



HAL
open science

Étude par spectroscopie d'absorption de rayons X de quelques composés d'intercalation graphitique d'halogénures métalliques

Thierry Roisnel

► **To cite this version:**

Thierry Roisnel. Étude par spectroscopie d'absorption de rayons X de quelques composés d'intercalation graphitique d'halogénures métalliques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1988. Français. NNT : 1988BOR10590 . tel-00621239

HAL Id: tel-00621239

<https://theses.hal.science/tel-00621239>

Submitted on 9 Sep 2011

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

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

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR

PAR

Thierry ROISNEL

**ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DE RAYONS X DE QUELQUES
COMPOSÉS D'INTERCALATION GRAPHITIQUE D'HALOGÉNURES MÉTALLIQUES**

Soutenu le 25 novembre 1988, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER	<i>Président.</i>
H. DEXPERT	} <i>Examineurs.</i>
J. ETOURNEAU	
S. FLANDROIS	
J. GRANNEC	
J. PORTIER	
A. TRESSAUD	

A mes parents,

A mes frère et soeurs,

A tous ceux qui me sont chers

A Odile

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. à l'Université de Bordeaux I, dirigé successivement par Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER puis Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU.

J'adresse mes remerciements à Monsieur HAGENMULLER pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Monsieur ETOURNEAU m'a fait l'honneur de participer à mon jury de thèse. Qu'il me soit permis de lui en exprimer toute ma gratitude.

Cette thèse n'aurait pas pu être menée à bien sans la précieuse collaboration de H. DEXPERT, Directeur de Recherche au L.U.R.E. (Orsay). Je tiens à le remercier vivement pour m'avoir initié à la spectroscopie d'absorption de rayons X et également pour la sympathie, la disponibilité et la pédagogie dont il a toujours fait preuve envers moi. Je lui exprime ici ma profonde admiration ainsi que ma reconnaissance pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et de faire partie du jury.

Monsieur S. FLANDROIS, Directeur de Recherche au C.N.R.S., a apporté toute son expérience et ses compétences dans le domaine des composés d'intercalation du graphite à base de chlorures, au cours de nombreuses et fructueuses discussions. Il a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail et de participer à mon jury de thèse. Je le prie d'accepter mes plus sincères remerciements.

Monsieur J. GRANNEC, Professeur à l'Université de Bordeaux I et Monsieur A. TRESSAUD, Directeur de Recherche au C.N.R.S., ont assuré la direction de cette thèse avec beaucoup de compétence et d'efficacité. Leur expérience dans la chimie du fluor m'a été d'un grand apport pour la réalisation de ce sujet récemment développé au Laboratoire. Je tiens à les remercier vivement pour tout ce qu'ils m'ont apporté durant ces trois années, pour la gentillesse et la sympathie dont ils ont toujours su faire preuve à mon égard.

Je remercie également Monsieur J. PORTIER, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie du jury. Sa disponibilité et son aide amicale m'ont été d'un grand soutien pour résoudre les problèmes de microinformatiques auxquels j'ai du faire face. Je tiens également à remercier ce chimiste breton pour avoir su me transmettre sa passion pour l'informatique.

Qu'il me soit ici permis de remercier tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail et en particulier:

* C. HAUW, du Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Bordeaux I, pour les études des clichés de précession;

* L. FOURNES, pour les expériences de spectroscopie Mössbauer;

* M. LAHAYE, pour les analyses par microsonde de Castaing;

* L. LOZANO, pour les manipulations sous atmosphère de fluor;

* C. PEYROUTOU, du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Solides de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, pour les logiciels de calcul qu'elle a aimablement mis à ma disposition et les conseils qu'elle m'a prodigués pour le traitement des données EXAFS.

Je tiens également à remercier tous les chercheurs et techniciens du Laboratoire pour leur soutien scientifique ou amical et en particulier B. LESTIENNE et J.P. CAZORLA.

Ma reconnaissance va également aux "lurons", chercheurs et personnel technique, et en particulier à D. BAZIN, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour leur accueil lors de mes séjours au LURE et avec lesquels j'ai découvert les joies et les caprices, souvent nocturnes, du rayonnement synchrotron.

Que tous les membres du groupe du fluor soient ici remercier pour m'avoir supporter pendant des trois années et tout particulièrement H. IMOTO de l'Université de Kyoto (Japon), "El Professor Titular" Pedro NUNEZ de l'Université de La Laguna (Iles Canaries), N. RUCHAUD, K. AMINE et tous ceux qui ont séjourné dans le groupe pendant la durée de ma thèse.

Je ne saurais oublier de saluer tous les étudiants du L.C.S., français ou étrangers, pour leur sympathie et leur esprit de collaboration. En particulier, je voudrais tirer un coup de chapeau à Nadine PUYOO-CASTAINGS, qui a assuré la présidence de l'AELCS avec panâche et avec laquelle j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COMPOSES D'INTERCALATION	6
I.1- LE GRAPHITE : UN MATERIAU "HOTE"	7
I.2- LES COMPOSES D'INTERCALATION DU GRAPHITE	8
I.2.1- Généralités	8
I.2.2- Rappels des travaux antérieurs	10
I.2.2.a- Intercalation de chlorures métalliques	10
I.2.2.b- Intercalation de fluorures	12
REFERENCES DU CHAPITRE I	15
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	21
II.1- LES MATERIAUX DE DEPART	22
II.1.1- Les divers types de graphite utilisés	22
II.1.2- Fluorures	22
II.1.2.a- Fluorures commerciaux	22
II.1.2.b- Synthèse des composés fluorés	23
II.1.2- Chlorures	24
II.2- LES DIFFERENTES VOIES DE SYNTHESE DES CIG	24
II.2.1- Intercalation en phase vapeur	24
II.2.1.a- Synthèse	24
II.2.1.b- Equipement de fluoruration	25
II.2.2- Intercalation en solution dans HF liquide	25
II.2.2.a- Synthèse	25
II.2.2.b- Ligne à HF liquide	25

II.3-	TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE CARACTERISATION	28
II.3.1-	Analyse élémentaire	28
II.3.1.a-	Analyse chimique	28
II.3.1.b-	Analyse par microsonde de Castaing	28
II.3.2-	Etude cristallographique	28
II.3.2.a-	Diffractogrammes	28
II.3.2.b-	Clichés de précession de rayons X	29
II.3.2.c-	Spectroscopie d'absorption X	29
II.3.2.d-	Spectroscopie Mössbauer	29
REFERENCES DU CHAPITRE II		30
CHAPITRE III:	LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DE RAYONS X:	
	METHODE D'ANALYSE DES DONNEES EXPERIMENTALES	31
III.1-	LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	33
III.1.1-	Caractéristiques du rayonnement synchrotron	33
III.1.2-	Montage d'EXAFS classique	35
III.2-	MISE EN FORME DES ECHANTILLONS	37
III.3-	TRANSFERT DES DONNEES	38
III.4-	ANALYSE DES DONNEES EXPERIMENTALES	39
III.4.1-	Extraction du signal EXAFS	39
III.4.1.a-	Fond d'absorption avant seuil	39
III.4.1.b-	Normalisation	42
III.4.2-	Obtention des informations structurales	42
III.4.3-	Analyse des spectres dans l'espace des k	45
REFERENCES DU CHAPITRE III		49

CHAPITRE IV: ETUDE PAR EXAFS DE COMPOSES D'INTERCALATION GRAPHITIQUE DE CHLORURES METALLIQUES	50
IV.1- PREPARATION DES ECHANTILLONS	51
IV.2- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DES DICHLORURES	51
IV.3- CARACTERISATION STRUCTURALE DES CIG:MCl ₂	53
IV.4- ANALYSE ELEMENTAIRE	56
IV.5. ETUDE PAR EXAFS DU PROCHE ENVIRONNEMENT DU METAL INSERE	57
IV.5.1- Conditions d'enregistrement des spectres	57
IV.5.2- Etude de la première sphère de coordination	57
IV.5.2.a- Cas de C ₁₁ NiCl _{2,2}	57
IV.5.2.b- Cas de C ₅ CoCl _{2,1}	59
IV.5.2.c- Analyse des résultats EXAFS	61
IV.5.3- Etude des seconds voisins	62
REFERENCES DU CHAPITRE IV	64

CHAPITRE V : CARACTERISATION STRUCTURALE ET ETUDE MOSSBAUER DU COMPOSE D'INSERTION GRAPHITIQUE DE SnF₄.

V.1- PREPARATION DES ECHANTILLONS	67
V.2- CARACTERISATION STRUCTURALE	68
V.2.1- Diffractogramme de rayons X	68
V.2.2- Etude des clichés de précession	70
V.2.3- Analyse EXAFS	74
V.2.3.a- Structure de SnF ₄	74
V.2.3.b- Structure de Na ₂ SnF ₆	74
V.2.3.c- Etude du composé d'insertion C ₃₀ SnF ₅	77
V.2.3.d- Conclusion de l'analyse EXAFS	82
V.3- ETUDE PAR RESONANCE MOSSBAUER DE ¹¹⁹ Sn	84
V.3.1- Principales caractéristiques Mössbauer	84
V.3.2- Spectre Mössbauer à température ambiante	84
V.3.3- Evolution en température des spectres Mössbauer	87
V.4- CONCLUSION	89
REFERENCES DU CHAPITRE V	91

CHAPITRE VI: ETUDE EXAFS DE QUELQUES COMPOSES D'INSERTION GRAPHITIQUE DE FLUORURES METALLIQUES.	92
VI.1- COMPOSE D'INSERTION GRAPHITIQUE DU FLUORURE DE CHROME	93
VI.1.1- Préparation du composé d'insertion	93
VI.1.2- Etude par spectroscopie d'absorption X	94
VI.1.2.a- Les seuils d'absorption	94
VI.1.2.b- Etude EXAFS	97
VI.2- COMPOSE D'INTERCALATION DU FLUORURE DE VANADIUM	100
VI.2.1- Synthèse du composé d'insertion	100
VI.2.2- Etude des seuils d'absorption	101
VI.2.3- Etude par EXAFS du composé $C_{12}VF_5$	103
REFERENCES DU CHAPITRE VI	109
CONCLUSION	111
ANNEXE : LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DE RAYONS X	115
A1- MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE ; HISTORIQUE	116
A2- FORMULATION MATHEMATIQUE DE L'EXAFS	118
A2.1- Explication physique du phénomène	118
A2.2- Théorie de l'EXAFS	122
A2.3- Discussion du modèle	129
A3- SPECIFICITES DE L'EXAFS PAR RAPPORT AUX TECHNIQUES DE DIFFUSION DE RAYONS X OU DE NEUTRONS.	132
REFERENCES DE L'ANNEXE	134
LISTE DES FIGURES	137
LISTE DES TABLEAUX	143

INTRODUCTION GENERALE

De par sa structure lamellaire, le graphite peut former des composés d'insertion avec un très grand nombre d'atomes ou de molécules. Ces composés d'intercalation du graphite se divisent en deux classes bien distinctes suivant la nature de l'espèce intercalée qui peut être un donneur d'électrons (métaux...) ou un accepteur d'électrons (acides de Lewis...).

Parmi les espèces accepteurs intercalées dans le graphite, les halogénures métalliques forment un groupe particulièrement important, tant en nombre que par la diversité de leurs propriétés. Si de nombreux composés d'insertion du graphite avec des chlorures et des fluorures d'éléments de transition ont été synthétisés et étudiés ces dix dernières années, peu d'entre eux ont fait l'objet d'une étude structurale approfondie de l'arrangement de l'espèce insérée entre les plans graphitiques. Les structures qui ont été affinées sont relatives aux composés du graphite avec FeCl_3 [1;2;3], MoCl_5 [4], CrCl_3 [5], NiCl_2 et MnCl_2 [6;7;8;9] pour les chlorures et avec AsF_5 [10], SbF_5 [11;12] et TiF_4 , OsF_5 et RuF_5 [13] pour les fluorures.

Ces études concernant l'aspect structural de l'intercalat entre les feuillets graphitiques ont été réalisées essentiellement par des méthodes de diffraction, de diffusion et par microscopie électronique. Ainsi la diffraction de rayons X permet de caractériser l'organisation de la couche insérée entre les plans graphitiques, c'est-à-dire de déterminer son sous-réseau et son orientation relative par rapport à celui du graphite (commensurabilité). Ces différentes techniques de caractérisation ne portent cependant pas sur les mêmes échelles de distance. Ainsi la diffraction de rayons X ou de neutrons est elle limitée par la taille des domaines, la qualité et l'homogénéité de l'échantillon, alors que la microscopie électronique à haute résolution permet de se focaliser sur quelques nanomètres. A l'échelle atomique, des études

concernant l'environnement local des atomes présents dans l'échantillon ne peuvent pas être réalisées par des méthodes classiques de caractérisation. La spectroscopie d'absorption de rayons X, appelée communément E.X.A.F.S. (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), s'avère être dans ce cas une technique particulièrement bien adaptée à la détermination de la coordinence du cation, des distances métal-ligands, ainsi qu'à celle de l'agencement des polyèdres de coordination dans les composés du type graphite-MX_y (M=métal; X= Cl ou F).

Nous nous sommes proposés dans ce mémoire d'examiner les possibilités qu'offre la spectroscopie d'absorption de rayons X appliquée à des composés d'intercalation du graphite avec des halogénures métalliques. Deux types d'espèces chimiques, de structures totalement différentes, ont été étudiés. D'une part, la structure locale des composés d'intercalation graphitique de dichlorures lamellaires de type CdCl₂ a été déterminée et les résultats comparés avec les travaux antérieurs réalisés sur les mêmes composés. D'autre part de nouveaux composés d'insertion de fluorures métalliques ont été élaborés, suivant diverses voies de préparation, et leur structure interne déterminée, essentiellement par spectroscopie d'absorption de rayons X.

Après avoir présenté des généralités sur les composés d'intercalation du graphite, les travaux antérieurs relatifs aux chlorures et fluorures métalliques et les différentes voies de synthèse utilisées, nous développerons la spectroscopie d'absorption de rayons X. Les dispositifs expérimentaux requis pour cette spectroscopie seront exposés et nous détaillerons les différentes étapes de l'analyse des données expérimentales.

Dans un chapitre ultérieur, nous présenterons les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption X sur les composés d'intercalation des dichlorures de nickel et de cobalt.

Le chapitre suivant sera consacré à l'intercalation du tétrafluorure d'étain dans le graphite. La caractérisation structurale de ce composé sera effectuée par diffraction de rayons X, EXAFS et spectroscopie Mössbauer.

Enfin, la dernière partie de notre travail portera sur la préparation de nouveaux composés d'intercalation à base de

fluorures de chrome et de vanadium. Une étude de la forme des seuils d'absorption sera effectuée et une analyse par EXAFS réalisée pour les deux composés.

Pour conclure, nous présenterons une synthèse des différents résultats obtenus en fonction de la nature de l'halogénure de départ (chlorure ou fluorure), de sa structure et des modes de préparation des différents composés étudiés.

REFERENCES DE L'INTRODUCTION

1. J.M. COWLEY et J.A. IBERS
Acta Cryst. 9, 421 (1956)
2. E.L. EVANS et J.M. THOMAS
J. Solid State Chem. 14, 99 (1975)
3. F. ROUSSEAUX, R. VANGELISTI, A. PLANCON et D. TCHOUBAR
Revue de Chimie Minérale 19, 572 (1982)
4. A.W.S. JOHNSON
Acta Cryst. 23, 770 (1967)
5. R. VANGELISTI et A. HEROLD
Carbon 14, 333 (1976)
6. J. GAULTIER, C. HAUW, J.M. MASSON, J.C. ROUILLON et
S. FLANDROIS
C. R. Acad. Sci. C 289, 45 (1979)
7. S. FLANDROIS, J.M. MASSON, J.C. ROUILLON, J. GAULTIER
et C. HAUW
Synth. Met. 3, 1(1981)
8. C. HAUW, J. GAULTIER, S. FLANDROIS, O. GONZALEZ,
D. DORIGNAC et R. JAGUT
Synth. Met. 7, 313 (1983)
9. F. BARON, S. FLANDROIS, C. HAUW et J. GAULTIER
Solid State Comm. 42, 759 (1982)
10. R.S. MARKIEMICZ, J.S. KASPER et L.V. INTERRANTE
Synth. Met. 2, 363 (1980)
11. T.C. WU et F.L. VOGEL
Carbon 20, 225 (1982)
12. S.C. SINGHAL, J. SCHREURS et R.C. KUZNICKI
Mat. Sci. Eng. 31, 123 (1977)
13. B. HUN
Thèse de 3ème cycle. Bordeaux (1986)

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COMPOSES D'INTERCALATION

"L'insertion vraie correspond à la présence, dans une proportion déterminée, à l'intérieur d'un réseau cristallin, d'une espèce chimique bien définie; elle ne modifie pas de manière importante les liaisons qui caractérisaient le cristal "hôte". (Mazières, Platzner et Setton [1.1]). Le phénomène d'intercalation se produit donc dans des structures lamellaires largement anisotropes dans lesquelles les forces de liaison à l'intérieur des plans sont très grandes par rapport aux forces de liaison entre deux feuillets successifs. C'est le cas du graphite, de dichalcogénures d'éléments de transition (ex: TiS_2), de silicates, d'oxydes lamellaires, de chlorures métalliques...

I.1- LE GRAPHITE : UN MATERIAU "HOTE"

Le graphite est l'un des réseaux hôtes les plus simples. Sa variété hexagonale - forme stable du carbone à pression ordinaire - est constituée d'un empilement de plans décalés les uns par rapport aux autres selon une séquence ABAB (Fig.1). Par exemple, si l'on considère un plan A, le plan suivant est décalé parallèlement à lui-même de telle façon qu'au centre de chaque hexagone se projette un atome de carbone de l'autre plan, et réciproquement.

A l'intérieur de ces plans, les atomes de carbone sont fortement liés entre eux par des liaisons covalentes dues à l'hybridation sp^2 du carbone. La distance entre deux atomes voisins d'un même plan est de 1,42 Å et est alors plus faible que cette même distance dans la structure diamant (hybridation sp^3 du carbone). En revanche, la cohésion entre les plans graphitiques successifs est assurée par de faibles liaisons de type Van der Waals, la distance entre deux feuillets atteignant 3,35 Å. Chaque plan constitue ainsi une macromolécule aromatique à deux dimensions, appelée communément graphène. Il

en résulte un clivage facile parallèlement à ces plans, et une anisotropie importante des propriétés physiques.

En raison de son caractère aromatique, le graphite possède un comportement amphotère. Il est capable soit d'accepter des électrons d'espèces électropositives (donneurs d'électrons) soit d'en céder à des accepteurs d'électrons.

I.2- LES COMPOSES D'INTERCALATION DU GRAPHITE

I.2.1- Généralités

Parmi les nombreux types de composés d'intercalation connus, les composés d'intercalation graphitique (CIG) sont d'un intérêt physique particulier à cause de leur haut degré d'ordre structural et de la potentialité de leurs applications.

L'une des caractéristiques structurales originales de ces composés est l'existence de stades d'insertion, le stade n correspondant au nombre n de plans graphitiques séparant deux couches du composé inséré (Fig. 2) [1.3;1.4]. La période I_c suivant l'axe c du composé d'insertion est ainsi fonction du stade n par la relation:

$$I_c = d_i + 3,35.n$$

où d_i représente l'épaisseur (en Å) de l'espèce insérée.

D'un point de vue pratique il est possible, en modifiant convenablement les conditions de synthèse, de faire varier ce nombre de couches de carbone.

Le caractère amphotère du graphite conduit à distinguer deux catégories de CIG, selon la direction du transfert de charge:

* insertion d'espèces donneurs d'électrons: le graphite devient alors accepteur et le transfert de charge s'effectue de l'espèce insérée vers le graphite. C'est le cas de l'intercalation d'alcalins, d'alcalino-terreux ou de terres rares [1.5;1.6;1.7].

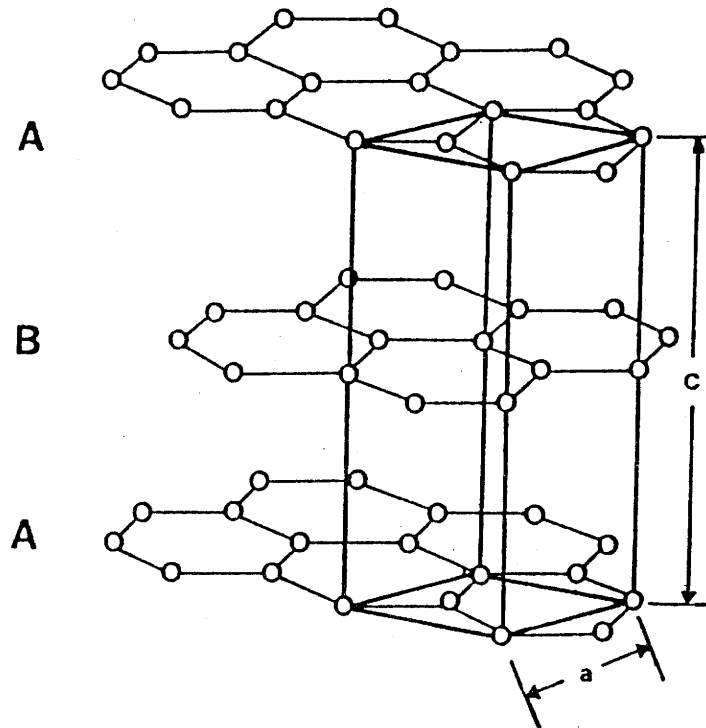


Fig. 1: Structure hexagonale du graphite.

$$a = 2,46 \text{ \AA}$$

$$c = 6,70 \text{ \AA}$$

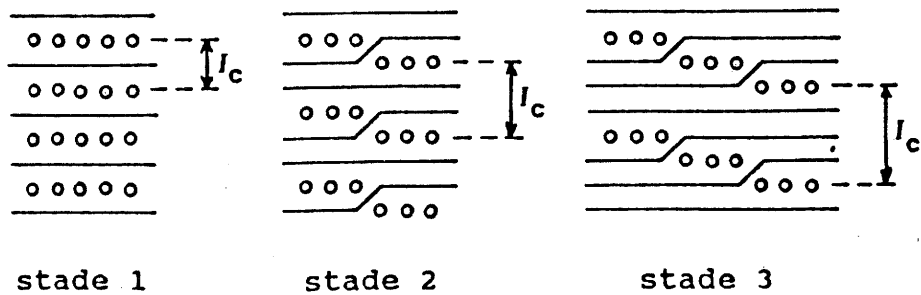


Fig. 2: Schématisation de la notion de stade, selon le modèle proposé par Daumas et Hérold [1.2]
 I_c : période suivant l'axe c du composé d'intercalation

* insertion d'espèces accepteurs d'électrons: le transfert de charge s'effectue du graphite vers l'espèce insérée. Une très grande variété de composés de ce type ont été préparés et sont souvent basés sur des espèces comme les halogènes, les chlorures et les fluorures métalliques, les oxydes, les acides tels que HNO_3 , H_2SO_4 et de manière générale les acides de Lewis.

Il faut noter également que certains auteurs (1.8;1.9) incluent une troisième catégorie de CIG à cette classification: les composés covalents du graphite. Ces composés ne sont cependant pas réellement des CIG puisque le caractère sp^2 des atomes de carbone dans les plans n'est pas conservé. Il se forme ainsi de véritables liaisons covalentes entre l'atome de carbone et l'espèce électronégative insérée. C'est généralement le cas d'oxydes graphitiques ($\text{C}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$) et principalement de fluorures de graphite $(\text{CF})_n$ et $(\text{C}_2\text{F})_n$.

I.2.2- Rappels des travaux antérieurs

I.2.2.a- Intercalation de chlorures métalliques.

Parmi les nombreux composés d'intercalation d'espèces accepteurs connus actuellement, les composés à base d'halogénures et plus particulièrement de chlorures, occupent une place importante.

La préparation de ces composés est en général effectuée par action directe de l'halogénure, à l'état liquide ou gazeux, sur le graphite, la présence d'un excès d'halogène favorisant la réaction.

Le tableau I ci-après regroupe la plupart des chlorures insérés dans le graphite connus à ce jour, en fonction du degré d'oxydation du cation.

L'examen de ce tableau suggère qu'il est presque toujours possible de trouver des conditions expérimentales favorables à l'intercalation de chlorures métalliques dans le réseau graphitique. La plupart de ces composés graphite-chlorures sont connus essentiellement par leur composition, le stade et la distance I_c entre deux couches de composé inséré. Des études

Tableau I: Principaux chlorures métalliques intercalés dans le graphite, en fonction du degré d'oxydation du cation.

degré d'oxydation	élément
II	Mg[10];Zn[11];Cd[10;12;13];Hg[12] Mn[11;14] Fe[15;16] ;Co[12];Ni[11;17];Pd[18] Cu[12]
III	B[19];Al[20];Ga, In[21];Tl[18] Cr[22;23] Fe[24;25;26;27;28];Ru, Os[18] Au[29];Y[18] Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu[18]
IV	Zr, Hf[18] Re[18] Pt[30]
V	Sb[31;32;33];Nb[18];Ta[18] Mo[34] U[12;35]
VI	W[12]

Remarque: Les chiffres entre crochets représentent l'extension de la référence dans le système de numérotation 1.x.
exemple : 10 renvoie à la référence 1.10 du chapitre I.

plus approfondies sur la structure et les propriétés physiques de ces composés ont été entreprises essentiellement sur des chlorures métalliques tels que SbCl_5 [1.36;1.37;1.38], CoCl_2 [1.39;1.40], FeCl_3 [1.41;1.42], MnCl_2 [1.14] et NiCl_2 [1.17;1.43].

