsi confirmé la différence entre les matériaux

obtenus à partir de SO_3 soit en phase gazeuse soit en phase liquide, tout au moins pour un premier stade.

Une corrélation entre cette étude et nos résultats en spectrométrie Raman montre l'existence d'une limite pour la valeur m de C_m^+ proche de 300. Cette valeur correspondrait à l'oxydation minimale nécessaire à l'insertion du graphite. Nous retrouvons cette même valeur lorsque l'on étudie la désinsertion progressive de SO_3 du matériau graphite - SO_3 liquide. Le composé graphitique évolue vers un résiduel qui, bien que ne contenant que des traces de soufre, possède encore le macrocation C_{300}^+ .

Signalons, par ailleurs, que si l'on retrouve bien la formation de stades successifs par la désorption progressive de SO_3 , les matériaux obtenus sont également différents de ceux obtenus, pour des stades identiques, par synthèse directe à partir de SO_3 en solution dans SO_2 .

Ce transfert de charge dépend non seulement de la phase de SO_3 mais également de la présence d'eau. Nous avons donc été amenés à étudier le diagramme $H_2O - SO_3 -$ graphite.

Après avoir obtenu un composé de premier stade, à partir de l'acide disulfurique exempt d'acide résiduel, nous avons pu mettre en évidence la présence d'hydrogène dans le composé d'insertion. Ceci montre que ce n'est pas SO_3 qui s'insère. L'analyse enthalpique différentielle montre également une dissemblance avec les matériaux graphite - anhydride sulfurique. L'étude du dégagement de SO_2 montre que, si la température joue un rôle négligeable, tout au moins dans la zone proche de la fusion de l'acide disulfurique, la variation de la quantité d'eau joue sur la taille du cation C_m^+ . La variation de m est proportionnelle à la quantité d'eau.

Dans un but d'application industrielle, nous avons appliqué la méthodologie, que nous avons mis au point pour mesurer la quantité de SO_2 dégagé lors des insertions, à la détermination de l'aptitude à la graphitisation d'un coke.

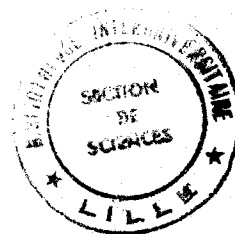
Pour un graphite artificiel, on obtient un dégagement de SO_2 légèrement supérieur à celui obtenu à partir de graphite de Madagascar. Si un coke n'est pas graphitable, on obtient aucun dégagement de SO_2 par contre un coke graphitable donne, sauf en cas de présence de particules de pyrite, en trop grande quantité, un dégagement de SO_2 proportionnel à la masse de carbone.

En conclusion, ce travail, au départ orienté sur la caractérisation, précise d'un matériau graphite - SO_3 , nous a amené à montrer qu'il existe pratiquement autant de matériaux que de méthodes de préparations; ces matériaux étant reproductibles pour des conditions expérimentales identiques. Nous voyons l'importance de cette remarque lorsque l'on sait le développement actuel des composés d'insertion graphitiques accepteurs dans des domaines tels que le transport et le stockage de l'énergie électrique, etc...

Nous voyons qu'il est nécessaire de ne plus parler du composé d'insertion de l'anhydride sulfurique dans le graphite, mais d'employer le pluriel et de considérer désormais les matériaux graphite - SO_3 .

REFERENCES GENERALES

- A - *Nouveau traité de chimie minérale* P. PASCAL
T.VIII Carbone
MASSON et Cie 1968
- B - *Les Carbones par le Groupe Français d'Etude du Carbone* Coll. Chimie Physique publiée sous la direction du Prof. A. PACAULT.
MASSON et Cie éditeurs 1965
- C - *Intercalation Compounds of Graphite, Comptes rendus de la conférence FRANCO-AMERICAINE*
EL SEVIER SEQUOIA S. A. LAUSANNE
LA NAPOULE FRANCE 1977
- D - *CARBON'80 3ème Congrè International sur le carbone*
BADEN-BADEN 1980.



- RESUME DE THESE -

Ce mémoire est consacré à l'étude des matériaux graphite - SO_3 de premier stade et de stades supérieurs, obtenus par action de SO_3 en solution dans SO_2 ou gazeux.

L'étude radiocristallographique montre une diminution de l'épaisseur de la couche de l'inséré lorsque la concentration de SO_3 en solution dans SO_2 ou en phase gaz, tend vers zéro.

La spectrométrie Raman montre aussi une variation de la vibration du mode E_{2g2} du réseau graphitique selon que le trioxyde de soufre est inséré en phase liquide ou gazeuse.

Les résultats de l'étude spectroscopique Raman, reliés à ceux de l'étude du transfert de charge, f_c , montrent que celui-ci tend vers une valeur limite telle qu'il faille une oxydation minimale pour qu'il y ait amorce de la réaction d'insertion, cette valeur limite est la même pour les résiduels obtenus par désorption d'un matériau graphite - SO_3 de 1^{er} stade. L'étude, par analyse chimique, radiocristallographique, spectrométrie Raman et analyse enthalpique différentielle à balayage, de la réaction de désorption, montre que l'on obtient autant de matériau que de méthodes de préparations. Le vieillissement joue également un rôle important sur la nature du matériau.

Ce phénomène se retrouve dans l'étude menée pour le diagramme $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3-\text{G}$ lorsque l'on étudie l'influence de l'eau sur le transfert de charge. Le matériau graphite - $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ est isolé, exempt d'acide résiduel.

La mesure de la quantité de SO_2 dégagé lors d'une insertion de l'acide dans le graphite, a été appliquée aux coques, pour la détermination de l'aptitude de ceux-ci à la graphitisation.

Mots clés : graphite, insertion, composés lamellaires, intercalation, transfert de charge.