I.2.2.b- Intercalation de fluorures.

Si de nombreux composés d'insertion du graphite à base de chlorures sont connus, peu d'articles ont été consacrés à l'intercalation de fluorures. Il existe plusieurs raisons à cet état de fait. Des raisons historiques tout d'abord puisque les pionniers de l'insertion dans le graphite ont commencé leurs travaux par les chlorures, il y a une vingtaine d'années déjà, et que de nombreux problèmes soulevés n'ont pas encore été totalement résolus à ce jour: le mécanisme d'insertion, le rôle d'un agent oxydant, le transfert de charge ...[1.43]. Mais il existe surtout des raisons liées aux difficultés de synthèse. En effet, l'élaboration de tels composés nécessite l'utilisation d'agents très réactifs et dangereux comme le fluor ou l'acide fluorhydrique, comme nous le verrons un peu plus loin. La manipulation de tels agents nécessite des appareillages et des installations particuliers dont peu de laboratoires sont actuellement équipés. D'autre part, l'hygroscopicité de nombreux fluorures entraîne celles des C.I.G., ce qui rend leur manipulation et leur caractérisation délicates. Enfin, peu de fluorures sont volatils, ce qui est défavorable à une insertion aisée. Ainsi par exemple, alors que MnCl_2 s'insère facilement en présence de chlore à 500°C [1.14], le fluorure correspondant MnF_2 ne réagit en aucun cas avec le graphite.

Nous avons reporté dans le tableau II tous les fluorures ou oxyfluorures qui ont pu être intercalés à ce jour.

Il faut noter que les produits obtenus par Hamwi et coll. [1.56] en présence de CrO_2F_2 sont des composés ternaires graphite-fluorure métallique-oxyfluorure de chrome. De même, en présence de fluor, les expériences récentes sur l'insertion de AlF_3 et MgF_2 [1.49;1.52] conduisent à des composés du type $\text{C}_x\text{F}(\text{MF}_n)_y$ avec $y \# 10^{-3}$.

L'examen de cette bibliographie sur les composés du type C_xMF_y montre que les recherches sur l'intercalation des fluorures sont assez récentes et peu nombreuses, essentiellement en ce qui concerne les fluorures d'éléments de transition.

Mis à part les composés du type graphite- AsF_5 dont les propriétés physiques ont fait l'objet de nombreux et divers travaux [1.91;1.92;1.93;1.94;1.95], peu d'études structurales ont été réalisées sur les CIG de fluorures métalliques. Seules des études sur monocristal de composés d'intercalation avec TiF_4 et RuF_5 ont permis à Flandrois et al. de mettre en évidence respectivement le caractère commensurable ou incommensurable du réseau du fluorure avec le réseau graphitique [96,97].

REFERENCES DU CHAPITRE I

- 1.1 C. MAZIERES, N. PLATZER et R. SETTON
Bull. Soc. Chim. 1982 (1961)
- 1.2 N. DAUMAS et A. HEROLD
C.R. Acad. Sci. Ser. C. 268, 373 (1969)
- 1.3 M.S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS
Adv. Phys. 30, 139 (1981)
- 1.4 A. HEROLD
"Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure" vol.6, 323 (1979) (éd. par F. Levy)
- 1.5 J.M. LALANCETTE, G. ROLLIN et A.P. GIRAITIS
Can. J. Chem. 50, 3058 (1972)
- 1.6 F. HULLIGER
"Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure" vol.5, 52 (1976)
- 1.7 W. RUDORFF, E. SCHULZE
Z. anorg. allg. Chem. 277, 156 (1954)
- 1.8 P. TOUZAIN
Communication privée
- 1.9 M. KAWAGUSHI
PhD Thesis, Kyoto (1984)
- 1.10 E. STUMPP et A. TERLAN
Carbon 14, 89 (1976)
- 1.11 E. STUMPP et F. WERNER
Carbon 4, 538 (1966)
- 1.12 W. RUDORFF, E. STUMPP, W. SPRIESSLER et F.W. SIECKE
Angew. Chem. 75, 130 (1963)
- 1.13 G. COLIN et E. DURIZOT
J. Mater. Sci. 9, 1994 (1974)
- 1.14 F. BARON
Thèse de 3ème cycle. Bordeaux (1982)
- 1.15 B. PRITZLAFF et H. STAHL
Carbon 15, 399 (1977)
- 1.16 Y.N. NOVIKOV, M.E. VOL'PIN, V.E. PRUSAKOV, R.A. STUKAN,
V.I. GOLDANSKII, V.A. SEMION et Y.T. STRUCKHOV
Zh. Strukt. Khim. 11, 1039 (1970)

- 1.17 J.M. MASSON
Thèse de 3ème cycle. Bordeaux (1979)
- 1.18 E. STUMPP
Mat. Sci. Eng. 31, 53 (1977)
- 1.19 J. MELIN, G. FURDIN, H. FUZELLIER, R. VASSE et A. HEROLD
Mat. Sci. Eng. 31, 61 (1977)
- 1.20 W. RUDORFF et R. ZELLER
Z. Anorg. Allg. Chem. 279, 182 (1955)
- 1.21 W. RUDORFF et A. LANDEL
Z. Anorg. Allg. Chem. 293, 327 (1958)
- 1.22 R. VANGELISTI et A. HEROLD.
Carbon 14, 333 (1976)
- 1.23 R. VANGELISTI , G. FURDIN, B. CARTON et A. HEROLD
C.R. Acad. Sci., Ser. C 278, 869 (1974)
- 1.24 H. THIELE
Z. Anorg. Allg. Chem. 207, 340 (1932)
- 1.25 W. RUDORFF et H. SCHULZ
Z. Anorg. Allg. Chem. 245, 121 (1940)
- 1.26 D. HOHLWEIN, F.D. GRIGUTH et A. KNAPPWOST
Angew. Chem. 81, 333 (1969)
- 1.27 J.G. HOOLEY et M.W. BARTLETT
Carbon 5, 417 (1967)
- 1.28 J.G. HOOLEY
Carbon 11, 225 (1973)
- 1.29 R. VANGELISTI et A. HEROLD
C.R. Acad. Sci., Ser. C 276, 1109 (1973)
- 1.30 A. BOECK et W. RUDORFF
Z. Anorg. Allg. Chem. 392, 236 (1972)
- 1.31 J. MELIN et A. HEROLD
Carbon 13, 357 (1975)
- 1.32 J. MELIN et A. HEROLD
C.R. Acad. Sci., Ser. C 269, 877 (1969)
- 1.33 H. FUZELLIER, J. MELIN et A. HEROLD
Carbon 15, 45 (1977)
- 1.34 Y.N NOVIKOV, V.A. SEMION, Y.T. STRUCKHOV et M.E. VOL'PIN
Zh. Strukt. Khim. 11, 880 (1970)
- 1.35 A. BOECK et W. RUDORFF
Z. Anorg. Allg. Chem. 397, 179 (1973)

- 1.36 P.C. EKLUND, D.S. SMITH et V.R.K. MURTHY
Synth. Met. 3, 11 (1983)
- 1.37 M.H. BOCA, M.L. SAYORS, D.S. SMITH et P.C. EKLUND
Synth. Met. 6, 39 (1983)
- 1.38 L. SAMAMANCA-RIBA, G. TIMP, L.W. HOBBS et M.S. DRESSELHAUS
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol.20, 9 (1983)
- 1.39 M.MATSUURA, Y. MARAKAMI, T. TAKEDA, H. IDEKA et M. SUZUKI
Synth. Met. 12, 427 (1985)
- 1.40 G. DRESSELHAUS, S.T. CHEN et K.Y. SZETO
Synth. Met. 12, 433 (1985)
- 1.41 D.S. SMITH et P.C. EKLUND
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol.20, 99 (1983)
- 1.42 K. OHHASHI, S. SHIMOTORI, I. TSUJIKAWA et H. INOKUSHI
Synth. Met. 3, 289 (1981)
- 1.43 S. FLANDROIS, J.M. MASSON, J.C. ROUILLON, J. GAULTIER et
C. HAUW
Synth. Met. 3, 1 (1981)
- 1.44 H. SELIG et L.B. EBERT
Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem. 23, 281 (1980)
- 1.45 I. PALCHAN, D. DAVIDOV et H. SELIG
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 657 (1983)
- 1.46 D. BILLAUD et H. CHENITE
Mat. Res. Bull. 18, 1001 (1983)
- 1.47 A. JOBERT, P. TOUZAIN et L. BONNETAIN
Carbon 19(3), 193 (1981)
- 1.48 H. SALESKI, P.K. UMMAT et W.R. DATARS
Solid State Comm. 55(5), 401 (1985)
- 1.49 T. NAKAJIMA, M. KAWAGUSHI et N. WATANABE
Carbon 20(4), 75 (1982)
- 1.50 E. BUSCARLET, P. TOUZAIN et L. BONNETAIN
Carbon 14, 75 (1980)
- 1.51 B. HUN
Thèse de 3ème cycle. Bordeaux (1986)
- 1.52 T. NAKAJIMA, M. KAWAGUSHI et N. WATANABE
Chem. Lett. 1045 (1981)
- 1.53 A.D. COHEN
U.S. Patent 2,543,788 (1976)
- 1.54 P.G. BODEWALD
U.S. Patent 3,962,133 (1976)

- 1.55 R. VASSE, G. FURDIN, J. MELIN, E. Mc RAE et A. HEROLD
Synth. Met. 2, 185 (1980)
- 1.56 A. HAMWI, P. TOUZAIN et L. BONNETAIN
Revue de Chimie Minérale 19, 651 (1982)
- 1.57 A.A. OPALOVSKII, A.S. NAZAROV, A.A. UMINSKII et
Y.V. CHICAGOV
Russ. J. of Inorg. Chem. 17(9), 1227 (1972)
- 1.58 P. TOUZAIN, E. BUSCARLET et L. BONNETAIN
Revue de Chimie Minérale 14, 482 (1977)
- 1.59 R. VASSE, G. FURDIN, J. MELIN et A. HEROLD
Carbon 19(4), 249 (1981)
- 1.60 E. BUSCARLET
Thèse. Grenoble (1976)
- 1.61 E.M. McCARRON, Y.J. GRANNEC et N. BARTLETT
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 890 (1980)
- 1.62 T.E. THOMPSON, E.M. McCARRON et N. BARTLETT
Synth. Met 3, 255 (1981)
- 1.63 LIN CHUN-HSU, H. SELIG, M. RABINOVITCH, J. AGRENAT
et S. SARIG
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 601 (1975)
- 1.64 E.R. FALARDEAU, L.R. HANLON et T.E. THOMPSON
Inorg. Chem. 17(2), 301 (1978)
- 1.65 N. BARTLETT, B. McQUILLAN et A.S. ROBERTSON
Mat. Res. Bull. 13, 1259 (1978)
- 1.66 H. SELIG, P.K. GALLAGHER et L.B. EBERT
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 13, 427 (1977)
- 1.67 A. HAMWI et P. TOUZAIN
Revue de Chimie Minérale 19, 432 (1982)
- 1.68 J. MELIN et A. HEROLD
C.R. Acad. Sc. Paris 280, 641 (1975)
Carbon 76, 150 (1976)
- 1.69 D. RAVAINÉ, J. BOYCE, A. HAMWI et P. TOUZAIN
Synth. Met. 2, 249 (1980)
- 1.70 A.A. OPALOVSKII, Z.M. KUZNETSOVA, Y.A. CHICAGOV,
A.S. NAZAROV et A.A. UMINSKII
Russ. J. of Inorg. Chem. 19, 1134 (1974)
- 1.71 A. HAMWI, P. TOUZAIN et L. BONNETAIN
Mat. Sci. Eng. 31, 95 (1977)
- 1.82 H. SELIG, D. VAKNIN, D. DAVIDOV et Y. YESHURUN
Synth. Met. 12, 479 (1985)

- 1.73 J.M. LALANCETTE et J. LAFONTAINE
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 21, 815 (1973)
- 1.74 A.A. OPALOVSKII, A.S NAZAROV et A.A. UMINSKII
Russ. J. of Inorg. Chem. 17(10), 1366 (1972)
- 1.75 H. SELIG et O. GANI
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 75 (1975)
- 1.76 H. SELIG, M. RABINOVITCH, I. AGRANAT, C.H. LI et
L.B. EBERT
J. Am. Chem. Soc. 98(6), 1601 (1976)
J. Am. Chem. Soc. 99(3), 953 (1977)
- 1.77 L.B. EBERT et H. SELIG
Mat. Sci. Eng. 31, 177 (1977)
- 1.78 N. BARTLETT, E.M. McCARRON, B. McQUILLAN et T.E. THOMPSON
Synth. Met. 1, 22 (1979-1980)
- 1.79 D. VAKNIN, D. DAVIDOV, H. SELIG, V. ZEVIN, I. FELNER
et Y. YESHURUN
Phys. Rev. B 31(5), 3212 (1985)
- 1.80 L.B. EBERT, J.P. DE LUCA, A.H. THOMPSON et J.C. SCANLON
Mat. Res Bull. 12, 1135 (1977)
- 1.81 J. MAIRE
Proc. 2nd Conf. of Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva.
28, 392 (1958)
- 1.82 J. BIBENBOYM, H. SELIG et S. SARIG
J. of Anorg. Nucl. Chem. 38, 2313 (1976)
- 1.83 A.S. NIKOLAEV, A.S. NAZAROV, N.F. YUDANOV et V.N. IKORSKI
Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR,
Ser. Kim. Nauk 7, 1366 (1972)
- 1.84 H. SELIG, W.A. SUNDER, M.J. VASILE, F.A. STEVIE,
P.K. GALLAGHER et L.B. EBERT
J. of Fluor. Chem. 12, 397 (1978)
- 1.85 K. KADONO
PhD Thesis. Kyoto (1986)
- 1.86 T. NAKAJIMA, M. KAWAGUSHI et N. WATANABE
Synth. Met. 7, 117 (1986)
- 1.87 H. SELIG, D. VAKNIN, Y. YESHURUN et D. DAVIDOV
Proc. Mat. Res. Soc. Symp. 1984 (1984)
- 1.88 H. IMOTO
à paraître
- 1.89 K. AMINE
à paraître

- 1.90 T.C WU et F.L. VOGEL
Carbon 20, 225 (1982)
- 1.91 G.M.T. FOLEY, C. ZELLER, E.R. FALARDEAU et F.L. VOGEL
Solid State Comm. 24, 331 (1977)
- 1.92 H. SHIFI, L. FACCHINI; J. BOUAT, D. BONNIN, A.P. LEGRAND,
G. FURDIN et D. BILLAUD
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 20, 383 (1983)
- 1.93 R.L KLEINBERG et L.B. EBERT
Synth. Met. 2, 245 (1980)
- 1.94 R.S. MARKIEMICZ, J.S. KASPER et LV INTERRANTE
Synth. Met. 2, 363 (1980)
- 1.95 D. VAKNIN et J.E. FISCHER
Synth. Met. 23, 101 (1988)
- 1.96 S. FLANDROIS, B. HUN, J. GRANNEC, A. TRESSAUD et C. HAUW
Synth. Met. 23, 435 (1988)
- 1.97 S. FLANDROIS, J. GRANNEC, C. HAUW, B. HUN, L. LOZANO et
A. TRESSAUD
J. Solid State Chem., en cours de parution.

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1- LES MATERIAUX DE DEPART

II.1.1- Les divers types de graphite utilisés.

Le graphite que nous avons utilisé se présente sous différents aspects: poudre, paillettes naturelles ou plaquettes de graphite compacté:

- la poudre de graphite (dénommée SP1), d'une grande pureté (taux d'impuretés < 6 ppm) est fournie par Union Carbide. Ces particules graphitiques possèdent un diamètre moyen de 30 μm et sont dotées d'une très bonne réactivité.

- les paillettes de graphite naturel, en provenance de Madagascar, présentent l'intérêt d'être monocristallines. D'un diamètre inférieur à 1 mm, elles ne font que 10 à 20 μm d'épaisseur.

- les plaquettes de graphite compacté, fournies sous le nom commercial de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) par Union Carbide ou par Le Carbone Lorraine, sont des matériaux de synthèse. Ces pyrographites proviennent de la décomposition à haute température (3000°C) d'un composé organique (méthane, éthane...), combinée avec l'action de la pression.

Nous avons utilisé les différents types de graphite pour la synthèse de composés d'insertion, en fonction essentiellement du type d'analyses physiques que nous voulions effectuer sur ces matériaux.

II.1.2- Fluorures

II.1.2.a- Fluorures commerciaux :

VF_3 , MnF_2 et SnF_2 sont des produits commerciaux titrant 99,9 %. Avant réaction, VF_3 subit un traitement sous courant de HF à 500°C tandis que MnF_2 et SnF_2 sont desséchés sous vide dynamique à des températures comprises entre 70 et 150°C. Ces

composés sont ensuite conservés en atmosphère rigoureusement sèche.

II.1.2.b- Synthèses des composés fluorés.

* élaboration sous courant de HF

Les fluorures CrF_3 et NiF_2 sont préparés à partir des chlorures anhydres correspondants sous courant de fluorure d'hydrogène à 600°C en nacelle d'or.

* utilisation du fluor gazeux

Cette méthode fait appel à la fluoruration directe par le fluor gazeux en nacelle de nickel [2.1]. SnF_4 est obtenu par action de fluor dilué sur SnF_2 à 200°C pour éviter une réaction trop brutale. Un second traitement sous 2 bar de fluor à 400°C permet d'obtenir SnF_4 pur. Ce produit est ensuite conservé en atmosphère rigoureusement sèche.

Les fluorures ternaires K_2NiF_6 et K_2MnF_6 sont obtenus à partir de mélanges stoechiométriques soit de KF et NiF_2 , soit de KF et MnF_2 , portés à des températures de 400 à 500°C sous courant de fluor.

Le pentafluorure de vanadium est préparé en réacteur de nickel à parois épaisses par action de fluor gazeux sur le trifluorure correspondant. La réaction est effectuée à 300°C sous une pression de 4 à 5 bar de fluor. VF_5 est ensuite purifié par sublimation puis condensation à -50°C .

Na_2CrF_6 est préparé à partir de mélanges stoechiométriques de NaCrF_4 et NaF en nacelle de nickel. La réaction est effectuée sous courant de fluor à 200°C pendant une nuit puis sous une légère pression de fluor à 350°C pendant quelques heures.

* réaction à l'état solide

Le composé Na_2SnF_6 est obtenu à partir de mélanges stoechiométriques des fluorures NaF et SnF_4 . Ces mélanges sont broyés en boîte sèche puis soumis à un dégazage à 100°C . La synthèse est effectuée pendant 15 heures à 450°C en tubes d'or scellés sous argon sec. Une nouvelle homogénéisation suivie d'un recuit à la même température, puis d'une trempe, permet d'obtenir des phases pures.

II.1.3- Chlorures

Les dichlorures métalliques NiCl_2 et CoCl_2 que nous avons utilisés comme échantillons étalons pour l'étude EXAFS, sont des produits commerciaux, plus ou moins anhydres. Ces composés sont desséchés sous vide dynamique à des températures comprises entre 150 et 200°C et sont ensuite conservés en atmosphère rigoureusement sèche.

II.2- LES DIFFERENTES VOIES DE SYNTHÈSE DES CIG.

Nous décrivons ici successivement les conditions de synthèse et les appareillages permettant de réaliser respectivement l'intercalation en phase vapeur puis en solution dans l'acide fluorhydrique anhydre.

II.2.1- Intercalation en phase vapeur

II.2.1.a- Synthèse

C'est la technique la plus couramment utilisée pour la synthèse des C.I.G., notamment ceux à base de chlorures. On utilise le fait que le composé à intercaler possède une tension de vapeur suffisamment élevée dans les conditions requises pour la réaction.

Dans le cas de l'intercalation de fluorures métalliques, le graphite est mis en présence de la vapeur de l'halogénure à la température de réaction. Les temps de réaction peuvent varier notablement, de quelques heures à plusieurs jours. Les réactifs étant généralement de degré d'oxydation élevé (≥ 5), la présence d'un oxydant peut ne pas s'avérer nécessaire (contrairement à l'insertion des chlorures qui nécessite une pression de chlore élevée). Si en revanche l'insertion est réalisée sous fluor, il faut cependant prendre certaines précautions:

- * ne pas dépasser une température de réaction de 300°C, température au dessus de laquelle les risques de formation de fluorures de graphite deviennent importants.

- * éviter les risques d'oxydation supplémentaires du réactif ($\text{MF}_x + y/2 \text{F}_2 \longrightarrow \text{MF}_{x+y}$).

II.2.1.b- Equipement de fluoruration

L'unité de fluoruration, précédemment réalisée au laboratoire [2.2;2.3] est illustrée à la figure 3.

Cette ligne de fluoruration a été utilisée pour la synthèse des composés d'intercalation en phase vapeur et en particulier pour l'insertion de VF_5 dans le graphite.

II.2.2- Intercalation douce en solution dans HF liquide

II.2.2.a- Synthèse

Dans le cas où les fluorures métalliques présentent une tension de vapeur insuffisante, il n'est plus possible de synthétiser des C.I.G. par la méthode classique décrite précédemment. Nous avons alors envisagé une synthèse originale, à partir de solutions dans l'acide fluorhydrique. En effet, les fluorures des éléments de transition à haut degré d'oxydation sont souvent très solubles dans HF liquide.

II.2.2.b- Ligne à HF liquide

Le montage expérimental est illustré à la figure 4.

Les trois tubes montés sur la ligne sont réalisés en fluoro-éthylène-propylène (FEP). C'est une résine fluorée qui est parfaitement inerte vis-à-vis de l'acide fluorhydrique et des réactifs fluorés et qui, par rapport au téflon (PTFE), présente l'avantage d'être translucide et de pouvoir se sceller facilement. L'utilisation de tubes à base de polytrifluoromonoéthylène (PTFCE) avait révélé auparavant la présence de chlore dans les composés d'intercalation ainsi obtenus. Il est donc de toute première importance d'utiliser des matériaux présentant une grande stabilité à l'acide fluorhydrique en milieu perfluorant.

Lors de la manipulation, le fluorure d'hydrogène contenu dans le réservoir C est condensé dans un des tubes B, refroidi par immersion dans un bain d'azote liquide. Ce récipient contient un composé perfluorant tel que K_2NiF_6 , qui joue un double rôle: purification de l'acide fluorhydrique et saturation de la solution en ions HF_2^- . Par la suite, l'acide fluorhydrique anhydre est transféré de la même manière vers les autres tubes B, contenant le mélange de graphite et de fluorure

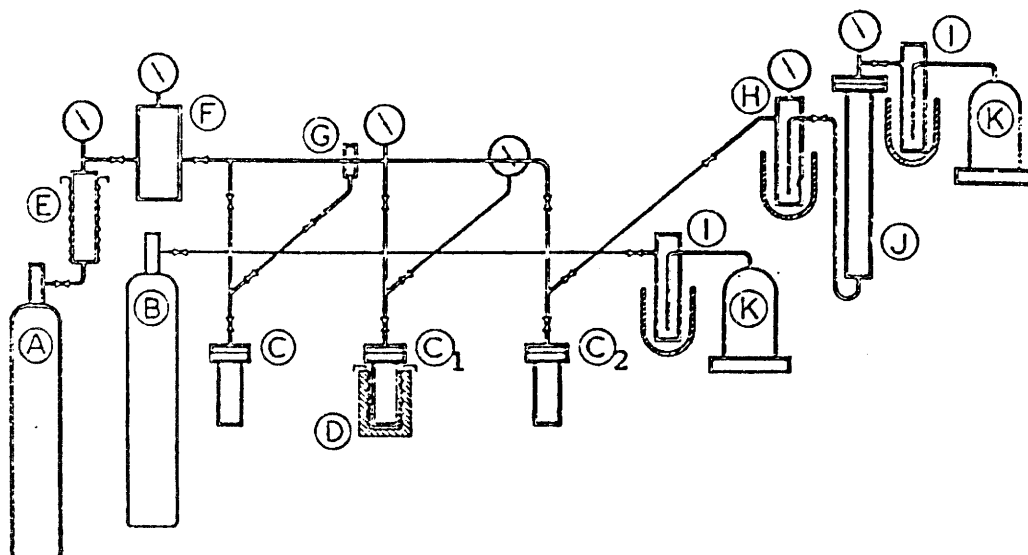


Fig. 3: Unité de fluoruration

A: réserve de fluor; B: réserve d'azote; C: réacteurs en nickel
 D: four; E: piège à NaF pour HF; F: réservoir à fluor;
 G: jauge à vide; H: piège détenteur; I: piège à azote liquide;
 J: colonne de destruction du fluor résiduel;
 K: groupe de pompage

Les bouteilles de fluor (A) et d'azote (B) sont séparées du montage par un local ventilé. Le fluor est purifié par passage dans une colonne de NaF (E), puis détendu dans une cuve de réserve (F) permettant d'isoler la source principale de fluor en cours d'opération. Une jauge à vide (G) permet de vérifier l'étanchéité du montage. Les fortes pressions sont obtenues en piégeant le fluor à 77K dans les réacteurs en nickel (C). La pression est ensuite contrôlée à l'aide d'un manomètre. Un four amovible (D) peut être adapté aux réacteurs. Après opération, l'ensemble de la ligne est balayé à l'azote. Le fluor est détruit sur une colonne contenant de la chaux (J) après passage dans le piège détenteur (H). Les pompes à vide (K) sont protégées par des pièges à azote liquide (I).

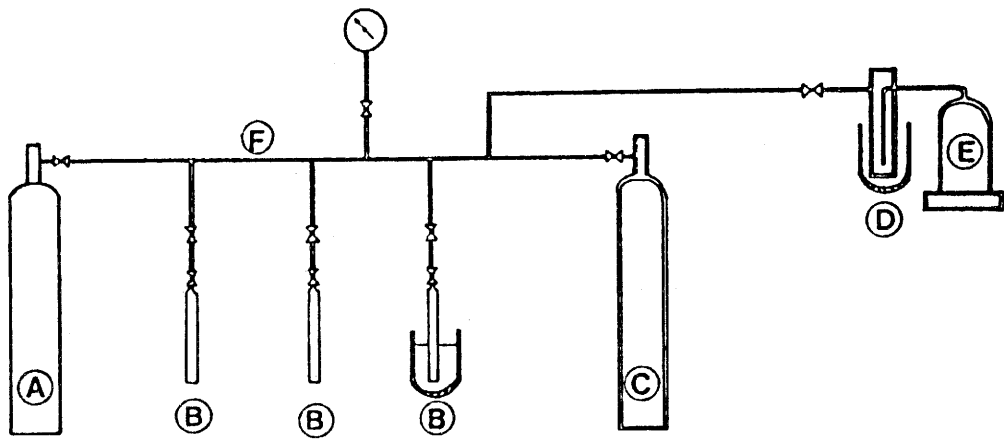


Fig. 4: Montage pour l'intercalation dans l'acide fluorhydrique
A: réservoir à argon; B: tubes en F.E.P.; C: réservoir à HF;
D: piège à azote liquide; E: groupe de pompage.
F: canalisations en cuivre.

à intercaler. Après réchauffement, la réaction se déroule ensuite à température ambiante pendant plusieurs jours.

De nombreux essais ont été réalisés avec des composés de formule A_2MF_6 ($A=K,Na$; $M=Ti,Mn,Ni,Sn,Pb$), mais n'ont cependant pas abouti à des résultats concluants.

L'intercalation d'un fluorure de chrome dans des conditions identiques sera détaillée dans un chapitre ultérieur.

Dans le cas de l'insertion de SnF_4 , la réaction se déroule à $\theta=15\pm 1^\circ C$ ($\theta < \theta_{\text{éb.HF}}$), sous faible courant de fluor, dans un tube en U monté sur une ligne analogue.

II.3- TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE CARACTERISATION

II.3.1- Analyse élémentaire

II.3.1.a- Analyse par microsonde de Castaing

L'analyse qualitative des éléments présents dans les composés d'intercalation est effectuée par microsonde de Castaing (type Camebax). Cette technique permet d'analyser les rayonnements X émis par l'échantillon soumis alors à l'impact d'un faisceau d'électrons. La surface analysée est de l'ordre de $100 \mu m^2$.

Un dosage semi-quantitatif peut être obtenu en comparant les résultats des échantillons avec ceux de composés étalons de composition connue et proche de celle des échantillons à analyser.

II.3.1.b- Dosage chimique

L'analyse quantitative des composés d'intercalation est effectuée par le Service Central d'Analyses du CNRS de Vernaison.

II.3.2- Etude cristallographique

II.3.2.a- Diffractogrammes

Les informations structurales relatives à l'empilement des feuillets graphitiques selon l'axe c sont obtenues par analyse radiocristallographique effectuée sur un spectrogoniomètre Philips. La radiation K_α du cuivre a été utilisée. En raison de

l'hygroscopicité de certains composés, la caractérisation est effectuée à l'aide d'un porte-échantillon étanche, rempli en boîte sèche, muni de fenêtres en mylar transparentes aux rayons X.

II.3.2.b- Clichés de précession de rayons X

L'arrangement cristallin des espèces intercalées a été déterminé sur des monocristaux au Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Bordeaux I, à partir de clichés de précession. La radiation K_{α} du molybdène a été utilisée.

II.3.2.c- Spectroscopie d'absorption de rayons X

L'environnement local du métal intercalé a été déterminé par analyse de la structure fine d'absorption de rayons X (EXAFS). Les expériences ont été réalisées au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique à Orsay. Le rayonnement X est émis par l'anneau de stockage DCI d'Orsay.

Cette technique originale sera développée dans un chapitre ultérieur.

II.3.2.d- Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre à transmission à accélération constante utilisant une source radioactive d'étain (^{119}Sn). Les études à basse température ont été réalisées avec un cryostat à conduction permettant de travailler à la température de l'hélium ou de l'azote liquide. Ce cryostat est équipé d'un microfour réglé qui permet de stabiliser la température lors de l'accumulation des données.

REFERENCES DU CHAPITRE II

- 2.1- J. GRANNEC, L. LOZANO, J. PORTIER et P. HAGENMULLER
Z. anorg. allg. Chem. 385, 26 (1971)
- 2.2- A. TRESSAUD, F. PINTCHOVSKI, L. LOZANO, A. WOLD et
P. HAGENMULLER
Mater. Res. Bull. 11, 689 (1976)
- 2.3- J. GRANNEC et L. LOZANO
"Inorganic Solid Fluorides" p.19
P. Hagenmuller ed. Academic Press (1985)

**CHAPITRE III: LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DE RAYONS X:
METHODE D'ANALYSE DES DONNEES EXPERIMENTALES**

La spectroscopie d'absorption de rayons X, désignée communément par son acronyme anglais E.X.A.F.S. (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), est basée sur l'étude de la structure fine des oscillations apparaissant sur plusieurs centaines d'électron-volts après un seuil d'absorption caractéristique d'un élément donné. Le signal EXAFS extrait d'un spectre d'absorption permet, par un formalisme mathématique utilisant la transformée de Fourier, d'obtenir une fonction de distribution radiale autour de l'atome excité et ainsi d'en déduire des informations structurales telles que le nombre de proches voisins et leurs distances à l'atome excité.

L'EXAFS s'avère être une sonde locale sélective et permet de déterminer l'environnement proche d'un type d'atome bien défini. L'un des principaux atouts de cette technique récente par rapport aux techniques structurales de diffraction réside dans le fait que la périodicité atomique à longue distance dans l'échantillon n'est pas requise. L'EXAFS permet alors d'obtenir des informations structurales à l'échelle atomique dans des composés ne présentant un ordre qu'à courte distance, là où les techniques dites classiques s'avèrent inopérantes.

L'origine historique et physique de cette méthode ainsi que le formalisme mathématique basé sur la théorie de l'onde photoélectronique plane seront détaillées dans l'annexe.

Nous allons développer dans ce chapitre les dispositifs expérimentaux et les caractéristiques permettant de réaliser un spectre d'absorption de rayons X au seuil d'un élément donné. Nous détaillerons ensuite la méthodologie suivie pour extraire d'un spectre d'absorption des informations structurales relatives aux premières sphères de coordination autour de l'atome excité.

III.1- LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

Bien que ce soit une technique d'absorption classique (cf. annexe), une expérience d'EXAFS nécessite une source de lumière bien particulière: en effet d'une part elle doit être suffisamment intense et d'autre part son énergie doit pouvoir varier de façon continue, afin de balayer une zone de plusieurs centaines d'eV autour du seuil d'absorption. Or, dans le domaine des rayons X (nécessaires à l'ionisation d'électrons de coeur), il s'avère que seules les sources de rayonnement synchrotron répondent à ces exigences.

III.1.1- Caractéristiques du rayonnement synchrotron

Des électrons soumis à une accélération rayonnent de l'énergie, celle-ci étant proportionnelle à l'accélération que subissent ces particules (électrons ou positrons). Ce processus physique bien connu est utilisé pour générer dans les parties courbes d'un anneau de stockage une lumière aux propriétés particulièrement intéressantes: le rayonnement synchrotron. Les propriétés de ce rayonnement ont fait l'objet d'articles de revues spécialisées [3.1;3.2]. Nous pouvons cependant rappeler brièvement ses principaux atouts:

- le faisceau de lumière est quasiment parallèle: sa divergence verticale, dans le domaine des rayons X, est d'environ 0,2 milliradians, ce qui correspond à un élargissement de 0,2 millimètres au bout d'un mètre;

- sa stabilité est remarquable tant en position qu'en intensité (la durée de vie du faisceau peut atteindre plusieurs dizaines d'heures), ce qui assure une bonne reproductibilité des expériences; et surtout, la qualité principale réside dans son spectre en énergie, tant dans son étendue que dans le nombre de photons disponibles (Fig. 5). En effet le rayonnement synchrotron est blanc, c'est-à-dire que son spectre est continu en longueur d'onde dans un domaine d'énergie dont la limite supérieure dépend des caractéristiques de l'anneau et de l'énergie des positrons [3.3].

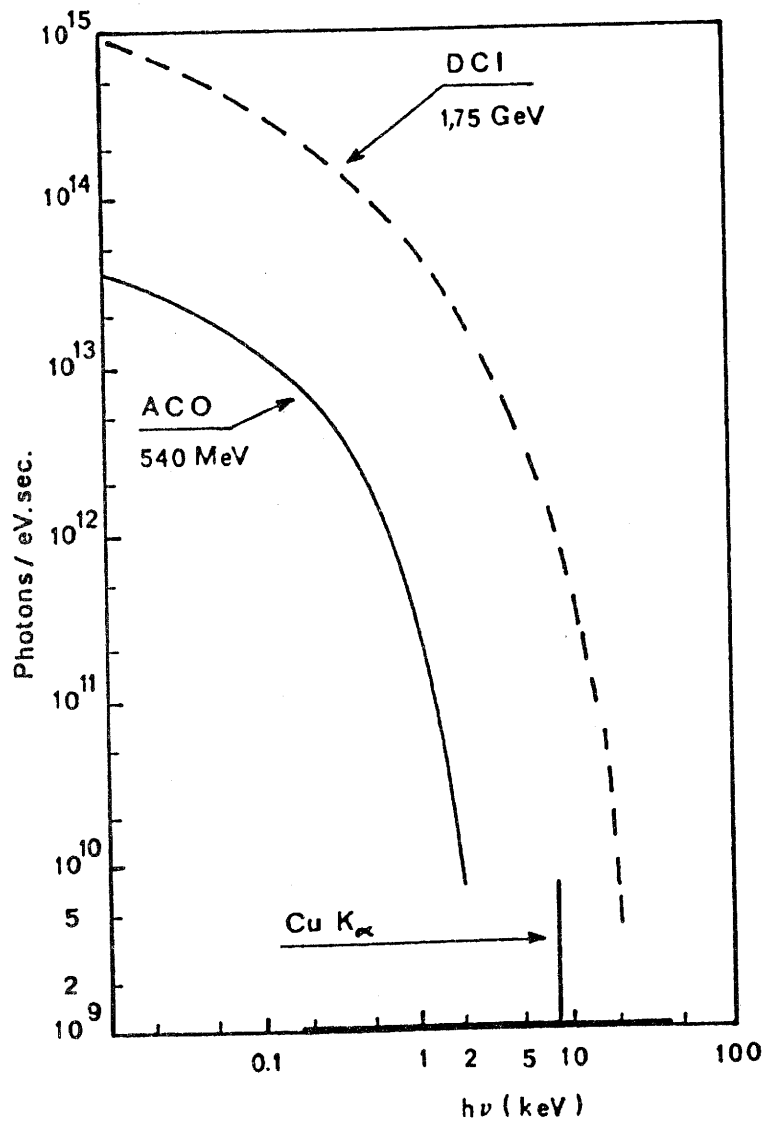


Fig. 5: Variation de l'intensité du flux disponible en fonction de l'énergie des photons

Le rayonnement synchrotron que nous avons utilisé pour effectuer les expériences d'EXAFS est émis par l'anneau de stockage D.C.I. (Dispositif de Collision dans l'Igloo) de LURE. Celui-ci permet de stocker et d'accélérer un faisceau de positrons, issus de l'accélérateur linéaire (LINAC) d'Orsay, à une fréquence de 3,3 MHz. Ce rayonnement (Fig.5) permet alors de disposer d'une énergie continue d'environ 4 keV à une trentaine de keV, c'est-à-dire qu'il est possible d'étudier les seuils K de tous les éléments depuis le scandium ($Z=21$) jusqu'à l'étain, voire l'antimoine ($Z=51$). En ce qui concerne les éléments de numéro atomique plus élevé, les études d'absorption X peuvent être effectuées au seuil L, dans la mesure où il n'y a pas de recouvrement en énergie des seuils K et L d'éléments différents dans l'échantillon.

A titre de comparaison, nous avons reporté sur la figure 5 les spectres en énergie émis par les anneaux d'Orsay DCI et ACO (Anneau de Collision d'Orsay) et une source conventionnelle.

III.1.2- Montage d'EXAFS classique.

Le schéma de principe du montage de spectroscopie d'absorption classique [3.4] (par opposition au montage dispersif) existant sur les postes de travail EXAFS III et EXAFS IV que nous avons utilisés, est représenté sur la figure 6:

* Le faisceau X blanc issu de l'anneau DCI est collimaté par une fente d'entrée F_1 ; typiquement, le faisceau a quelques mm de hauteur et un à deux cm de largeur à la sortie de la fente F_2 .

* Le monochromateur utilisé est un système à deux cristaux parallèles taillés tous les deux suivant les mêmes plans cristallographiques (ex: Si (311)), qui permet d'une part de diminuer de manière importante le taux d'harmoniques et d'autre part de récupérer, après deux réflexions de Bragg successives (Fig.7), un faisceau monochromatique parallèle à la direction incidente.

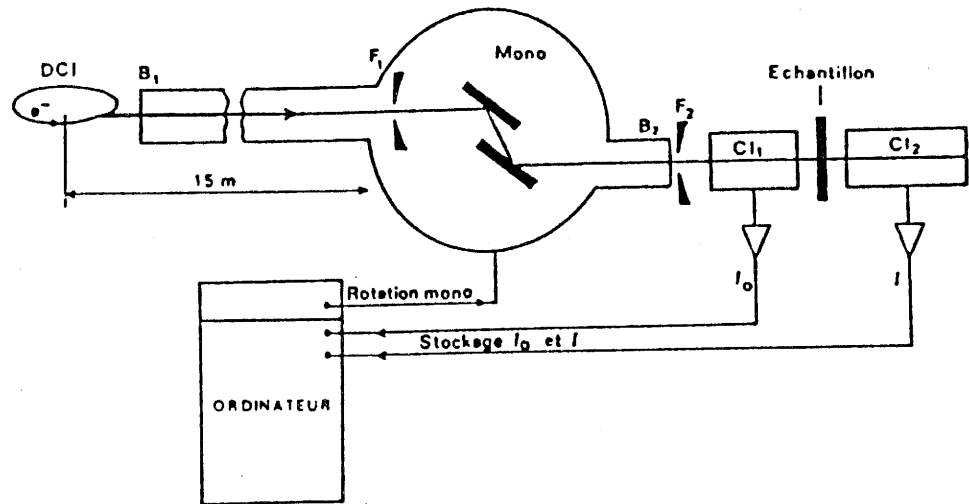


Fig. 6: Schéma de principe d'un montage d'EXAFS par absorption

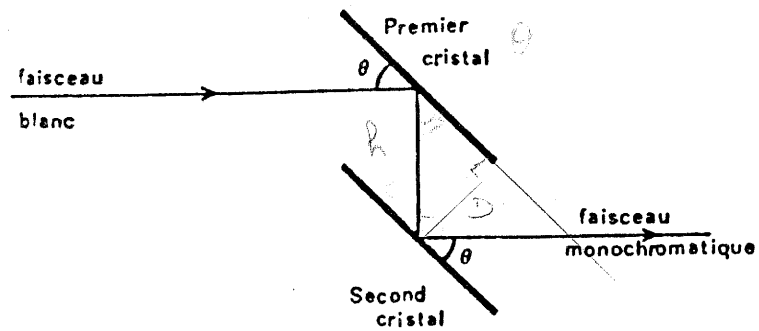


Fig. 7: Trajet optique du faisceau dans le monochromateur.

* L'intensité du faisceau avant l'échantillon (I_0) et l'intensité transmise (I) sont mesurées par deux chambres à ionisation (CI_1 et CI_2 sur la figure 6). Ce dispositif de détection repose sur l'excitation d'un gaz par photoabsorption. Les électrons et les ions formés sont collectés sur les plaques d'un condensateur et créent un courant dont l'intensité est proportionnelle, dans certaines limites, au flux de photons. L'optimum du signal est obtenu quand la première chambre absorbe environ 20% du flux incident et que la seconde absorbe le flux résultant. Pour que ces conditions soient approchées aux diverses énergies, on fait varier la nature du gaz ionisé dans les chambres:

- entre 4000 et 6000 eV, on utilise un mélange hélium-néon, peu absorbant;
- entre 6000 et 10000 eV, les chambres sont remplies d'air;
- à haute énergie ($E > 10000$ eV), on utilise un gaz plus absorbant comme l'argon.

* L'ensemble du dispositif est piloté par un ordinateur (dans notre cas un Digital DEC Pro), lequel assure la rotation du monochromateur et gère l'acquisition et le stockage des intensités I et I_0 . Le logiciel de pilotage de l'expérience permet :

- l'étalonnage du monochromateur à l'aide d'échantillons métalliques connus (ex: Cuivre);
- de se positionner à l'énergie désirée;
- de choisir l'étendue du spectre à explorer (ex: 1000 eV) et de sélectionner le pas en énergie (ex: un point tous les deux eV).

Typiquement, la durée d'acquisition d'un spectre EXAFS sur 1000 eV est d'environ quinze minutes.

III.2- MISE EN FORME DES ECHANTILLONS.

Les différents échantillons étudiés se présentent sous forme de poudres finement broyées pour les composés de

référence, de paillettes ou de poudres pour les composés d'intercalation.

Les différents produits à étudier sont étalés sur un support adhésif transparent aux rayons X et disposés ainsi entre les deux chambres à ionisation. Dans le cas de produits hygroscopiques, le porte-échantillon est préparé dans une boîte à gants, sous courant d'argon.

Une analyse EXAFS ne nécessite pas de mise en forme particulière des échantillons. Cependant, pour que la loi de Beer-Lambert soit valable, il faut se placer dans des conditions où l'absorbance est linéaire en x et en μ (cf. relation (2) en annexe), ce qui implique :

* un échantillon homogène en épaisseur et en taille des particules;

* une épaisseur pas trop importante (de l'ordre de quelques μm pour les concentrations qui nous intéressent) pour éviter les effets de saturation [3.5;3.6].

Typiquement, on considère que l'épaisseur de l'échantillon est optimale lorsque la relation suivante est vérifiée:

$$\text{Log}(I_0/I)_{\text{avant}} - \text{Log}(I_0/I)_{\text{après}} = \Delta\mu \cdot x \approx 2 \quad (1)$$

Les expériences à basse température ont été réalisées à l'aide d'un cryostat à azote liquide muni de fenêtres de kapton et d'une régulation en température.

III.3- TRANSFERT DES DONNEES

Les données expérimentales (intensités incidente I_0 et transmise I en fonction de l'énergie E du rayonnement), stockées à LURE sur ordinateur (type DIGITAL PDP 1104 ou DEG PRO 80), ont nécessité pour leur exploitation un transfert sur des unités de stockage compatibles avec le matériel informatique dont nous disposons au laboratoire (IBM XT SFD). Pour cela, un transfert intermédiaire des données sur un ordinateur type Digital VAX 730 ainsi qu'un reformatage des fichiers sont nécessaires. On obtient ainsi des données qui sont directement exploitables sur le microordinateur IBM.

III.4- ANALYSES DES DONNEES EXPERIMENTALES

Les différentes étapes du dépouillement sont effectuées à l'aide de logiciels de calcul conçus à LURE par P. Lagarde et D. Raoux et adaptés sur microordinateur par Ch. Peyroutou à Montpellier. Certaines modifications ont été apportées à ces logiciels pour les rendre plus souples à l'utilisation et entièrement compatibles avec la configuration du microordinateur IBM XT dont nous disposons à Bordeaux.

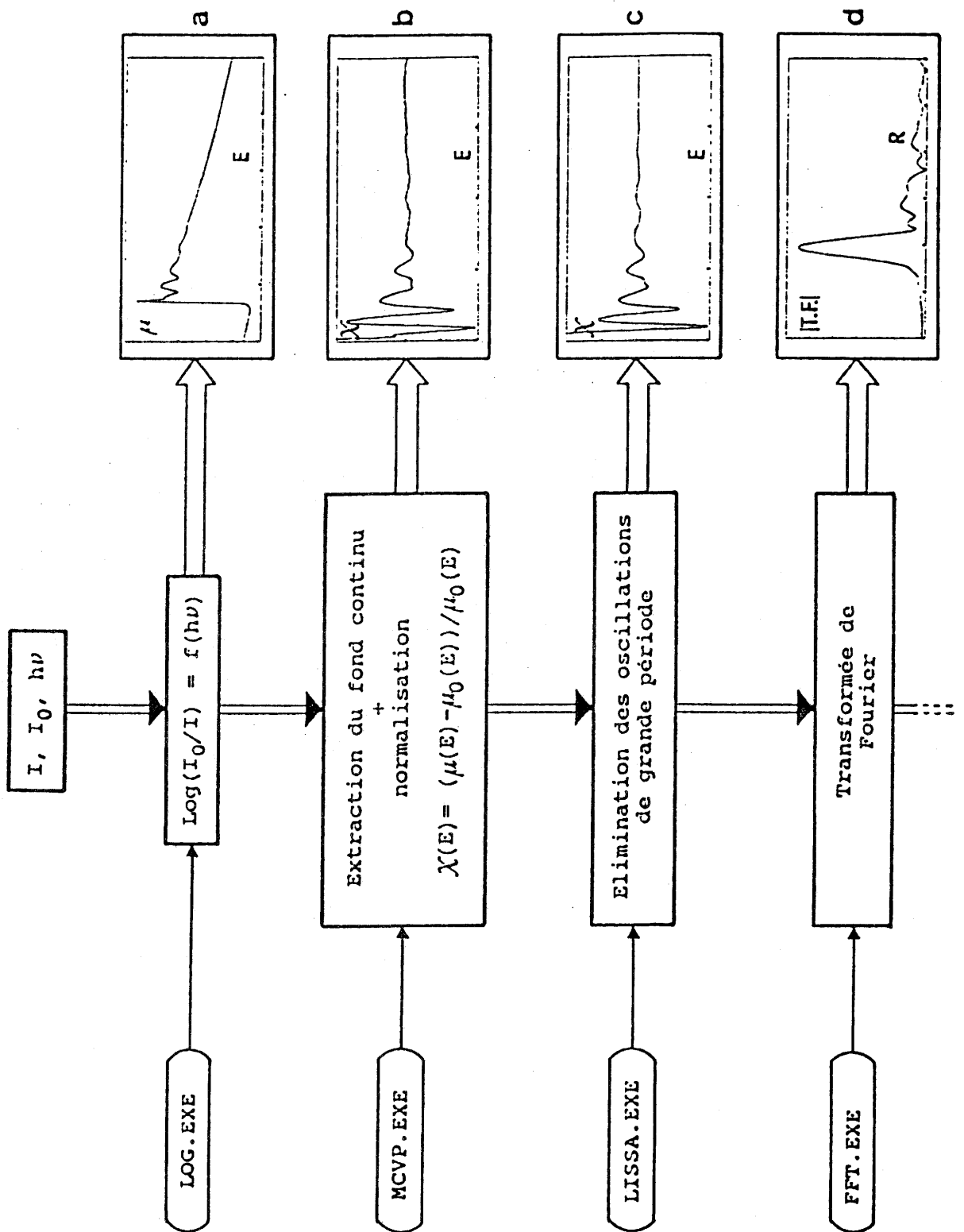
La première étape dans l'analyse des données réside dans la conversion des données d'absorption expérimentales $\mu(E)=f(E)$ en une fonction $\chi(k)$ dans l'espace des moments k du photoélectron.

III.4.1- Extraction du signal EXAFS.

Les différentes opérations qui permettent d'aboutir au signal EXAFS sont décrites sur la figure 8. La courbe (a) représente la variation de l'absorption de NiCl_2 au seuil K du nickel, en fonction de l'énergie. A partir de ce spectre, la première étape consiste à extraire l'absorption de la couche K de l'élément de l'absorption totale mesurée et ensuite à la normaliser par rapport à l'absorption purement atomique.

III.4.1.a- Fond d'absorption avant seuil.

Il contient principalement l'absorption autre que celle des électrons K de l'atome considéré, à savoir absorption aux différents seuils des éléments présents dans l'échantillon. Il faut donc en premier lieu retrancher cette absorption monotone, qui peut être paramétrée par une fonction de type Victoreen ($A/E^3 + B/E^4$) donnant l'absorption loin d'un seuil [3.7], ou bien simplement par une constante.



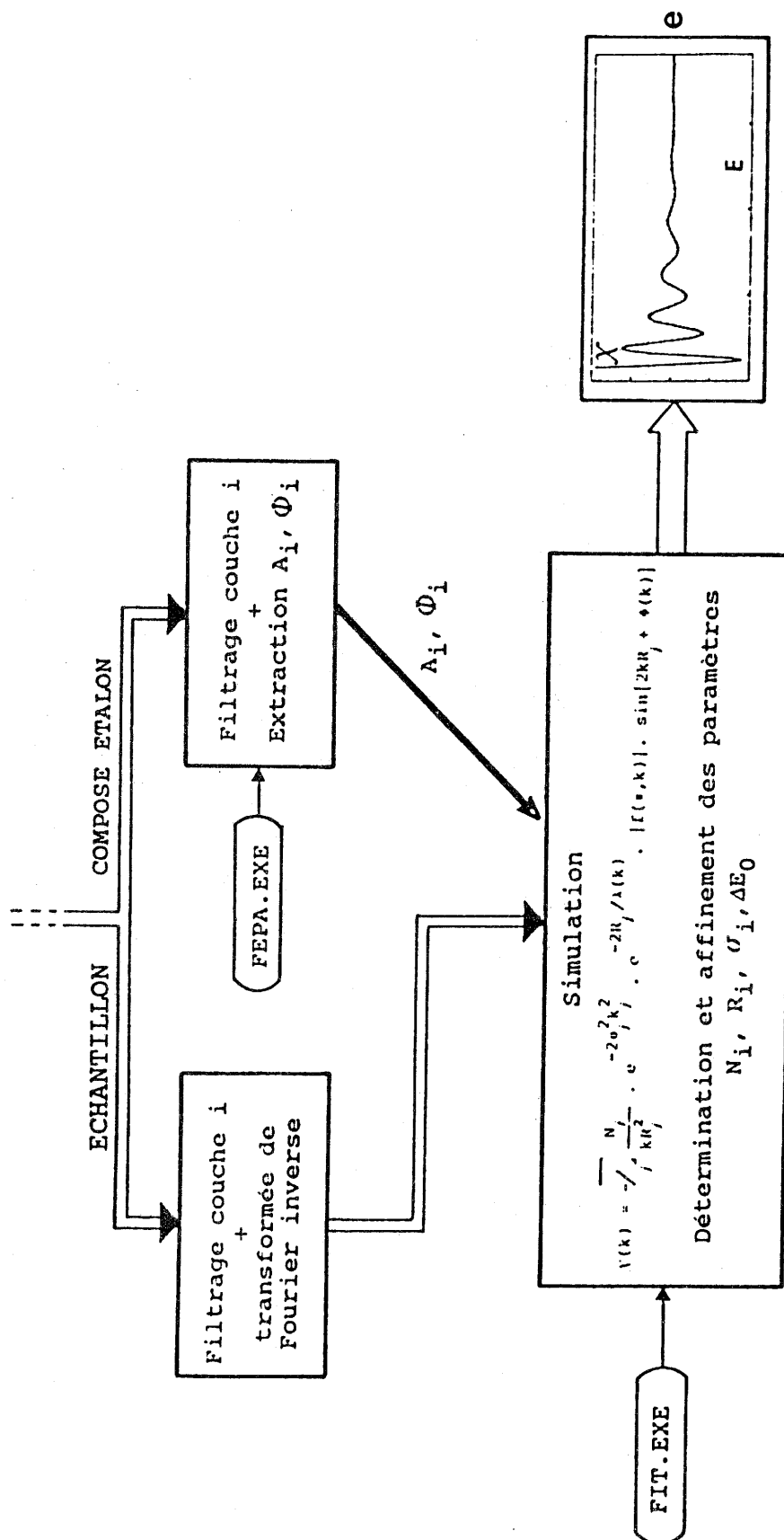


Fig. 8 : Principales étapes dans l'analyse des données:
 8a- courbe d'absorption de NiCl_2 au seuil K du nickel
 8b- spectre EXAFS de NiCl_2 au seuil K du nickel
 8c- spectre EXAFS après lissage
 8d- fonction de distribution radiale autour du nickel
 8e- comparaison spectres EXAFS expérimental et simulé

III.4.1.b- Normalisation.

Les oscillations EXAFS sont ensuite obtenues par soustraction de l'absorption purement atomique μ_0 d'un atome isolé et normalisées par rapport à celle-ci :

$$\chi(E) = (\mu(E) - \mu_0(E)) / \mu_0(E) \quad (2)$$

Pour des énergies légèrement supérieures à celle du seuil, l'absorption μ_0 suit une variation monotone. Elle peut être ainsi simulée par un polynôme.

Le spectre EXAFS proprement dit ainsi obtenu est illustré sur la figure 8(b). Une procédure de lissage par itérations est ensuite parfois utilisée, afin d'éliminer les oscillations parasites de grande période de provenances diverses (mouvement du faisceau, inhomogénéité de l'échantillon, non linéarité de la détection) (Fig. 8c).

III.4.2- Obtention des informations structurales.

Le but est ici d'extraire des oscillations EXAFS l'information structurale représentée par le terme $2kr_j$. L'examen de la formule (15) (cf. annexe) révèle que $\chi(k)$ est relié à la distance r par l'intermédiaire de la fonction sinus [$\chi(k) \propto \sin(2kr)$]. Il est ainsi nécessaire d'effectuer une transformée de Fourier pour passer de l'espace des k à l'espace réel des distances. Avant de procéder à cette opération mathématique, il est important de prendre certaines précautions :

* la première étape consiste à passer de l'espace des énergies $\chi(E)$ à l'espace des moments $\chi(k)$, par la relation suivante :

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (3)$$

où E représente l'énergie des photons incidents et E_0 celle du seuil d'absorption.

* les résultats expérimentaux $\chi(k)$ sont interpolés afin d'obtenir un ensemble de valeurs séparées par un pas constant.

* la formule de l'EXAFS n'étant pas valable pour de faibles valeurs de k , il est nécessaire de couper la partie basse énergie (faible k) en dessous d'une valeur k_{\min} . De même, on élimine la partie haute énergie du spectre à partir d'une valeur de k_{\max} où le bruit de fond devient prédominant par rapport au signal EXAFS. Ces coupures sont effectuées en utilisant des fenêtres dites d'apodisation, de type Hanning ou Kaiser.

* enfin, avant d'effectuer la transformation de Fourier complexe, la fonction $\chi(k)$ peut être multipliée par un facteur k^n pour augmenter le poids de la partie haute énergie du spectre. En effet, en l'absence de cette pondération, cette dernière partie n'est que très peu représentée dans la transformée de Fourier, du fait de l'amortissement très rapide des spectres. L'exposant n varie usuellement de 1 à 3 en fonction de l'atome rétrodiffuseur [3.8].

Il est à noter que cette pondération n'affecte en rien les distances interatomiques, lesquelles dépendent uniquement de la fréquence et non de l'amplitude du signal.

A ce stade de l'analyse, une transformation de Fourier est alors effectuée afin d'obtenir une fonction dans l'espace réel:

$$P(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k) \cdot k^n \cdot \chi(k) \cdot e^{2ikr} \cdot dk \quad (4)$$

avec $W(k)$: fenêtre d'apodisation

k^n : coefficient de pondération

$\chi(k)$: oscillations EXAFS exprimées dans l'espace des k

Le module de cette transformée de Fourier complexe représente alors une fonction de distribution radiale non corrigée des déphasages. Cette fonction dans l'espace des distances présente ainsi des pics décalés par rapport à la distance réelle du fait des déphasages atomiques (Fig. 8d et 9).

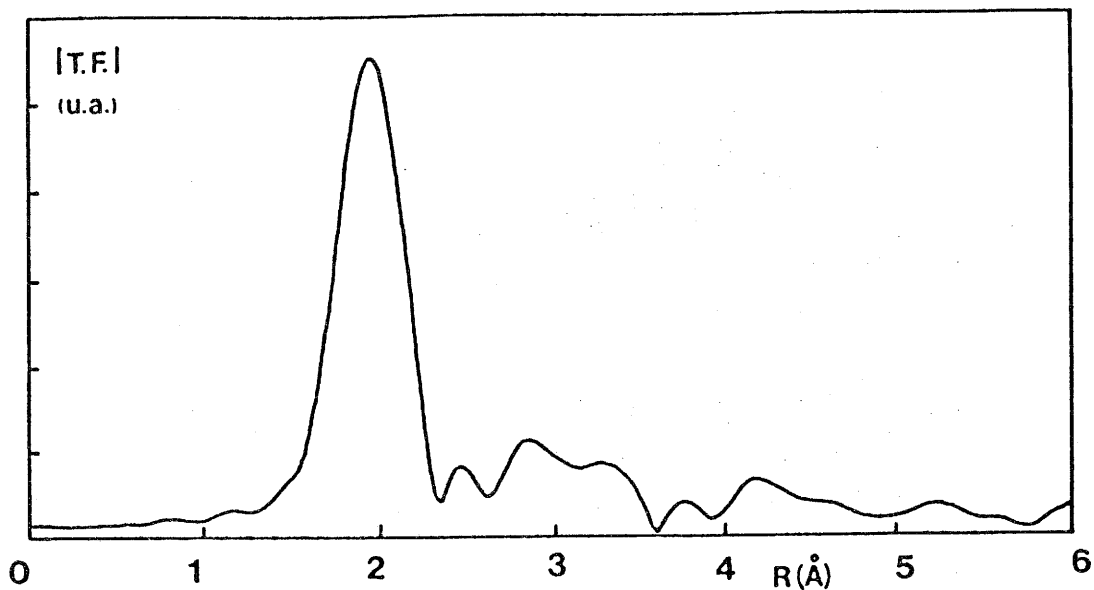


Fig. 9: Module de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS du composé NiCl_2 au seuil K du nickel.
 conditions: * fenêtre type Hanning
 limites de la fenêtre: 30, 38, 500, 700 eV
 * pondération en k^3 en énergie

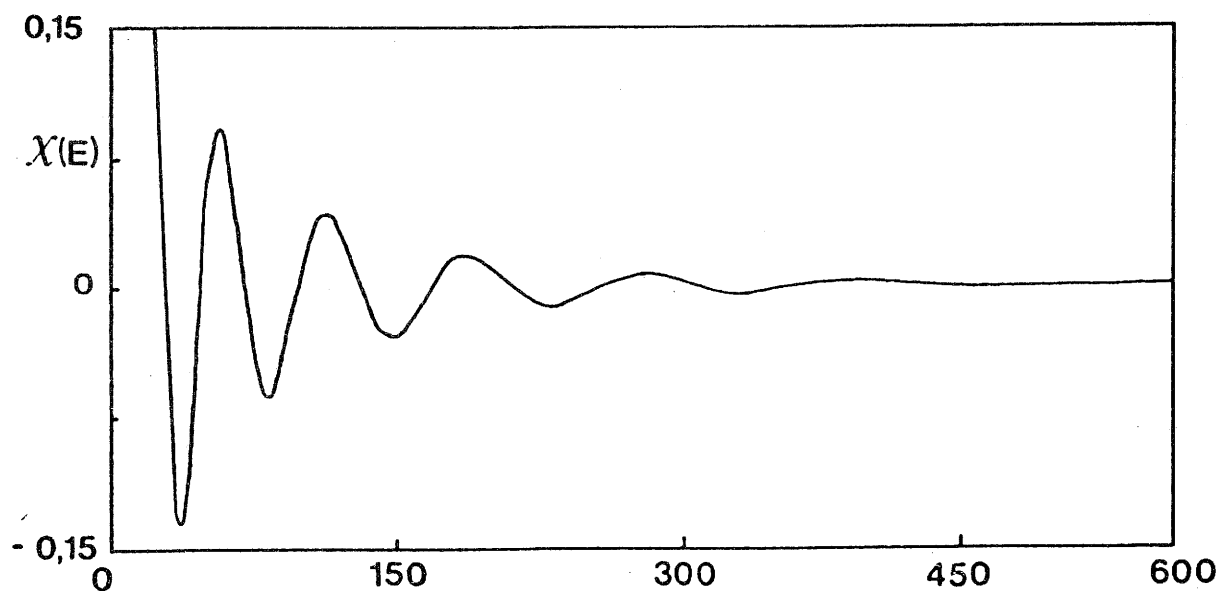


Fig. 10: Oscillations EXAFS relatives à la première sphère de coordination du nickel dans le composé d'intercalation C_xNiCl_2

En première approximation, le déphasage atomique total $\phi(k)$ subi par le photoélectron dépend linéairement de k [3.9;3.10;3.11]:

$$\phi(k) = \alpha k + \beta \quad (5)$$

Chaque pic est alors situé à une distance apparente de $r/2$ par rapport à la distance réelle, puisque

$$\chi(k) \propto \sin[2kR + \phi(k)] = \sin[2k(r+\alpha/2)+\beta] \quad (6)$$

Si on admet la validité de la transférabilité des déphasages, on peut se contenter dans une analyse qualitative de comparer la position des pics pour la phase inconnue aux distances apparentes du composé de référence.

On est par suite amené, en général, à effectuer une analyse beaucoup plus fine, notamment dans le cas où deux -ou plusieurs- atomes différents sont présents sur la même couche et donnent des contributions déphasées les unes par rapport aux autres. De plus, si on travaille sur l'amplitude du signal (détermination du nombre N_j de voisins, appréciation de l'amortissement σ du spectre), on ne peut se contenter de comparer des fonctions de distribution de paires.

Dans la pratique, la complexité de la distribution radiale ne permet pas en général de tirer des informations directement à partir de l'espace des réels. Il est alors préférable de repasser dans l'espace des énergies.

III.4.3- Analyse des spectres EXAFS dans l'espace des k

La méthode suivie consiste à reproduire le spectre expérimental en utilisant la formule (15) (cf. annexe) et des déphasages et amplitudes de rétrodiffusion théoriques ou extraits d'un composé étalon. Mais auparavant, on utilise une technique de filtrage qui permet d'isoler, dans l'espace réel, le pic correspondant à la couche considérée. Par une transformée de Fourier inverse, le spectre obtenu correspond au signal EXAFS relatif à une seule couche, et le nombre de paramètres à déterminer se trouve ainsi être réduit. Dans le

cas d'une couche simple, on obtient la sinusoïde correspondante; dans le cas de plusieurs couches, on obtient un signal plus complexe, somme de plusieurs sinusoïdes amorties (Fig. 10).

Parallèlement à ceci, on extrait sous forme de tableaux les phases et amplitudes de rétrodiffusion à partir d'un composé étalon de structure parfaitement bien connue. Les figures 11a et 11b illustrent respectivement l'amplitude de rétrodiffusion et les déphasages en fonction de k .

Il reste ensuite à simuler le spectre EXAFS relatif à une seule couche en utilisant la formule (15) (cf. annexe) ainsi que les amplitudes et déphasages récemment créés. Un programme d'affinement à une ou deux sous-couches, correspondant respectivement à un ou deux types de distribution de distances à l'intérieur d'une même sphère de coordination, permet alors d'ajuster les différents paramètres structuraux et de déterminer le nombre de voisins N_j , la distance R_j ainsi que le facteur de Debye-Waller σ et le paramètre ajustable E_0 . Ce facteur σ étant pris égal à zéro pour le composé de référence, c'est en fait une variation de ce facteur ($\Delta\sigma$) qui sera déterminé pour le composé étudié. Dans la procédure d'ajustement utilisée, il est possible de partager le signal expérimental EXAFS en trois domaines d'énergie, auxquels on peut attribuer un coefficient de pondération plus ou moins important suivant l'amortissement du signal dans la zone considérée.

A titre d'illustration de ce calcul, la figure 12 compare le spectre EXAFS expérimental et sa simulation, respectivement dans l'espace des énergies et des distances.

Remarque :

Afin de pouvoir effectuer une étude comparative, tous les composés de référence et les échantillons à étudier ont été analysés dans les mêmes conditions:

- * extraction du fond continu par une constante
- * transformée de Fourier sur 700 eV avec une fenêtre de type Haning
- * coefficients de pondération dans les zones d'énergie:
1,3,5

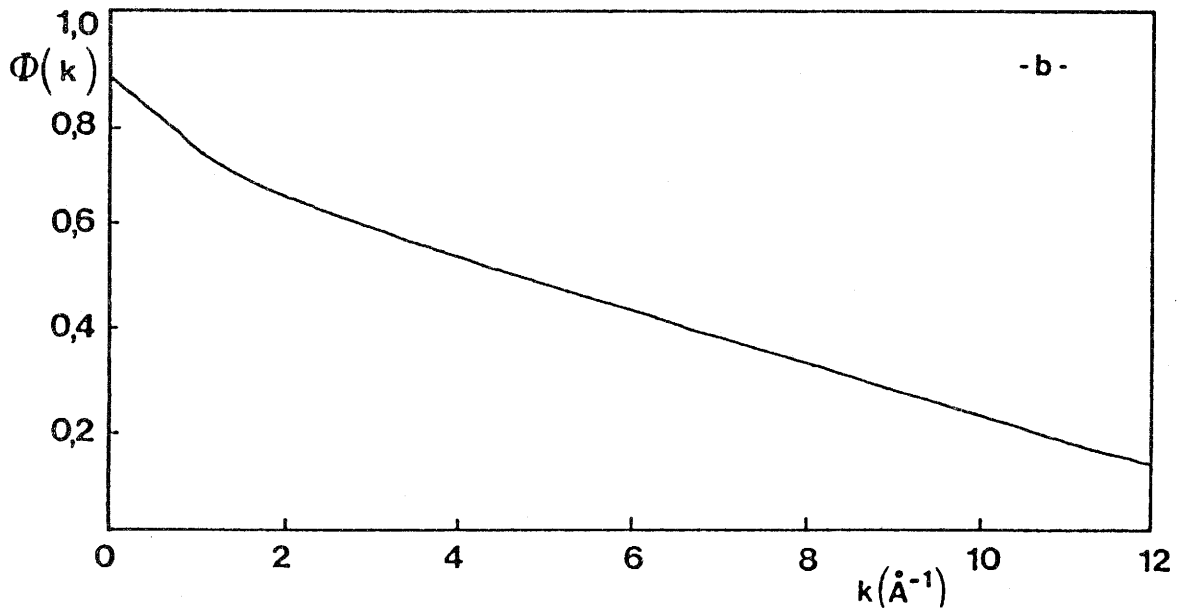
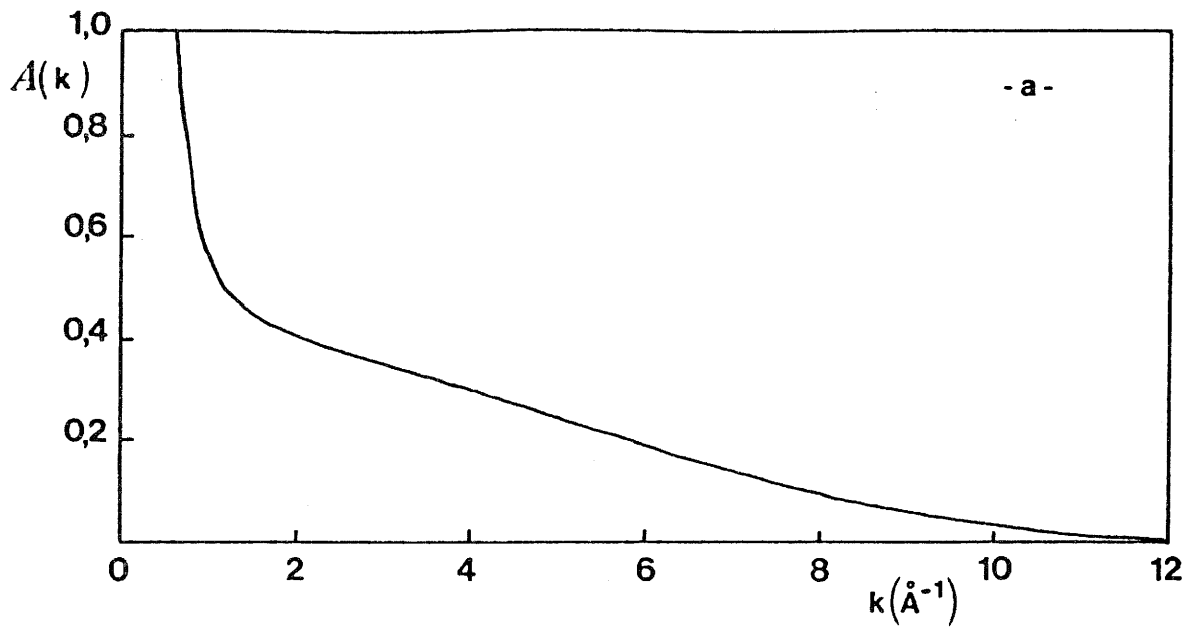


Fig. 11a: Amplitude de rétrodiffusion du chlore dans le composé de référence NiCl_2 , en fonction de k .
11b: Déphasage $\phi(k)$ extrait de NiCl_2 .

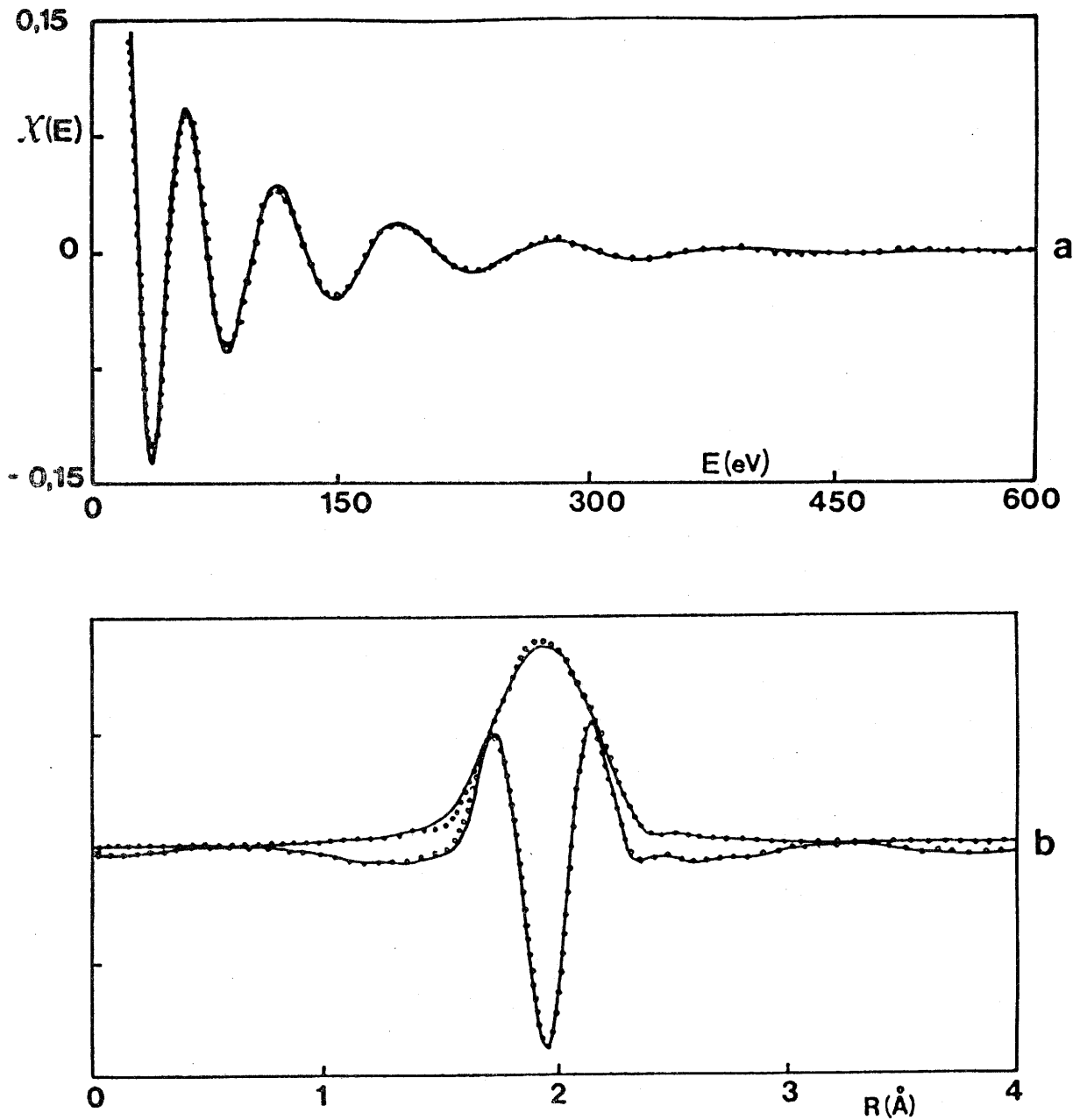


Fig. 12: Exafs filtré de la première sphère de coordination du nickel dans le composé C_xNiCl_2

— expérimental
 simulé

- a- simulation exprimée dans l'espace des énergies
 b- simulation exprimée dans l'espace des distances:
 superposition des modules et parties imaginaires des
 T.F. des spectres exprimés dans l'espace des énergies

REFERENCES DU CHAPITRE III.

- 3.1 F. WUILLEMER
Rapport LURE 7103. "Caractéristiques du rayonnement émis par les anneaux d'Orsay DCI et ACO."
- 3.2 D. DAGNEAUX
Annales de Physique n°1 (1975)
"L'utilisation du rayonnement synchrotron en France"
- 3.3 A. WINICK and S. DONIACH
Synchrotron Radiation Research, Plenum Press (1983)
chapitre 3.
- 3.4 D. RAOUX et al.
Revue de Physique Appliquée 15, 1079 (1980)
- 3.5 S.M. HEALD
EXAFS and Near Edge Structure II, Springer-Verlag (1983)
- 3.6 E.A. STERN and K. KIM
Phys. Rev. B 23, 3781 (1981)
- 3.7 J.A. VICTOREEN
J. Appl. Phys. 19, 855 (1948)
- 3.8 B.K. TEO et P.A. LEE
J. Am. Chem. Soc. 101, 2815 (1979)
- 3.9 D.E. SAYERS, E.A. STERN et F.W. LYTLE
Phys. Rev. Lett. 27, 1204 (1971)
- 3.10 E.A. STERN, D.E. SAYERS et F.W. LYTLE
Phys. Rev. B 11, 4836 (1975)
- 3.11 E.A. STERN
Phys. Rev. B 11, 4825 (1974)

**CHAPITRE IV : ETUDE PAR EXAFS DE COMPOSES D'INTERCALATION
GRAPHITIQUE DE CHLORURES METALLIQUES**

IV.1- PREPARATION DES ECHANTILLONS *

Les dichlorures de cobalt et de nickel sont connus pour s'insérer assez facilement dans le graphite par chauffage d'un mélange de dichlorure et de graphite sous pression de chlore entre 400 et 600°C pendant plusieurs jours. Après réaction, les produits obtenus sont lavés à l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer l'excès de chlorure métallique. Ces CIG de chlorures sont particulièrement stables à l'air et en solution d'acide concentré.

* Les composés d'intercalation graphitique de dichlorures métalliques ont été préparés au Centre de Recherches Paul Pascal (Université de Bordeaux I, Talence) et mis à notre disposition par S. Flandrois.

IV.2- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DES DICHLORURES

Les dichlorures métalliques MCl_2 ($M=Co, Ni$) étudiés cristallisent dans le système rhomboédrique (type $CdCl_2$), de groupe spatial $R\bar{3}m$. Le métal occupe la position (3a) en 000 et le chlore le site (6c) en 00z dans le système hexagonal [4.1].

La figure 13a représente la maille hexagonale du type $CdCl_2$ ainsi que la position des équivalents atomiques dans cette maille. Les paramètres de la maille élémentaire des différents halogénures sont regroupés dans le tableau III.

Tableau III: Paramètres cristallographiques des dichlorures $CoCl_2$ et $NiCl_2$.

	$CoCl_2$	$NiCl_2$
a (Å)	3,553	3,483
c (Å)	17,41	17,40
z_{Cl}	0,25	0,2551

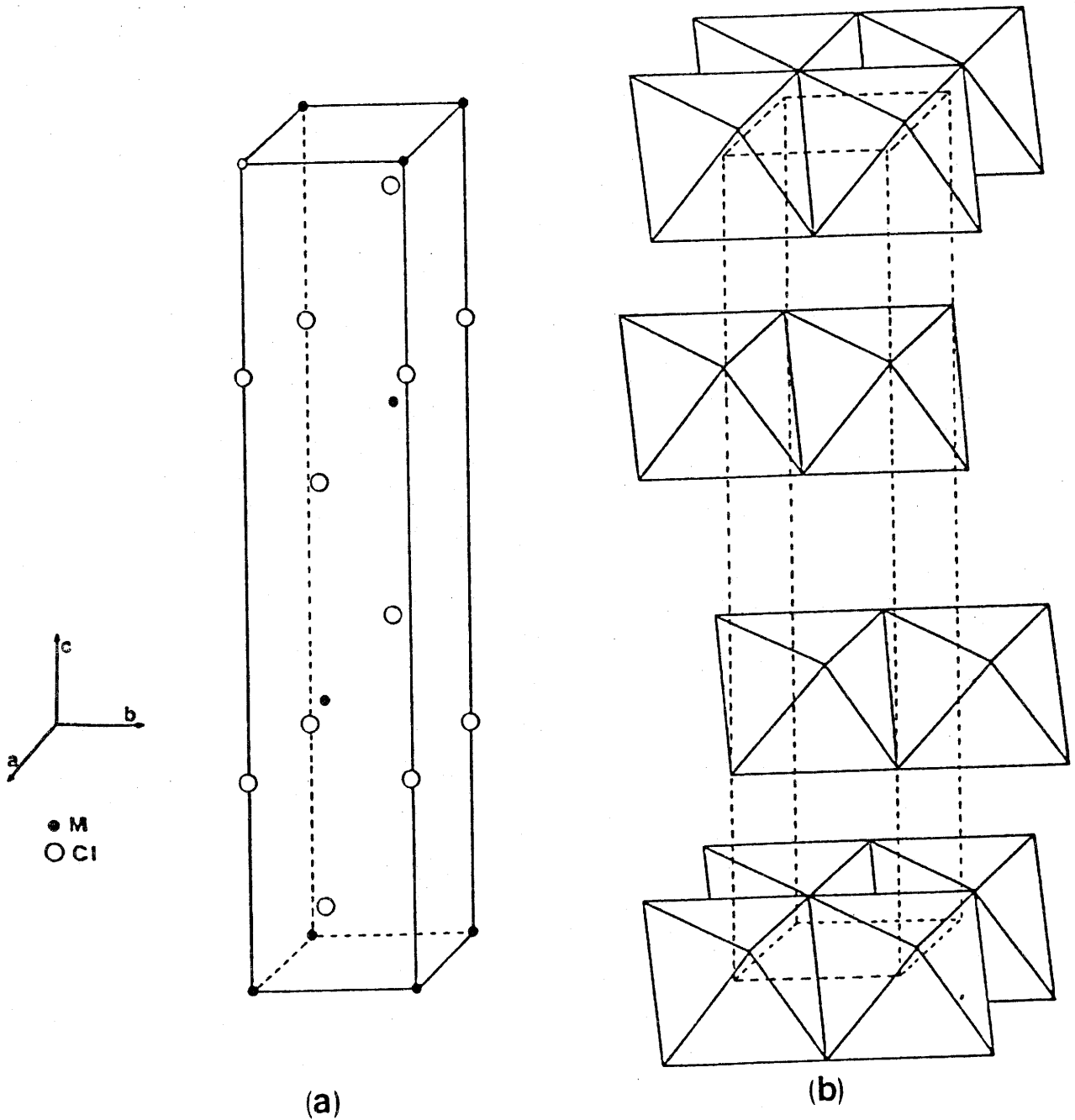


Fig. 13a: Position des équivalents atomiques dans la maille hexagonale de NiCl_2 .
 13b: Structure lamellaire du dichlorure de nickel NiCl_2

La structure de ces composés est constituée d'octaèdres réguliers $[MCl_6]$, liés par les arêtes et s'agençant de manière à former des couches perpendiculaires à l'axe c (Fig. 13b). Une maille contient ainsi trois feuilletts identiques décalés les uns des autres par des translations suivant le vecteur $\vec{T} = 1/3.\vec{a} + 2/3.\vec{b} + 2/3.\vec{c}$ (\vec{a} , \vec{b} et \vec{c} représentent ici les vecteurs unitaires de la maille hexagonale). La projection d'un plan d'octaèdres $[MCl_6]$ sur le plan (ab) permet de bien mettre en évidence cette mise en commun des octaèdres MCl_6 par les arêtes (Fig. 14) .

Les environnements successifs de chaque cation peuvent alors être décrits par des octaèdres réguliers de chlore, de métal puis de chlore, en ce qui concerne les trois premières sphères de coordination. Dans le tableau IV, sont regroupées les distances métal-voisins pour les deux chlorures considérés.

Tableau IV: Distances entre le cation et ses plus proches voisins dans les composés $CoCl_2$ et $NiCl_2$.

Distances (Å)	$CoCl_2$	$NiCl_2$
6 M-Cl	2,512	2,428
6 M-M	3,553	3,483
6 M-Cl (plan ab)	4,351	4,246
2 M-Cl (selon c)	4,35	4,439

IV.3- CARACTERISATION STRUCTURALE DES $CIG:MCl_2$

Les diffractogrammes effectués sur ces composés d'intercalation ont permis de déterminer les caractéristiques cristallographiques suivant l'axe c , en utilisant la relation introduite au paragraphe I.2.1. ($I_c = d_i + 3,35n$). Les valeurs du paramètre I_c ainsi que le stade n sont regroupés dans le tableau V.

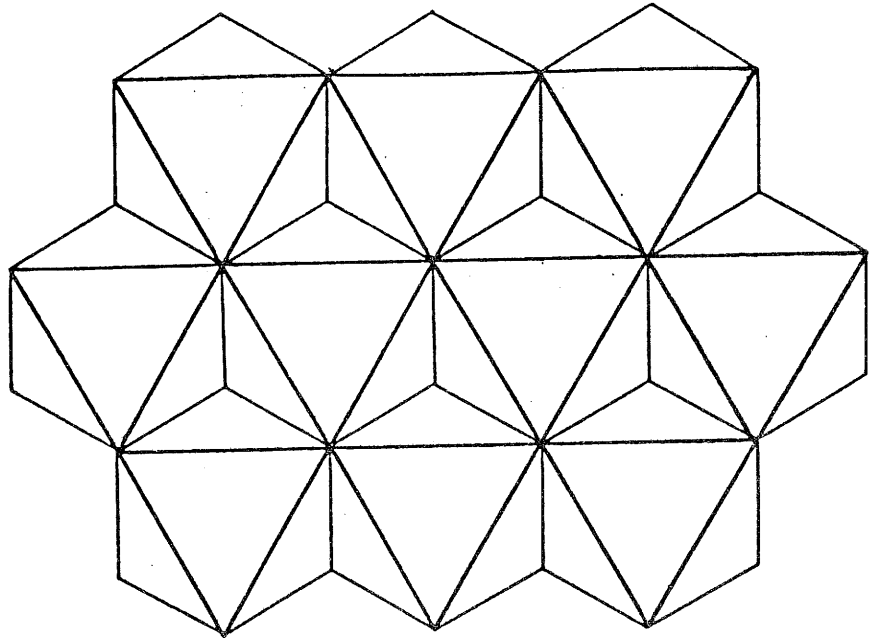


Fig. 14: Projection des octaèdres NiCl_6 d'une même couche sur le plan (001).

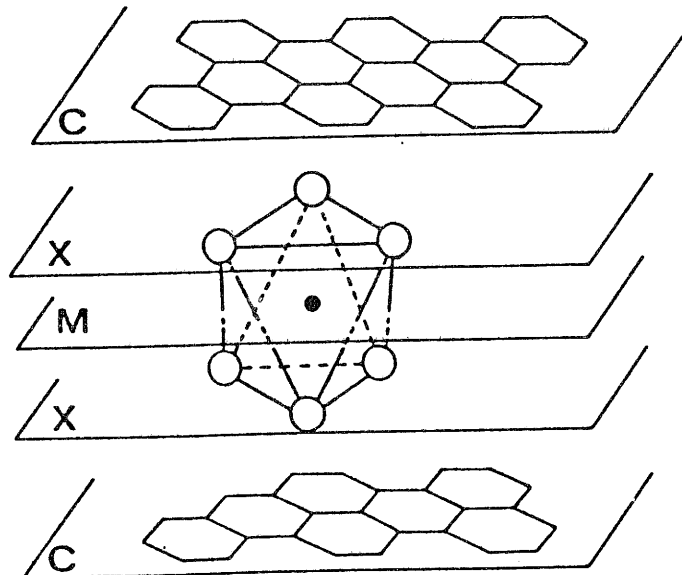


Fig. 15: Représentation schématique d'un octaèdre MX_6 dont deux faces sont parallèles au plan (ab) du graphite.

Tableau V: Caractéristiques cristallographiques des composés d'intercalation avec NiCl_2 et CoCl_2 .

	stade d'insertion	I_C (Å)	d_i (Å)
CIG: NiCl_2	2	12,7	6,0
CIG: CoCl_2	1	9,4	6,05

La distance entre deux couches de carbone encadrant une couche du dichlorure est de 9,35 Å et de 9,4 Å respectivement pour le composé du nickel et celui du cobalt. Il faut noter que cette distance est du même ordre de grandeur que celles observées pour la plupart des dichlorures métalliques insérés (entre 9,3 et 9,8 Å) [4.2]. Dans les deux cas, il est possible de rapprocher l'épaisseur de l'espèce insérée d_i de la hauteur d'un feuillet dans la structure de type CdCl_2 (5,8 Å).

Le métal se trouverait ainsi au centre d'une cavité octaédrique formée par les atomes de chlore, dont deux faces sont parallèles aux plans graphitiques (Fig. 15).

Si de nombreux chlorures métalliques ont été insérés dans le graphite, peu d'entre eux ont fait l'objet de caractérisations structurales: citons quelques travaux sur FeCl_3 [4.3;4.4;4.5], MoCl_5 [4.6], CrCl_3 [4.7], NiCl_2 [4.8;4.9;4.10], CoCl_2 [4.11;4.12;4.13] et MnCl_2 [4.14], essentiellement par diffraction X et microscopie électronique. Dans la plupart de ces composés, il s'avère que la structure du chlorure inséré est très proche de celle de l'halogénure libre. Dans le cas des chlorures métalliques à structure lamellaire, il semble que la succession des plans (chlore/métal/chlore) formant les feuillets d'octaèdres soit conservée. De même Johnson a montré que, dans la plupart des CIG à base de MoCl_5 , la structure moléculaire en dimères de MoCl_5 se retrouvait dans le composé d'insertion [4.6].

Très récemment, une étude EXAFS sur un composé d'intercalation de ZnCl_2 a permis à Behrens [4.15] de montrer que le

zinc occupait un site tétraédrique, comme c'est le cas dans $ZnCl_2$.

IV.4- ANALYSES ELEMENTAIRES.

Les dosages effectués au Service Central d'Analyses du CNRS sur les CIG de chlorures de nickel et de cobalt ont montré que les compositions étaient les suivantes: $C_5CoCl_{2,1}$ et $C_{11}NiCl_{2,2}$.

Dans les deux cas, comme il a été observé également pour d'autres chlorures insérés, le rapport atomique Cl/M est supérieur à celui du chlorure à l'état libre. Par ailleurs, Flandrois et coll. [4.9] ont montré que la pression de chlore diminue progressivement pendant la réaction d'insertion et que la variation totale de pression correspond précisément à l'excès de chlore détecté par l'analyse: le chlore participe donc à la réaction. Enfin il est très peu probable que l'excès de chlore soit présent dans le graphite sous forme moléculaire car l'expérience a révélé que, dans les mêmes conditions de pression et de température, le chlore ne réagissait pas avec le graphite seul [4.16].

Si on admet l'hypothèse que le chlorure métallique inséré garde la structure de l'halogénure libre en feuillettes d'octaèdres liés par les arêtes (Fig.14), il est possible de calculer une composition théorique pour un stade donné (tableau VI).

Tableau VI: Compositions théoriques et observées pour les composés d'intercalation graphitique de $CoCl_2$ et $NiCl_2$.

chlorure	stade	comp. théor.*	comp. obs.	coeff. rempl.
$NiCl_2$	2	$C_{8,02}$	C_{11}	0,73
$CoCl_2$	1	$C_{4,17}$	C_5	0,83

* La composition théorique est déterminée par le rapport entre la surface occupée selon un plan (ab) par une maille de chlorure et celle occupée par un atome de carbone ($2,62 \text{ \AA}^2$).

Cette différence entre la composition théorique et observée montre que le remplissage des couches est incomplet, le taux étant voisin de 0,8. Ce résultat peut être corrélé à l'existence d'îlots entre les plans graphitiques. La présence des atomes de chlore en bordure des îlots expliquerait de ce fait l'excès de chlore détecté par l'analyse. La présence d'une telle structure a été mise en évidence par microscopie électronique et diffusion de neutrons aux petits angles dans la cas de NiCl_2 [4.17;4.18] et par microscopie électronique dans le cas de CoCl_2 [4.11;4.19].

IV.5- ETUDE PAR EXAFS DU PROCHE ENVIRONNEMENT DU METAL INSERE

IV.5.1- Conditions d'enregistrement des spectres.

Les spectres d'absorption X des CIG de chlorures et des composés de référence correspondants ont été enregistrés au seuil K du cation, sur la station de travail EXAFS III (7709 et 8333 eV, respectivement pour les seuils du cobalt et du nickel). Un monochromateur du type Si 311 a été utilisé et un pas en énergie de 2 eV a été choisi pour le balayage en énergie.

A titre d'exemple, nous avons reporté à la figure 16 le spectre d'absorption X du nickel dans le composé $\text{C}_{11}\text{NiCl}_{2,2}$.

IV.5.2- Etude de la première sphère de coordination.

IV.5.2.a- Cas de $\text{C}_{11}\text{NiCl}_{2,2}$

La figure 17 illustre le module de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS du chlorure de nickel intercalé dans le graphite. Cette transformée de Fourier correspond à une fonction de distribution radiale autour de l'atome absorbeur, non corrigée des déphasages atomiques.

Après transformation de Fourier inverse du premier pic de la distribution radiale, les oscillations EXAFS correspondant à la première sphère de coordination du nickel sont simulées à partir de la formule théorique (15) (cf. annexe) et des fichiers amplitudes et déphasages extraits du composé de

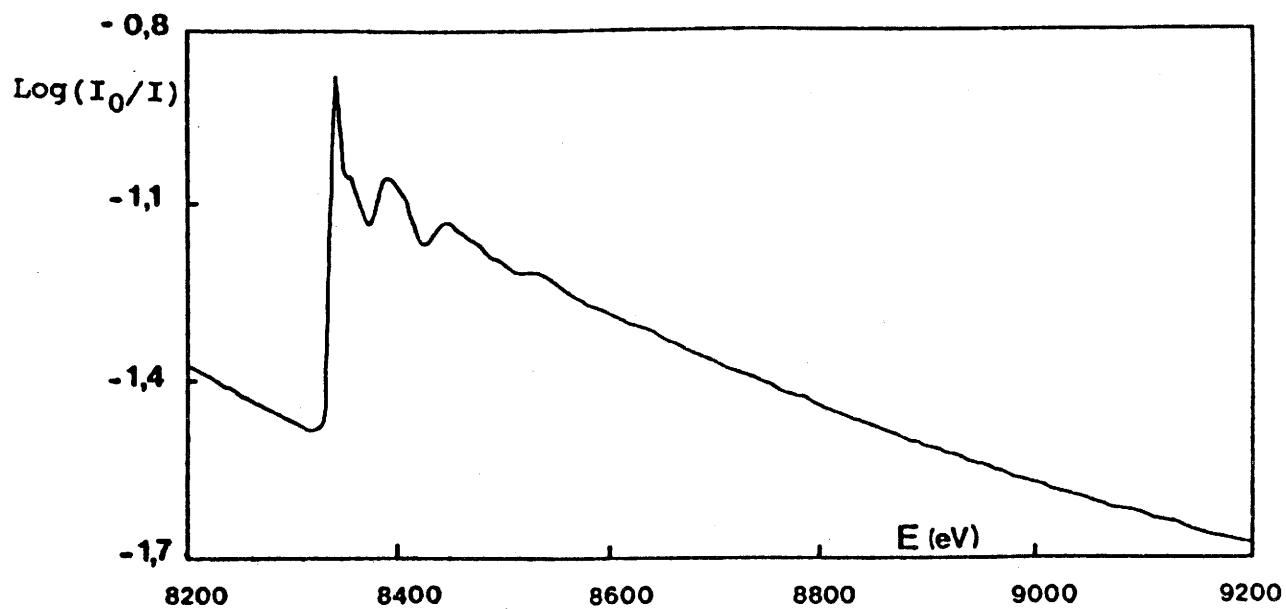


Fig. 16: Spectre d'absorption du composé d'intercalation $C_{11}NiCl_{2,2}$ au seuil K du nickel.

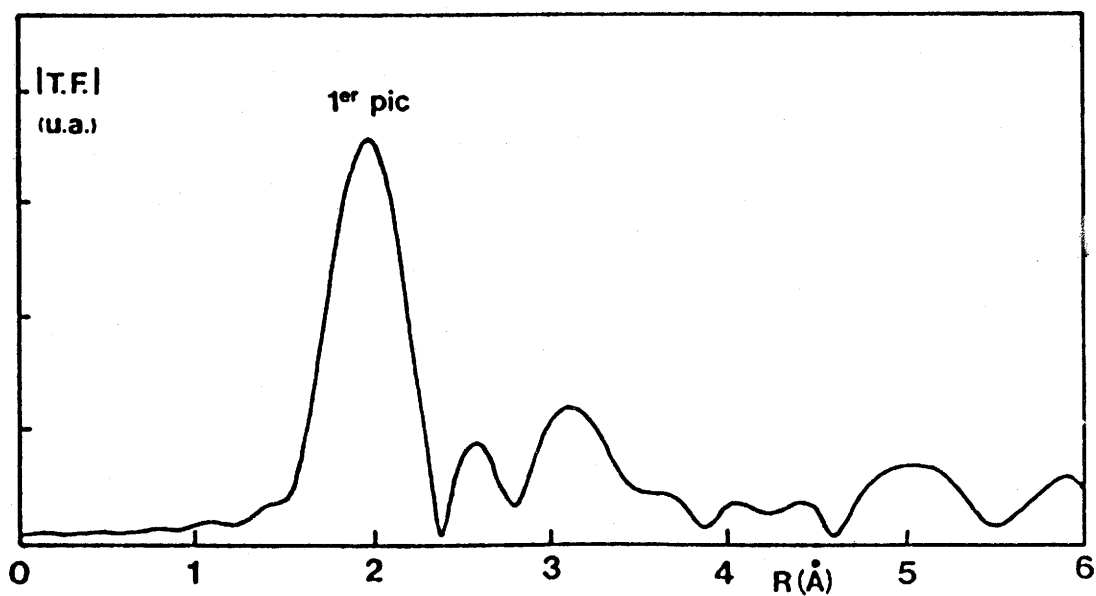


Fig. 17: Fonction de distribution radiale autour du nickel dans le composé d'intercalation $C_{11}NiCl_{2,2}$.

référence NiCl_2 . Le tableau VII regroupe les résultats de l'affinement des paramètres structuraux N_1 , R_1 et $\Delta\sigma$ à une et deux sous-couches, comparés avec les données cristallographiques du chlorure NiCl_2 (N_1 représente le nombre de voisins à la distance R_1 et $\Delta\sigma$ la variation du facteur de Debye-Waller par rapport au composé de référence).

La figure 18 représente les oscillations EXAFS relatives à la première sphère de coordination du nickel dans $\text{C}_{11}\text{NiCl}_{2,2}$, ainsi que la simulation de cette courbe, avec deux types de distances.

Tableau VII: Paramètres structuraux affinés, pour les composés d'intercalation graphitique de NiCl_2 , en comparaison avec les données cristallographiques du chlorure de départ.

	$\text{C}_{11}\text{NiCl}_{2,2}$		NiCl_2
	paramétrage à 1 couche	paramétrage à 2 couches	
N_1	5,6	2,35 3,70	6
R_1 (Å)	2,42	2,37 2,45	2,428
$\Delta\sigma$	0,005	0,002 0,007	0
ΔE	1,28	1,54	-
R	$0,98 \cdot 10^{-4}$	$0,34 \cdot 10^{-4}$	-

IV.5.2.b- Cas de $\text{C}_5\text{CoCl}_{2,1}$

Une démarche identique à celle effectuée pour $\text{C}_{11}\text{NiCl}_{2,2}$ a été suivie dans le cas du composé d'intercalation du chlorure de cobalt. CoCl_2 , produit de départ de la réaction d'insertion, a été utilisé en tant que produit de référence.

La figure 19 illustre les oscillations EXAFS relatives à la première sphère de coordination du cobalt dans $\text{C}_5\text{CoCl}_{2,1}$, expérimentales et simulées avec les paramètres structuraux N_1 et R_1 regroupés dans le tableau VIII.

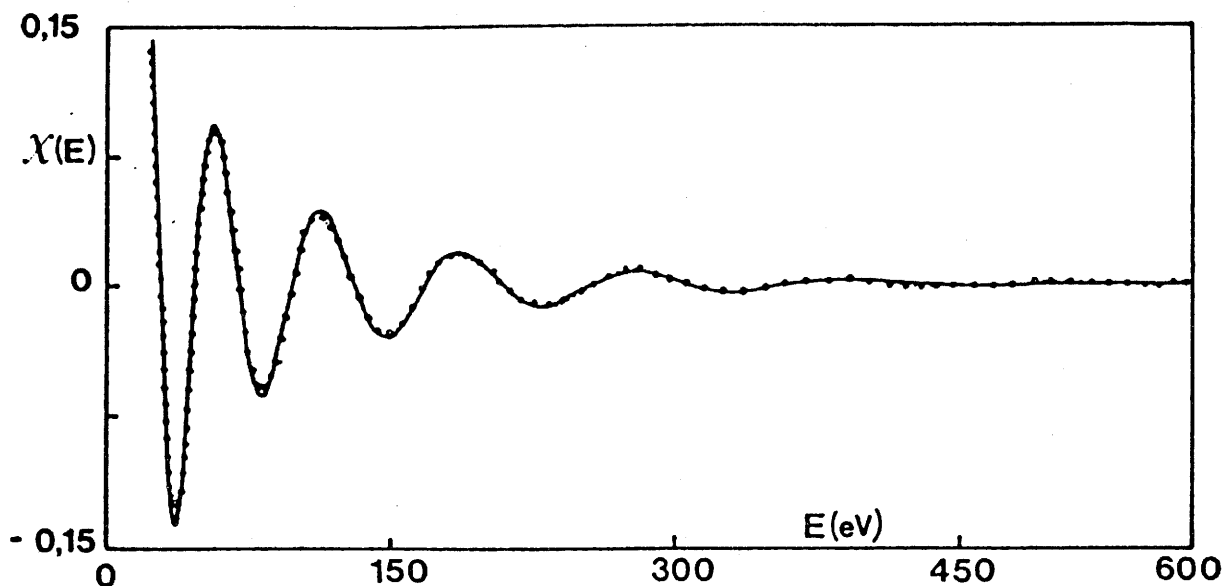


Fig. 18: Oscillations EXAFS relatives à la première sphère de coordination du nickel dans le composé d'intercalation $C_{11}NiCl_{2,2}$
 — courbe expérimentale
 courbe simulée (avec 2 sous-couches)

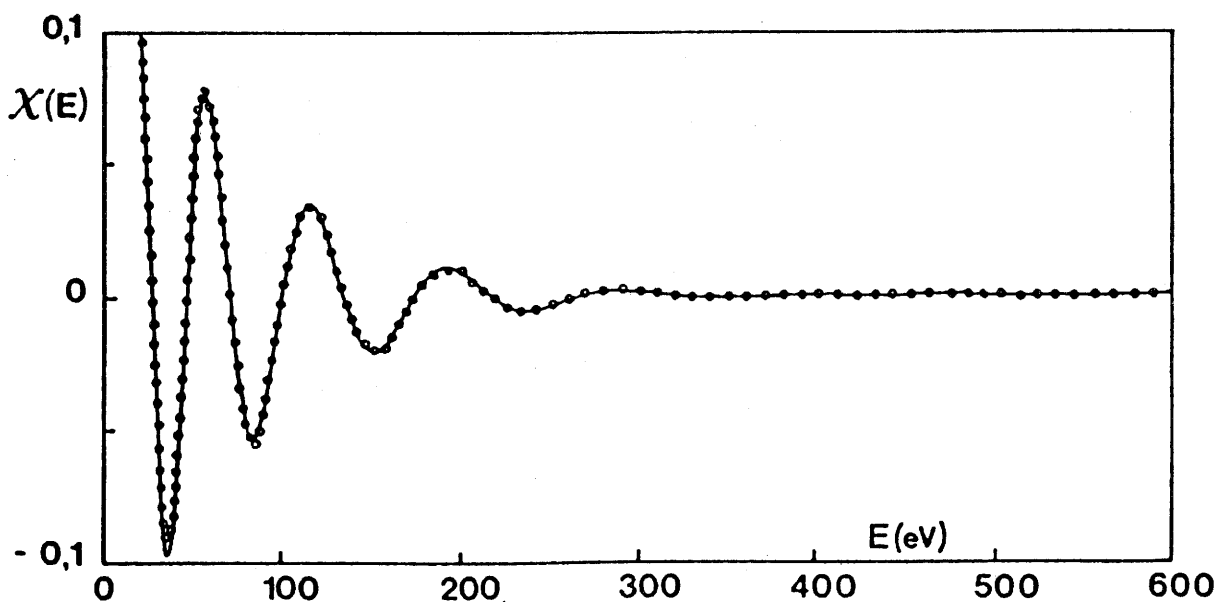


Fig. 19: Oscillations EXAFS relatives à la première sphère de coordination du cobalt dans le composé d'intercalation $C_5CoCl_{2,1}$.
 — courbe expérimentale
 courbe simulée (avec 2 sous-couches)

Tableau VIII: Paramètres structuraux affinés, pour le composé d'intercalation graphitique de CoCl_2 , en comparaison avec les données cristallographiques du chlorure de départ.

	$\text{C}_5\text{CoCl}_{2,1}$		CoCl_2
	paramétrage à 1 couche	paramétrage à 2 couches	
N_1	5,5	3,5 2,8	6
R_1 (Å)	2,51	2,46 2,59	2,512
$\Delta\sigma$	0,02	0,005 0,014	0
ΔE	0,39	0,16	-
R	$0,52 \cdot 10^{-4}$	$0,46 \cdot 10^{-5}$	-

IV.5.2.c- Analyse des résultats EXAFS:

Il ressort, d'après les tableaux VII et VIII, que la coordinence 6 du métal est conservée dans les composés d'intercalation des chlorures étudiés. La présence d'une structure basée sur des octaèdres MCl_6 situés entre les plans graphitiques n'est pas surprenante, en raison d'une part de l'existence de tels polyèdres de coordination dans le chlorure de départ et d'autre part de l'épaisseur d_i de l'espèce insérée déterminée par diffraction X (chap.IV.3)

Une analyse plus fine permet de constater qu'une meilleure simulation des oscillations relatives à la première sphère de coordination est obtenue en tenant compte de deux types de distances, le facteur de reliabilité R gagnant ainsi un facteur 3 dans le cas du nickel et 10 dans le cas du cobalt. La seconde remarque qui émane de ces résultats réside donc dans la distorsion que présentent ces octaèdres. Sans qu'il soit réellement possible de trancher entre une élongation ou une contraction axiale ou encore une distorsion de type trigonale prismatique, on observe pour les distances M-Cl des fluctuations d'environ 0,05 Å de part et d'autre de la distance M-Cl de l'octaèdre régulier du dichlorure libre. Si la présence d'une distorsion des distances M-Cl a déjà été suggérée par Cowley [4.3] et Vangelisti [4.20] dans des composés d'intercalation de FeCl_3 et CrCl_3 respectivement, c'est à notre

connaissance la première fois qu'une telle déformation est mise réellement en évidence. Ces résultats montrent ainsi l'extrême sensibilité de l'analyse EXAFS pour détecter des phénomènes locaux très faibles.

IV.5.3- Etude des seconds voisins.

La fonction de distribution radiale autour du métal dans le composé d'insertion (Fig. 20) permet de révéler l'existence de seconds voisins. Cependant l'étude de la seconde couche dans les composés d'intercalation des dichlorures métalliques $C_{11}NiCl_{2,2}$ et $C_5CoCl_{2,1}$ n'a pas pu être effectuée en détail comme pour la première sphère de coordination. En effet, s'il est possible dans le cas de l'halogénure libre de distinguer les pics des seconds et troisièmes voisins dans la fonction de distribution radiale (fléchés sur la figure 20), pics correspondant à des atomes de nickel et de chlore, il n'en est pas de même dans le cas du composé d'insertion où il est impossible de discerner les contributions des différents atomes (pic hachuré).

Les octaèdres MCl_6 étant distordus (chap.IV.5.2.c), on peut alors supposer l'existence de polyèdres liés entre eux, conduisant ainsi à des distances M-M entre deux octaèdres voisins assez différentes de celles qui existent dans le chlorure non inséré.

La fonction de distribution radiale autour du métal dans le composé d'insertion permet dans ce cas de révéler l'existence de seconds voisins mais ne permet pas d'identifier la nature de ceux-ci. On atteint ici alors une limite de la méthode EXAFS, dans la mesure où le composé à étudier présente des différences structurales notables par rapport au composé de référence.

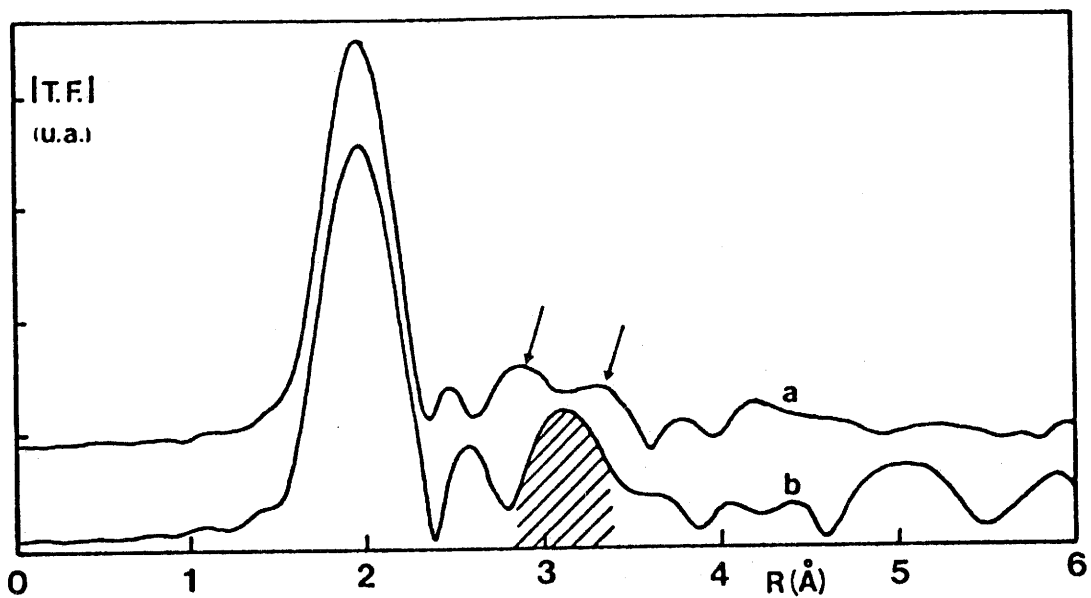


Fig. 20: Fonctions de distribution radiale autour du nickel dans le chlorure de nickel libre (a) et intercalé dans le graphite (b).

REFERENCES DU CHAPITRE IV

- 4.1 A. FERRARI, A. BRAIBANTIN et G. BIGLIARDI
Acta Cryst. 16, 846 (1963)
- 4.2 E. STUMPP
Mat. Sci. Eng. 31, 53 (1977)
- 4.3 J.M. COWLEY et J.A. IBERS
Acta Cryst. 9, 421 (1956)
- 4.4 E.L. EVANS et J.M. THOMAS
J. Solid State Chem. 14, 99 (1975)
- 4.5 F. ROUSSEAU, R. VANGELISTI, A. PLANCON et D. TCHOUBAR
Revue de Chimie Minérale 19, 572 (1982)
- 4.6 A.W.S. JOHNSON
Acta Cryst. 23, 770 (1967)
- 4.7 R. VANGELISTI et A. HEROLD
Carbon 14, 333 (1976)
- 4.8 S. FLANDROIS, J.M. MASSON, J.C. ROUILLON, J. GAULTIER et
C. HAUW
Synth. Met. 3, 1 (1981)
- 4.9 J. GAULTIER, C. HAUW, J.M. MASSON, J.C. ROUILLON et
S. FLANDROIS
C. R. Acad. Sci. C 289, 45 (1979)
- 4.10 D. DORIGNAC, M.J. LAHANA, R. JAGUT, B. JOUFFREY,
S. FLANDROIS et C. HAUW
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 20, 33 (1983)
- 4.11 M.MATSUURA, Y. MARAKAMI, T. TAKEDA et M. SUZUKI
Synth. Met. 12, 427 (1985)
- 4.12 G. DRESSELHAUS, S.T. CHEN et K.Y. SZETO
Synth. Met. 12, 443 (1985)
- 4.13 Y. MURAKAMI, M. MATSUURA et T. KATAOKA
Synth. Met. 12, 443 (1985)
- 4.14 F. BARON, S. FLANDROIS, C. HAUW et J. GAULTIER
Solid State Comm. 42, 759 (1982)
- 4.15 P. BEHRENS, K. LOCHTE, W. METZ et W. NIEMANN
Colloque International sur les Composés Lamellaires p.255
ed. par D. Guérard et P. Lagrang. Nancy (1988)
- 4.16 J. M. MASSON
Thèse de 3ème cycle. Bordeaux (1979)

- 4.17 D. DORIGNAC, M.J. LAHANA, R. JAGUT, B. JOUFFREY,
S. FLANDROIS et C. HAUW
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 20, 33 (1983)
- 4.18 S. FLANDROIS, A.W. HEWAT, C. HAUW et R.H. BRAGG
Synth. Met. 7, 305 (1983)
- 4.19 K. SZETO
Ph.D. Thesis M.I.T. (1985)
- 4.20 R. VANGELISTI et A. HEROLD
Carbon 14, 333 (1976)

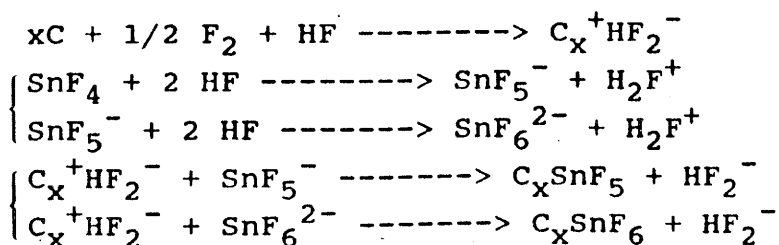
**CHAPITRE V: CARACTERISATION STRUCTURALE ET ETUDE MOSSBAUER DU
COMPOSE D'INSERTION GRAPHITIQUE DE SnF₄**

V.1- PREPARATION DES ECHANTILLONS

Cette étude a été effectuée en collaboration avec H. Imoto et le Dr. H. Touhara de l'Université de Kyoto.

L'intercalation du tétrafluorure d'étain SnF_4 est effectuée en solution dans l'acide fluorhydrique anhydre, selon le montage schématisé à la figure 4. Quelques centimètres cubes d'acide fluorhydrique anhydre (AHF) sont condensés dans le tube en KEL-F contenant le graphite et le fluorure d'étain. Un excès de fluorure est requis afin d'obtenir une solution saturée. Un faible courant de fluor gazeux traverse pendant plusieurs heures la solution alors refroidie à $15 \pm 1^\circ\text{C}$, température légèrement inférieure à la température d'ébullition de l'acide fluorhydrique. La réaction se poursuit ensuite pendant plusieurs jours à température ambiante. Après réaction, l'acide fluorhydrique est éliminé par évaporation sous courant d'argon et les produits récupérés sont conservés sous atmosphère d'argon.

Il faut noter que la présence de fluor est absolument nécessaire pour amorcer la réaction d'insertion du fluorure. En effet, le fluor a pour rôle ici d'oxyder le graphite afin que celui-ci puisse réagir avec SnF_4 . Ce rôle oxydant du fluor sur le graphite a été mis en évidence par Kadono [5.1] qui a ainsi montré que le processus d'intercalation faisait intervenir une substitution d'ions HF_2^- par des ions fluorométallates, comme l'indique le schéma réactionnel suivant:



Le composé obtenu par la méthode décrite précédemment présente une coloration bleu foncé, caractéristique d'un composé d'insertion de type accepteur et révélant ainsi un transfert de charge entre le graphite et l'espèce insérée.

Une analyse élémentaire effectuée au Service Central d'Analyses du CNRS sur différents échantillons a permis de déterminer une composition moyenne pour ces CIG à base de SnF_4 : $\text{C}_{30}\text{SnF}_5$. L'excès de fluor par rapport à la stoechiométrie du tétrafluorure d'étain SnF_4 peut être expliqué par deux hypothèses:

- * présence de lacunes métalliques au sein du réseau fluoré entre les plans graphitiques;

- * remplissage partiel de la couche intercalée, c'est-à-dire présence de structures en îlots plus ou moins compacts et/ou de chaînes.

V.2- CARACTERISATION STRUCTURALE

La caractérisation structurale du composé d'insertion a été effectuée par différentes techniques, comme la diffraction et la spectroscopie d'absorption de rayons X, permettant ainsi d'obtenir des informations cristallographiques relatives à la périodicité suivant l'axe c et à l'arrangement du fluorure d'étain entre les plans graphitiques.

Par ailleurs, une étude par résonance magnétique nucléaire du fluor [5.2] en fonction de la température avait révélé au-dessous de 150K, un éclatement de la raie de résonance en un signal élargi et une raie fine, suggérant ainsi l'existence d'une transition de phase. Nous avons alors entrepris une étude en fonction de la température par spectroscopie Mössbauer, afin de confirmer une telle hypothèse.

V.2.1- Diffractogramme de rayons X

Le spectre de diffraction X du composé $\text{C}_{30}\text{SnF}_5$ est représenté à la figure 21.

Il est alors aisé de remarquer que le pic de diffraction intense correspondant au plan (002) du graphite a totalement

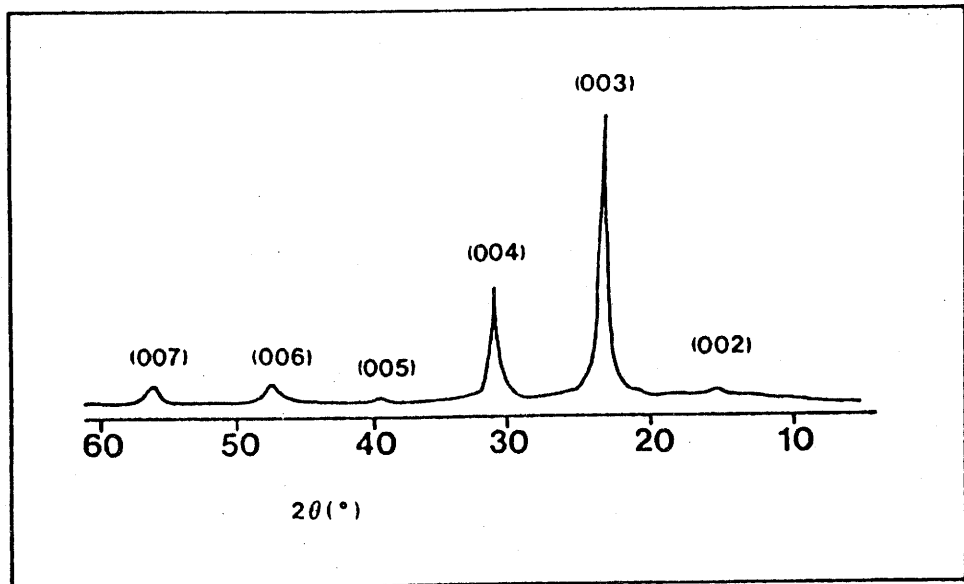


Fig. 21: Diffractogramme de rayons X du composé d'intercalation de SnF_4 .

disparu ($d_{002} = 3,35 \text{ \AA} \rightarrow 2\theta = 26,6^\circ$). L'intercalation est donc totale, le composé obtenu étant exempt de graphite résiduel. L'analyse d'un tel spectre est relativement simple puisque seules apparaissent les raies de diffraction de plans (00 l) et permet ainsi de déterminer le paramètre cristallographique I_c (tableau IX).

Tableau IX: Analyse du diffractogramme de rayons X du composé d'insertion graphitique de SnF_4 .

2θ	d (Å)	l	I_c (Å)
15,0	5,91	2	11,82
23,4	3,80	3	11,40
30,3	2,95	4	11,80
47,4	1,92	6	11,52
55,6	1,65	7	11,57

La périodicité I_c est donc en moyenne de 11,62 Å. A partir de la relation entre ce paramètre I_c et le stade n (chap.I.2.1) et sachant que la distance entre deux couches de carbone successives dans le graphite est de 3,35 Å, l'épaisseur de la couche insérée serait alors de 4,92 Å ($11,62 - 2 \times 3,35 = 4,92 \text{ \AA}$) dans le cas d'un composé de second stade. Cette valeur de 4,92 Å est à rapprocher de l'épaisseur d'un octaèdre SnF_6 selon deux plans perpendiculaires à l'axe C_3 (valeur théorique = 4,99 Å, d'après les valeurs des rayons ioniques de Shannon [5.3]). On peut donc exclure une structure semblable à celle du tétrafluorure de départ, dans laquelle les octaèdres SnF_6 sont liés par 4 de leurs sommets pour former des feuillets.

V.2.2- Clichés de précession

Des clichés de diffraction X en chambre de précession sur quelques paillettes de graphite monocristallin ont été effectués à température ambiante. Cette technique permet ainsi d'obtenir des informations structurales dans le plan perpendiculaire à l'axe c du composé lamellaire. Le cliché de précession (Fig. 22) présente des taches de diffraction relatives au



Fig. 22: Cliché de précession du composé d'intercalation graphite-SnF₄.

réseau hexagonal du graphite (spots intenses), ainsi que de nombreuses taches correspondant au réseau du fluorure inséré. Toutes ces taches de diffraction peuvent être attribuées à un sous-réseau rectangulaire, prenant trois orientations équivalentes par des rotations successives de 60° . Les paramètres de la maille rectangulaire correspondant au sous-réseau fluoré sont les suivants:

$$a = 11,9 \text{ \AA} \quad (\text{ Fig. 23a})$$

$$b = 14,7 \text{ \AA}$$

Le rapport entre les valeurs des paramètres a du réseau graphitique ($a_{gr} = 2,46 \text{ \AA}$) et du fluorure intercalé n'étant pas entier, les deux sous-réseaux sont incommensurables selon cette direction (Fig.23b).

Le rapport entre la surface de la maille rectangulaire du réseau inséré (175 \AA^2) et la surface occupée par un atome de carbone ($2,62 \text{ \AA}^2$) est de 66,8.

Un bon accord entre le spectre de diffraction X expérimental et sa simulation à partir d'un calcul des intensités relatives des raies (001) est obtenu dans le cas où 6 atomes d'étain sont présents dans la maille. Cette valeur peut conduire, pour un composé de stade 2, à la composition suivante: $C_{22}SnF_y$ ($4 < y < 6$). Une telle simulation ne permet toutefois pas de déterminer avec précision le rapport Sn/F, lequel n'a que peu d'influence sur l'intensité des raies de diffraction. Notons également que cette composition s'avère être une composition théorique par défaut du fait d'un possible remplissage incomplet des couches et qu'elle est donc en bon accord avec la composition déterminée par l'analyse chimique.

A ce stade de l'analyse des clichés de précession de rayons X, il serait d'une extrême importance d'effectuer une étude similaire en fonction de la température afin d'essayer de corréler la présence d'élargissement de la raie observé par RMN [5.2] à l'apparition d'un changement structural au-dessous de 150K.

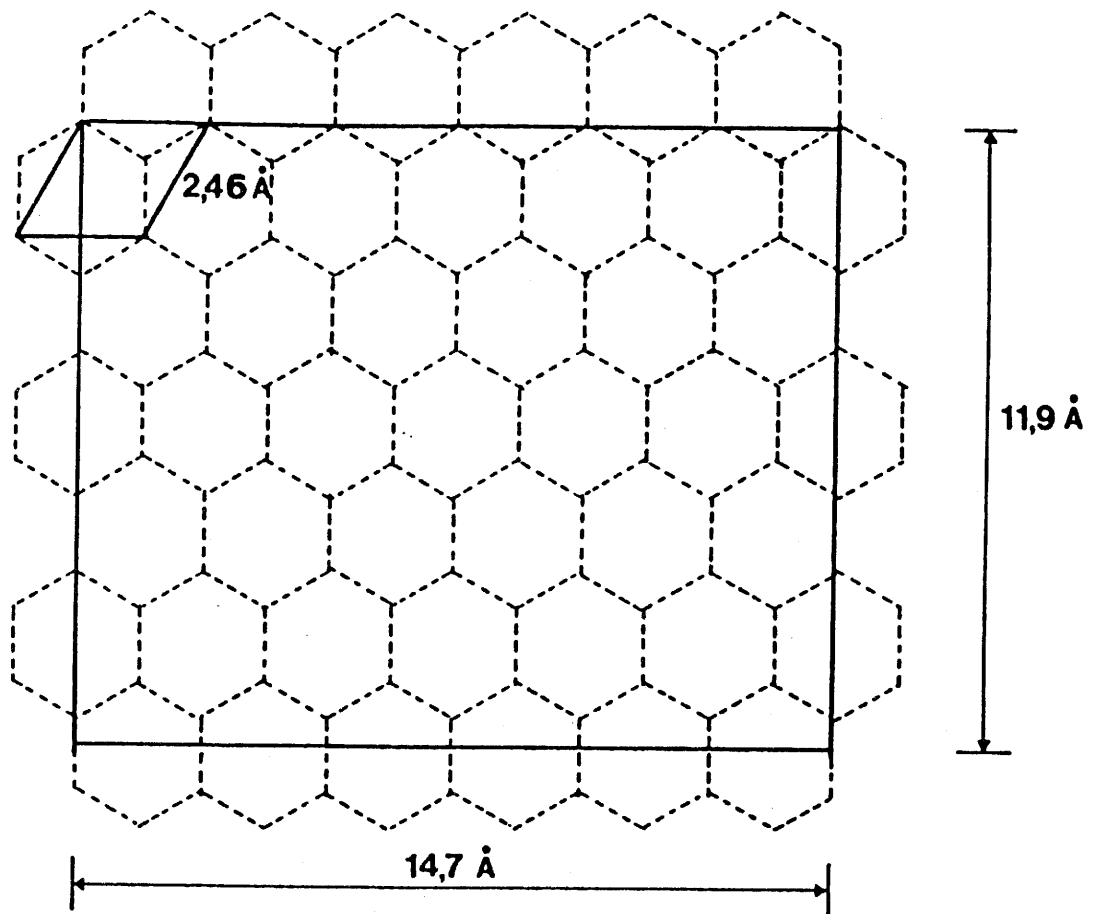


Fig. 23a: Représentation, dans le réseau direct, des deux sous-réseaux du graphite et du fluorure intercalé.

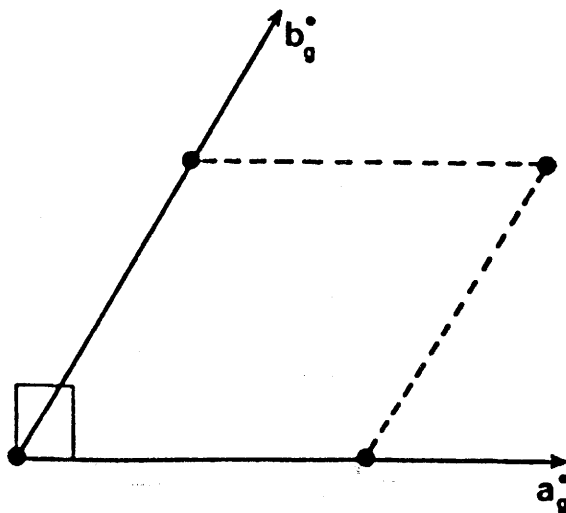


Fig. 23b: Orientations relatives, dans le réseau réciproque, du réseau du graphite et du fluorure intercalé.

V.2.3- Analyse EXAFS du composé d'intercalation graphitique de SnF_4

Avant de présenter les résultats de l'analyse EXAFS relative au composé d'insertion, nous allons faire quelques rappels sur les structures du fluorure de départ SnF_4 ainsi que du composé Na_2SnF_6 que nous avons utilisé comme référence.

V.2.3.a- Structure de SnF_4

La structure cristalline du tétrafluorure d'étain SnF_4 , déterminée sur poudre par Hoppe [5.4], a été décrite dans le système quadratique, avec le groupe d'espace $I4/mmm$. Les paramètres de la maille et les positions atomiques sont les suivants:

$$a = 4,048 \text{ \AA}$$

$$c = 7,930 \text{ \AA}$$

$$\text{Sn en (2a) : (0 0 0)}$$

$$\text{F en (4c) : (0 } \frac{1}{2} \text{ 0) et (} \frac{1}{2} \text{ 0 0)}$$

$$\text{F en (4e) : } \pm(0 \text{ 0 0,245)}$$

La structure, représentée sur la figure 24, est constituée de couches d'octaèdres SnF_6 , associés par quatre de leurs sommets. Selon les résultats obtenus par Hoppe, les quatre distances Sn-F du plan équatorial de l'octaèdre apparaissent plus longues que celles relatives aux deux atomes de fluor en position axiale ($4 d_{\text{Sn-F}} = 2,02 \text{ \AA}$; $2 d_{\text{Sn-F}} = 1,94 \text{ \AA}$).

V.2.3.b- Structure de Na_2SnF_6

La structure de Na_2SnF_6 a été déterminée tout d'abord par Hebecker [5.5] et décrite dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$. Plus récemment, Bournonville et coll. [5.6] ont proposé pour Na_2SnF_6 une structure isotype de Na_2NbF_6 , les rayons ioniques -en coordinence 6- de Nb^{4+} (0,68 Å) et Sn^{4+} (0,69 Å) [5.3] étant très voisins. Par suite de l'impossibilité d'obtenir une indexation correcte du spectre de Na_2SnF_6 à partir de l'hypothèse monoclinique, ces auteurs proposent une structure trirutile -commune à de nombreuses phases Li_2MF_6 [5.7]- avec les caractéristiques suivantes:

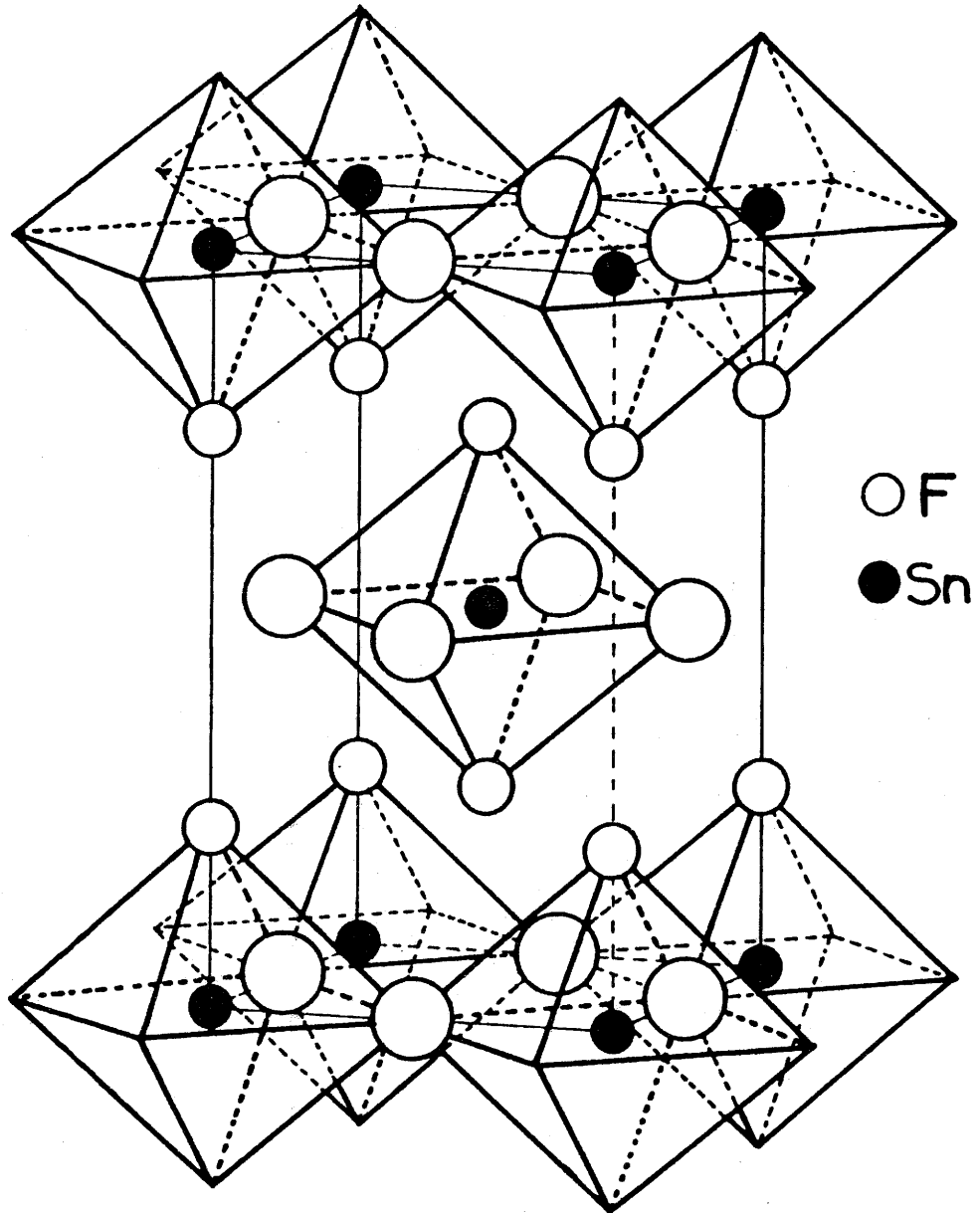


Fig. 24: Structure de SnF₄.

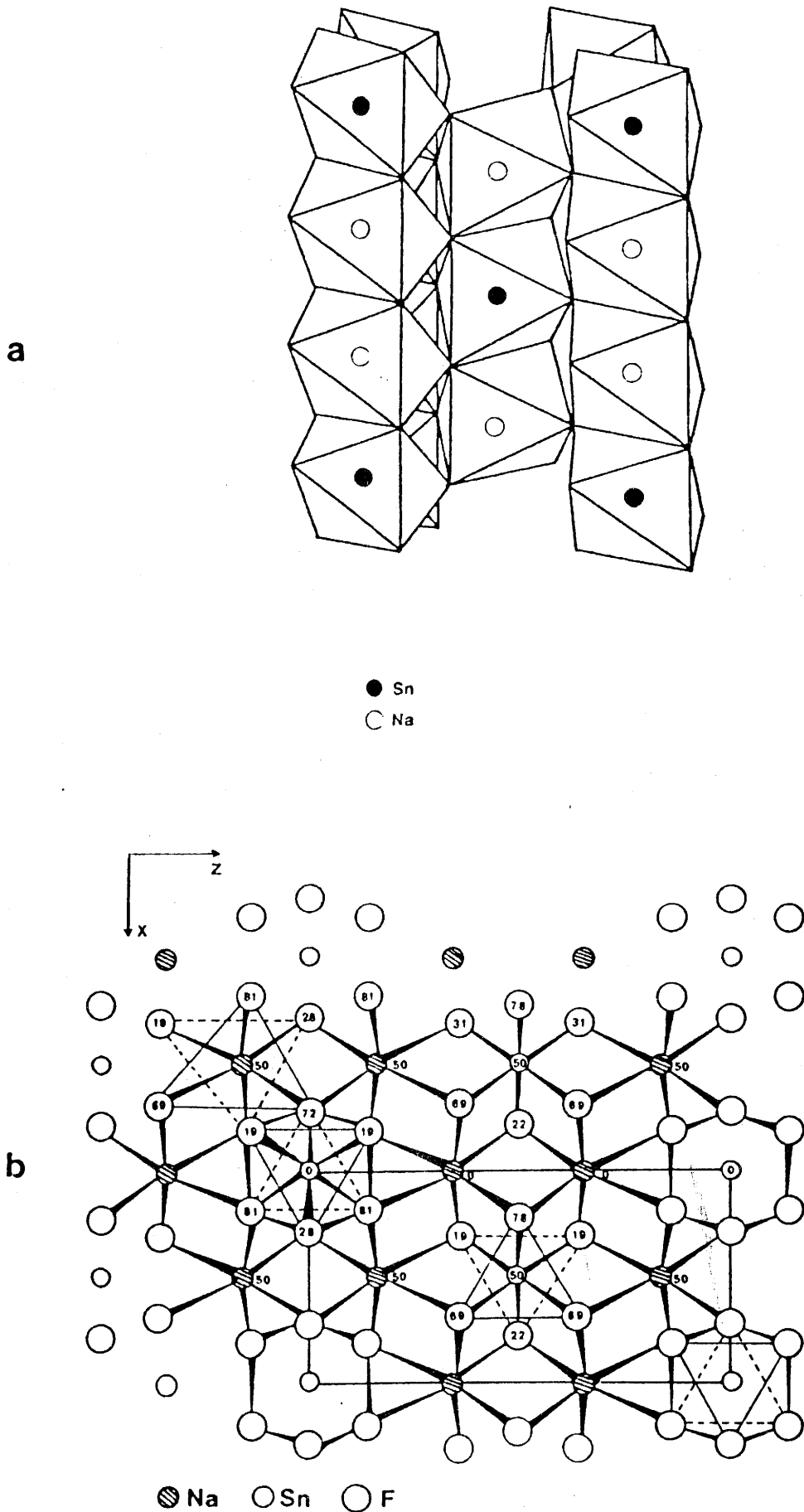


Fig. 25a: Agencement des octaèdres dans la structure trirutile.

25b: Projection de la structure de Na_2SnF_6 sur le plan (010)

système quadratique - groupe d'espace $P4_2/mnm$

$a = 5,06 \text{ \AA}$

$c = 10,11 \text{ \AA}$

Sn en (2a) : (0 0 0)

Na en (4e) : (0 0 0,336)

F en (4f) : (0,285 0,285 0)

F en (8j) : (0,309 0,309 0,359)

La structure, représentée sur les figures 25a et 25b est composée d'octaèdres déformés NaF_6 (symétrie C_{2v}) et SnF_6 (symétrie D_{2h}). Dans ces derniers, les distances métal-ligands sont les suivantes: $4 d_{\text{Sn-F}} = 1,97 \text{ \AA}$ et $2 d_{\text{Sn-F}} = 2,04 \text{ \AA}$. Chaque polyèdre SnF_6 s'entoure de dix octaèdres NaF_6 : huit d'entre eux sont liés par un seul sommet et deux par une arête. D'autre part, chaque octaèdre NaF_6 est entouré de cinq octaèdres SnF_6 et de cinq octaèdres NaF_6 selon quatre sommets et une arête dans chaque cas.

V.2.3.c- Etude par EXAFS du composé d'insertion $\text{C}_{30}\text{SnF}_5$

L'énergie des photons X issus de l'anneau DCI permet d'effectuer des spectres d'absorption de l'étain, au seuil K (29200 eV) ou aux seuils L_I , L_{II} , ou L_{III} de cet élément (respectivement 4465, 4156 et 3930 eV). Il faut noter cependant un recouvrement d'une part des domaines d'énergie du seuil L de l'étain et d'autre part de ces seuils L et du seuil K du calcium (4038 eV), ce qui rend impossible l'étude d'un composé contenant ces deux éléments simultanément, comme CaSnF_6 par exemple. Nous avons de ce fait choisi de travailler au seuil K de l'étain, bien que l'énergie correspondante se situe pratiquement à la limite du spectre d'émission de DCI. Un certain nombre de problèmes, inhérents à cette énergie, vient alors se poser lors de l'enregistrement de spectres, aussi bien des problèmes d'intensité de flux détecté par les chambres à ionisation que de stabilité du faisceau incident. Un nombre relativement important d'acquisitions doit alors être effectué afin d'augmenter le rapport signal/bruit, qui est assez faible aux énergies considérées.

Les premiers spectres enregistrés au seuil K de l'étain ont été effectués en utilisant un monochromateur de type Si

(311). Le problème dans ce cas réside dans le fait que, pour atteindre des énergies proches de 30 keV, l'angle de Bragg θ s'avère être très faible (Fig. 7), de telle sorte que la résolution en énergie du monochromateur se trouve réduite et que l'on récupère dans les chambres à ionisation une partie du faisceau incident. Une solution pour résoudre ce type de problème est d'augmenter l'angle de diffraction θ du monochromateur et donc de remplacer les cristaux de silicium (311) par des cristaux taillés suivant des plans cristallographiques d'indices de Miller plus élevés, c'est-à-dire de distance réticulaire plus faible. Nous avons alors utilisé des cristaux de silicium de type (511) pour enregistrer des spectres d'absorption au seuil K de l'étain pour les différents composés étudiés et nous avons ainsi obtenu des spectres correctement exploitables. A titre d'illustration, nous avons reporté à la figure 26 le spectre d'absorption du composé d'intercalation graphitique de SnF_4 , au seuil K de l'étain, entre 28900 et 30000 eV, enregistré avec un monochromateur de type Si (511) sur la station de travail EXAFS IV.

Le traitement EXAFS sur les composés $\text{C}_{30}\text{SnF}_5$ et SnF_4 a été effectué dans des conditions identiques à celles des chlorures et selon la méthode décrite au paragraphe III.4.3. L'analyse de la première sphère de coordination de l'étain a été réalisée en détail pour ces deux composés, l'échantillon de référence étant dans les deux cas Na_2SnF_6 .

Le spectre EXAFS relatif aux premiers voisins de l'étain dans $\text{C}_{30}\text{SnF}_5$ est représenté à la figure 27. La courbe théorique en pointillés a été obtenue par ajustement des paramètres structuraux R_1 et N_1 à l'aide de la relation 15 (cf annexe). Les résultats de l'affinement des paramètres structuraux des trois composés de l'étain étudiés sont regroupés dans le tableau X.

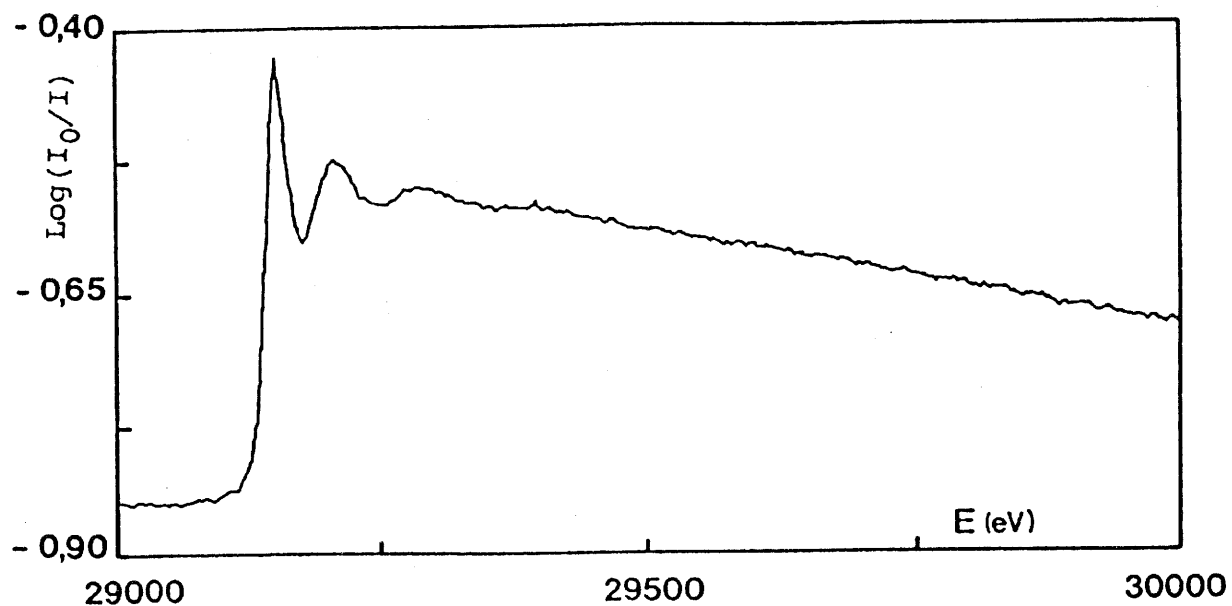


Fig. 26: Spectre d'absorption au seuil K de l'étain du composé d'intercalation graphitique de SnF_4 (monochromateur Si (511); station de travail: EXAFS IV).

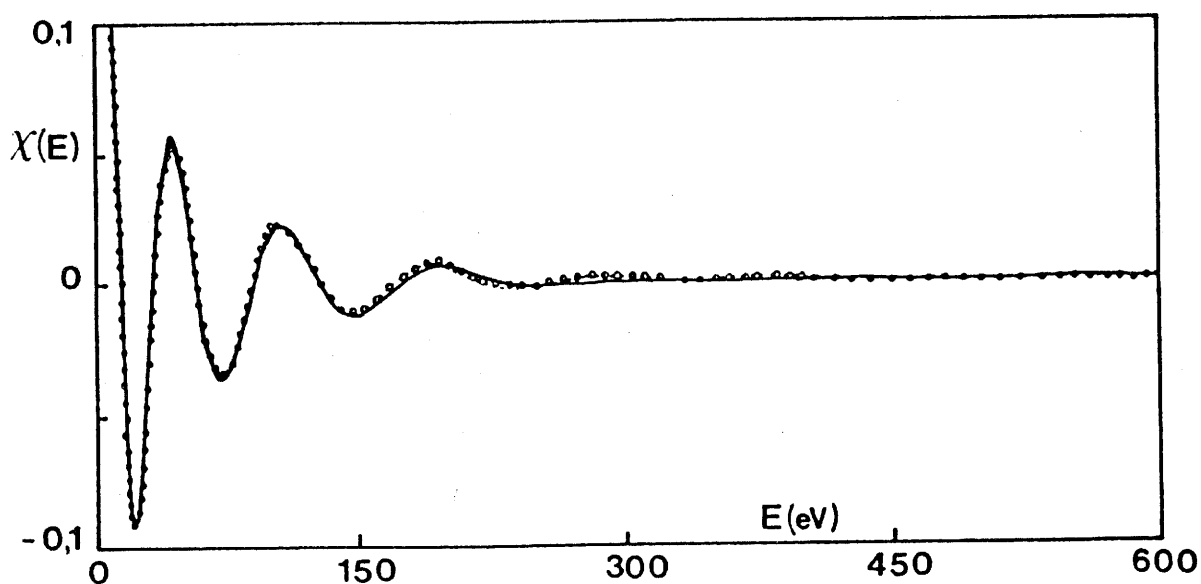


Fig. 27: Oscillations EXAFS relatives à la première sphère de coordination de l'étain dans le composé graphite- SnF_4 .
 — courbe expérimentale
 courbe simulée

Tableau X: Paramètres structuraux affinés de $C_{30}SnF_5$ et SnF_4 comparés avec les données cristallographiques du composé de référence Na_2SnF_6 .

	$C_{30}SnF_5$		SnF_4		Na_2SnF_6 [5.6]	
N_1	2,2	3,1	1,9	3,5	4	2
R_1 (Å)	1,95	2,07	1,92	2,06	1,97	2,04
$\Delta\sigma$	0,01	0,02	0,02	0,02	0	0
ΔE	0,10		0,7		-	
R	$0,36 \cdot 10^{-4}$		$0,6 \cdot 10^{-5}$		-	

Il ressort de ces résultats que la première sphère de coordination de l'étain dans le composé d'intercalation peut alors être décrite comme un octaèdre distordu, relativement proche de celui observé dans le cas du tétrafluorure SnF_4 . L'hypothèse d'un environnement octaédrique de l'étain, émise d'après les résultats issus du diffractogramme X, est ainsi confirmée.

D'autre part, l'étude EXAFS a permis de confirmer la contraction axiale des octaèdres SnF_6 dans SnF_4 , comme l'avait annoncé Hoppe [5.4].

Les fonctions de distribution radiale autour de l'étain des composés étudiés par spectroscopie d'absorption de rayons X sont représentées à la figure 28. L'examen des pics correspondant aux seconds voisins fait apparaître le fait que la seconde sphère de coordination de l'étain dans le composé d'insertion est très différente de celle observée pour SnF_4 . Nous pouvons donc exclure la présence de feuillets constitués d'octaèdres SnF_6 liés par les sommets. Un tel agencement des octaèdres par leurs sommets, en feuillets ou en chaînes, serait d'ailleurs en désaccord avec les résultats cristallographiques: l'épaisseur de l'espèce insérée d_i correspond en effet à la distance entre deux faces parallèles de l'octaèdre et non à la distance entre deux atomes de fluor axiaux.

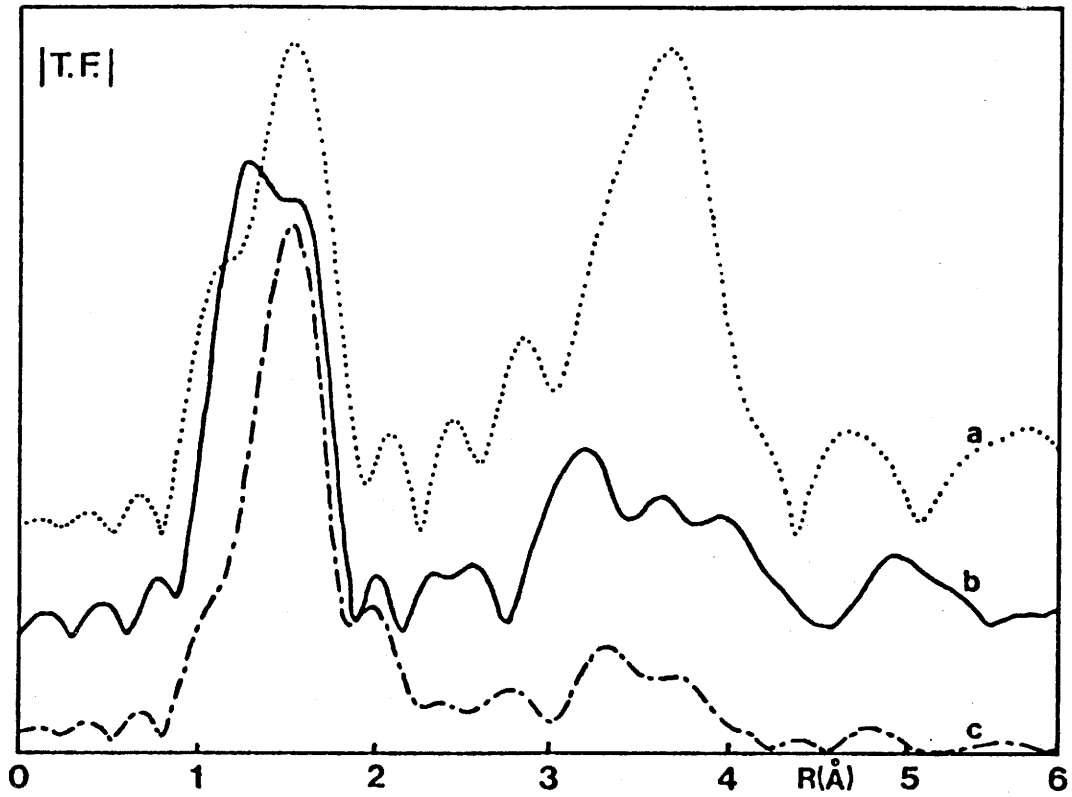


Fig. 28: Fonctions de distribution radiale autour de l'étain des composés étudiés:

- a: SnF_4
- b: Cl_2SnF_4
- c: Na_2SnF_6

V.2.3.d- Conclusion de l'analyse EXAFS

L'étude EXAFS effectuée sur le composé d'insertion $C_{30}SnF_5$ a permis de révéler l'existence d'octaèdres SnF_6 entre les plans graphitiques. La distorsion de ce polyèdre tend à montrer que lors de l'insertion de SnF_4 dans le graphite, le mode d'environnement de l'étain est pratiquement conservé.

Cependant, un arrangement de ces octaèdres identique à celui existant dans le tétrafluorure d'étain peut être exclus. On peut alors émettre l'hypothèse de la présence d'octaèdres liés par les arêtes, formant ainsi des chaînes ou des clusters bidimensionnels plus ou moins compacts. Il serait intéressant à ce stade de mettre en évidence, par microscopie électronique par exemple, la présence de tels îlots entre les plans de graphite.

Une étude EXAFS à basse température a été entreprise (Fig. 29) et est actuellement encore en cours de traitement. Une analyse qualitative, menée sur la fonction de distribution radiale autour de l'étain dans le composé d'intercalation, permet de déceler un éclatement très important du pic relatif à la première sphère de coordination, correspondant alors à deux types de distance Sn-F bien distinctes (Fig. 30). Les premiers essais de simulation de cette double couche, en prenant en compte simultanément ou séparément ces deux types de distances, n'ont pas encore permis d'aboutir à des résultats satisfaisants. Les distances Sn-F semblent dans les deux cas être très éloignées de celles présentes dans le composé de référence Na_2SnF_6 . Il semble donc que dans ce cas l'hypothèse de transférabilité des fichiers amplitude et déphasages de rétrodiffusion du composé de référence vers l'échantillon à étudier ne soit pas vérifiée. Une étude plus fine devrait être réalisée, faisant alors intervenir des fichiers de rétrodiffusion extraits de divers composés de référence présentant des caractéristiques cristallographiques différentes les uns des autres.

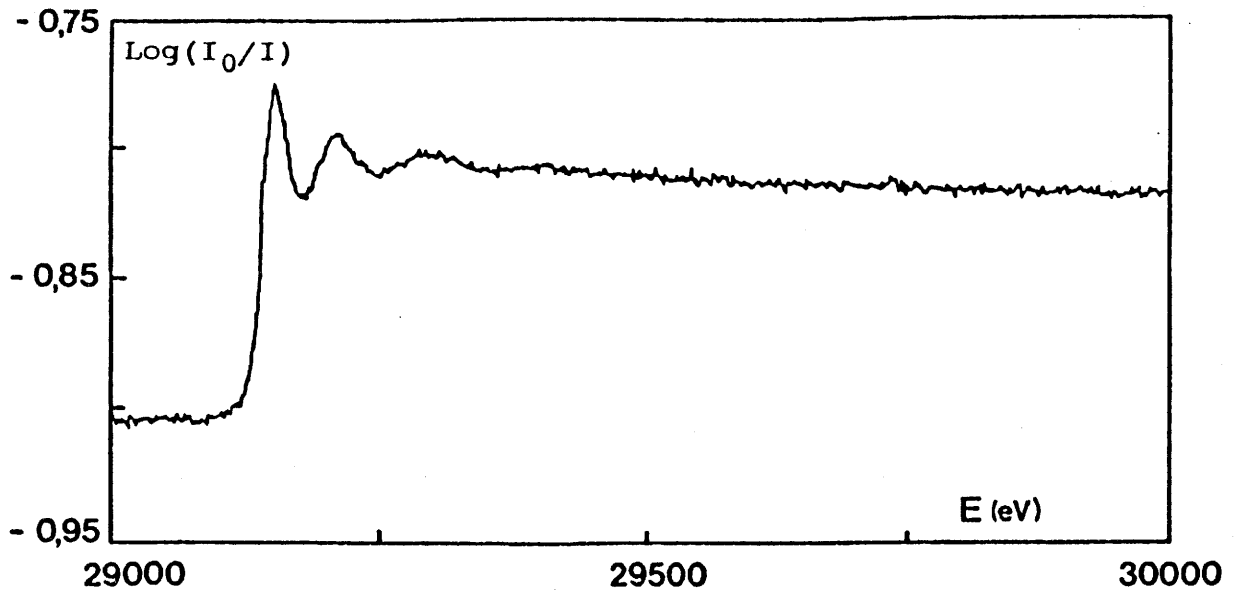


Fig. 29: Spectre d'absorption au seuil K de l'étain du composé d'intercalation graphitique de SnF_4 à 80K (monochromateur Si (511); station de travail: EXAFS III).

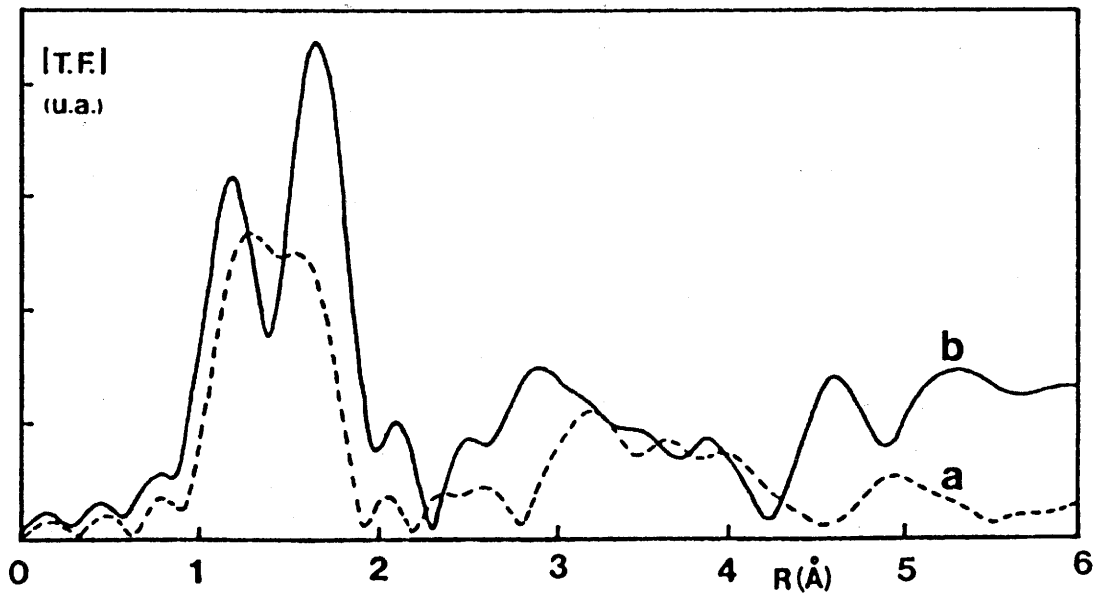


Fig. 30: Fonction de distribution radiale autour de l'étain dans le composé d'intercalation graphitique de SnF_4 à 293K (a) et 80K (b)

V.3- ETUDE PAR RESONANCE MOSSBAUER DE ^{119}Sn

V.3.1- Principales caractéristiques Mössbauer

Deux types de paramètres, correspondant à deux types d'interaction hyperfines sont généralement observés pour ^{119}Sn : le déplacement isomérique δ et l'éclatement quadrupolaire Δ .

* Le déplacement isomérique:

Le déplacement isomérique δ est donné par la relation suivante:

$$\delta = (4\pi/5)Ze^2R^2(\Delta R/R) \left\{ |\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \right\}$$

où: Z et R sont respectivement le numéro atomique et le rayon du noyau.

$R^2(\Delta R/R)$ représente la variation du volume des charges nucléaires entre l'état excité et à l'état fondamental.

$|\Psi_a(0)|^2$ et $|\Psi_s(0)|^2$ sont les densités électroniques totales du noyau absorbeur et émetteur.

Le déplacement isomérique est fonction de la densité de charge électronique au niveau du noyau résonant. Il caractérise le degré d'oxydation, l'état de spin, la coordinence et le degré de covalence de la liaison du "cation Mössbauer". Dans le cas de composés de l'étain, la valeur du déplacement isomérique est à corrélérer essentiellement à la densité électronique de l'orbitale 5s de l'atome d'étain [5.8].

* L'éclatement quadrupolaire

L'éclatement quadrupolaire Δ reflète la symétrie de distribution de charge électronique au noyau d'étain. Dans le cas où l'environnement ne possède pas la symétrie sphérique, une contribution quadrupolaire entraîne une levée de dégénérescence partielle qui est caractérisée sur le spectre Mössbauer par un éclatement de la raie de résonance.

V.3.2- Spectre Mössbauer à température ambiante

Nous avons regroupé dans le tableau XI les valeurs du déplacement isomérique δ et de l'éclatement quadrupolaire Δ déterminées pour quelques fluorures.

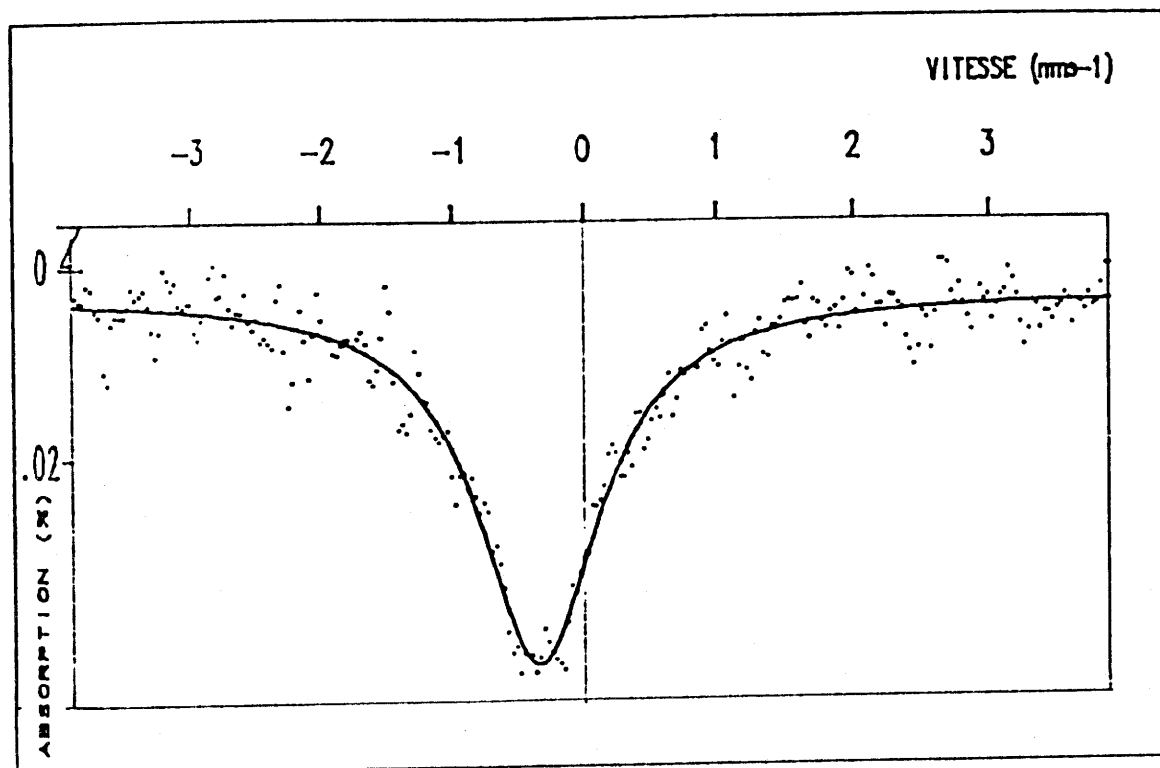


Fig. 31: Spectre Mössbauer à température ambiante du composé d'intercalation graphite-SnF₄.

Tableau XI: Déplacement isomérique δ et éclatement quadru-
polaire Δ pour quelques fluorures d'étain II et IV.

composé		δ (mm.s-1)	Δ (mm.s-1)	ref.
IV	$\text{Sn}_3\text{F}_8^\alpha$	-0,315	0,51	5.9
	SnF_4	-0,36	1,81	5.10
	Na_2SnF_6	-0,47	0	5.10
	CaSnF_6	-0,477	0	5.10
II	PbSnF_4	3,24	1,56	5.11
	NaSn_2F_5	3,27	1,86	5.8
	SnF_2^α	3,43	1,53	5.12

Le spectre Mössbauer du composé d'intercalation à 293K (Fig. 31) présente un pic relativement fin, le déplacement isomérique correspondant étant égal à $-0,33 \text{ mm.s}^{-1}$. La comparaison de cette valeur avec celles des différents composés de l'étain du tableau XI indique clairement que dans le composé d'intercalation l'étain est présent au degré d'oxydation IV.

La valeur de δ pour le composé d'insertion est très voisine de celle déterminée pour SnF_4 . Elle est également du même ordre de grandeur que celle déterminée pour Sn_3F_8 . Les liaisons $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{-F}$ semblent ainsi présenter un certain caractère covalent, proche de celui de SnF_4 .

Il faut noter également qu'aucun éclatement quadru-
polaire n'a été décelé sur le spectre Mössbauer de $\text{C}_{30}\text{SnF}_5$, bien qu'un important éclatement quadrupolaire ait été observé dans le tétrafluorure d'étain SnF_4 [5.10;5.13]. Cette absence d'éclatement de la raie de résonance n'est cependant pas en contradiction avec les résultats de l'analyse EXAFS qui tend à montrer que l'environnement de l'étain dans $\text{C}_{30}\text{SnF}_5$ est très proche de celui observé pour SnF_4 . En effet, si un éclatement quadrupolaire a été mis en évidence pour SnF_4 , il n'en est pas de même pour d'autres composés de Sn^{IV} tel que Na_2SnF_6 par exemple, qui présente également une distorsion de l'octaèdre SnF_6 . Il semble donc que, dans ce cas précis de composés de l'étain IV, l'éclatement quadrupolaire Δ -qui est une fonction de l'écart à la symétrie sphérique de la distribution de charge électrique au niveau du noyau- soit le reflet combiné de la

première sphère de coordination de l'étain et de la structure cristallographique du fluorure d'étain.

Suivant cette hypothèse, on peut déduire que, si le proche environnement de Sn^{IV} dans $\text{C}_{30}\text{SnF}_5$ est très voisin de celui observé dans SnF_4 (valeurs très voisines des déplacements isomériques), la structure du fluorure intercalé diffère considérablement de celle du fluorure libre. De tels résultats sont en bon accord avec ceux déduits de l'analyse par spectroscopie d'absorption de rayons X.

V.3.3- Evolution en température des spectres Mössbauer.

Les spectres Mössbauer, enregistrés entre 293 et 4,2K, sont représentés à la figure 32.

Un élargissement du pic d'absorption est observé lorsque la température diminue. A partir de 160-140 K, il apparaît un doublet supplémentaire, dû à un éclatement quadrupolaire important. En dessous de cette température, le spectre Mössbauer de $\text{C}_{30}\text{SnF}_5$ apparaît donc comme la superposition du pic présent à 293 K et d'un doublet, ces deux signaux ayant pratiquement le même déplacement isomérique. La variation thermique de la largeur totale à mi-hauteur de la raie de résonance présente une discontinuité dans un domaine de température compris entre 140 et 160K et caractérise ainsi l'existence de deux comportements (Fig. 33).

On peut alors supposer l'existence, entre les plans graphitiques, d'agrégats d'octaèdres SnF_6 plus ou moins compacts et de tailles différentes. A température ambiante, sous l'effet de l'agitation thermique, la spectroscopie Mössbauer ne décele qu'un site moyen, reflétant alors une vue globale des différents clusters.

Lorsque la température diminue, il est possible de considérer deux phénomènes différents, suivant la taille des agrégats. Ainsi, à une température voisine de 160-140 K, les clusters bidimensionnels de dimension maximale laissent apparaître sur le spectre Mössbauer un éclatement quadrupolaire relativement important, dû à un blocage des atomes de fluor dans les octaèdres SnF_6 .

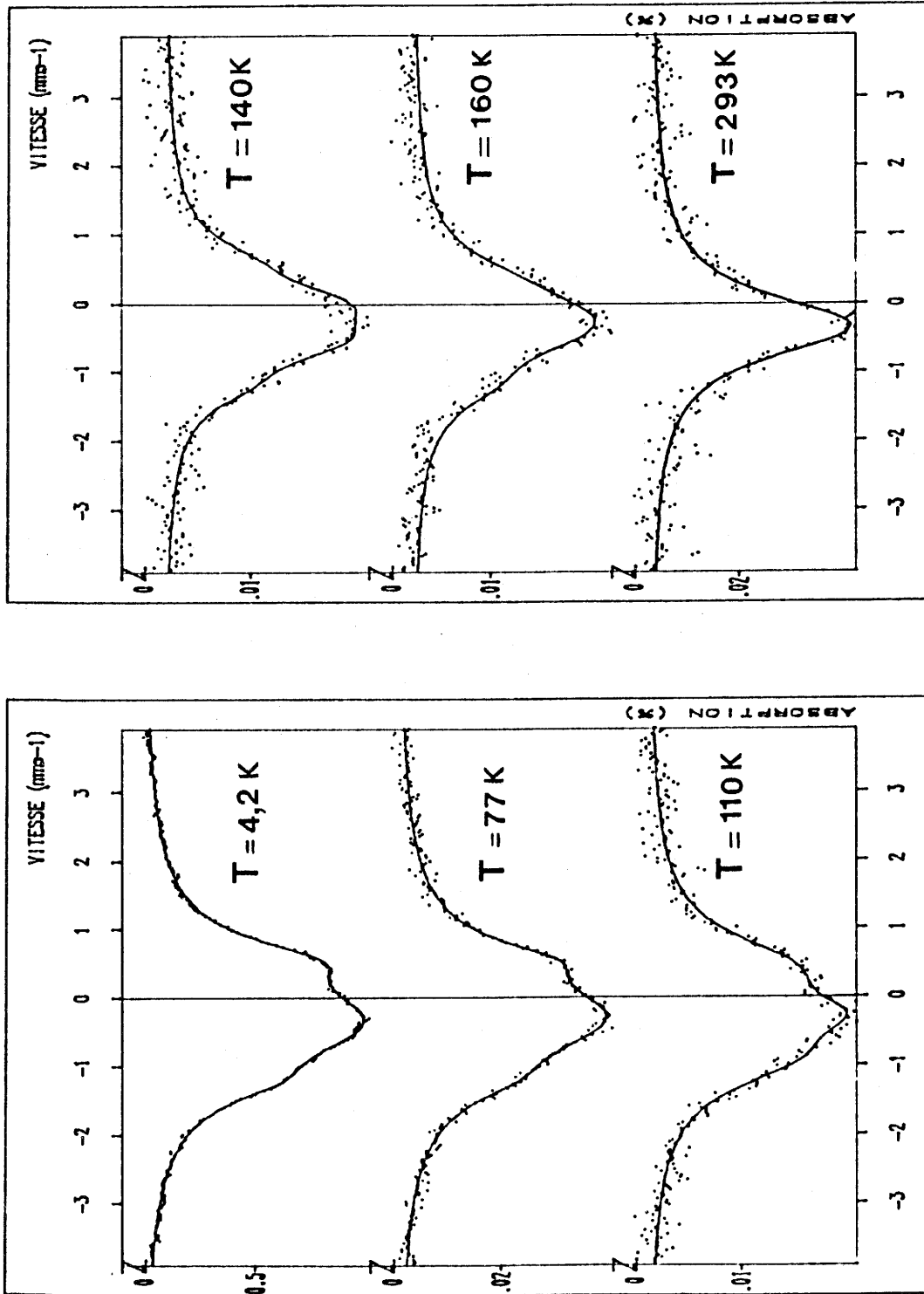


Fig. 32: Evolution des spectres Mössbauer du composé graphite- SnF_4 de 4,2 à 293K.

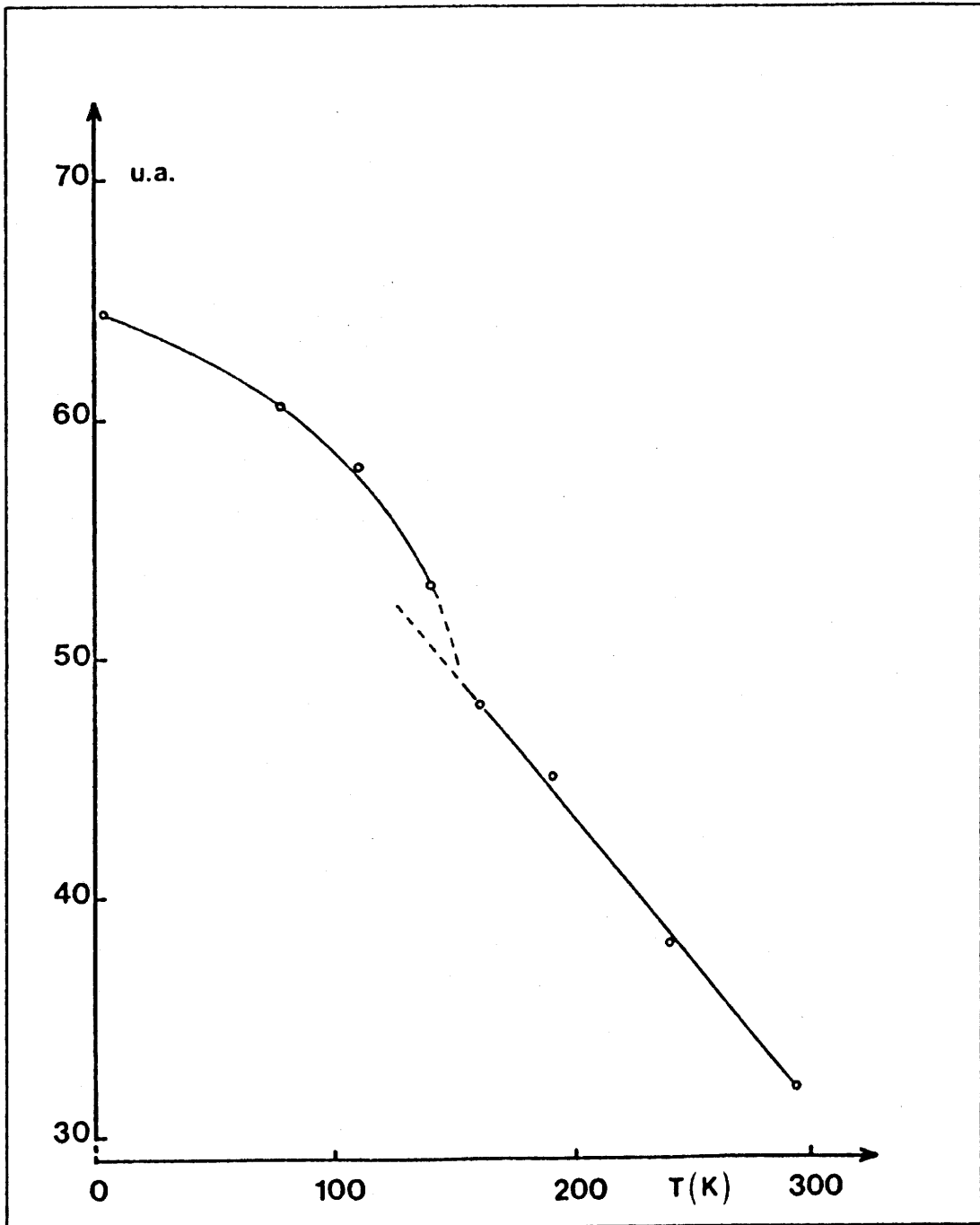


Fig. 33: Evolution thermique de la largeur totale à mi-hauteur de la raie d'absorption Mössbauer.

Au-dessous de cette température, l'élargissement de la raie d'absorption Mössbauer rend compte de la distribution de la taille des îlots.

Dans tout le domaine de température, on peut noter que le singulet observé à température ambiante se retrouve dans tous les spectres Mössbauer, même à 4,2 K et pourrait être attribué à la présence d'entités de très faible taille, voire à des octaèdres SnF_6^{2-} isolés.

V.4- CONCLUSION

La réaction de SnF_4 avec le graphite, en solution dans l'acide fluorhydrique anhydre, conduit à un composé d'intercalation du second stade, de période $I_c = 11,62 \text{ \AA}$. L'épaisseur de l'espèce insérée correspond dans ce cas à la hauteur d'un octaèdre dont les faces sont parallèles aux plans graphitiques.

L'étude des clichés de précession de rayons X a permis de mettre en évidence le caractère incommensurable du sous-réseau du fluorure avec celui du graphite.

La spectroscopie Mössbauer a permis de montrer que l'étain était présent dans le composé d'intercalation au degré d'oxydation +IV. La spectroscopie d'absorption de rayons X a révélé à température ambiante la présence d'octaèdres d'étain IV, légèrement distordus, rappelant les octaèdres SnF_6 au sein du tétrafluorure SnF_4 libre. L'hypothèse d'une distorsion similaire dans le cas de SnF_4 a également été confirmée.

L'évolution thermique des spectres Mössbauer a permis d'émettre l'hypothèse d'agrégats d'octaèdres réagissant différemment en fonction de leur taille.

La poursuite de l'étude structurale du composé d'insertion $\text{C}_{30}\text{SnF}_5$ par diffraction X sur monocristal à basse température (cliché de précession), ainsi que par microscopie électronique ou par diffusion de neutrons aux petits angles, devrait permettre de vérifier la validité de l'hypothèse ci-dessus et le cas échéant de mesurer la taille de ces clusters bidimensionnels.

REFERENCES DU CHAPITRE V

- 5.1 K. KADONO
Ph. D. Thesis - Kyoto (1986)
- 5.2 H. TOUHARA, K. KADONO, H. IMOTO, N. WATANABE, A. TRESSAUD
et J. GRANNEC
Synth. Met. 18, 549 (1987)
- 5.3 R.D. SHANNON
Acta Cryst. A32, 751 (1976)
- 5.4 R. HOPPE et W. DAHNE
Naturwiss. 49, 254 (1962)
- 5.5 C. HEBECKER, H.G. von SCHNERING et R. HOPPE
Naturwiss. 53, 154 (1966)
- 5.6 M.B. BOURNONVILLE, D. BIZOT, J. CHASSAING et M. QUARTON
J. Solid State Chem. 62, 212 (1986)
- 5.7 J. PORTIER, A. TRESSAUD, F. MENIL, J. CLAVERIE, R. de PAPE
et P. HAGENMULLER
J. Solid State Chem. 1, 100 (1969)
- 5.8 J.D. DONALSON et B.J. SENIOR
J. Chem. Soc. A, 1798 (1966)
- 5.9 L. FOURNES, J. GRANNEC, Y. POTIN et P. HAGENMULLER
Solid State Comm. 59, 833 (1986)
- 5.10 P. LAGASSIE
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1985)
- 5.11 T. BIRCHALL, G. DENES et K. RUEBENBAUER
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 12, 2296 (1981)
- 5.12 T. BIRCHALL, G. DENES et K. RUEBENBAUER
Inter. Möss., Jaipur (1982)
- 5.13 Y. POTIN
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1986)

**CHAPITRE VI : ETUDE EXAFS DE QUELQUES COMPOSES D'INSERTION
GRAPHITIQUES DE FLUORURES METALLIQUES**

Les résultats encourageant relatifs à l'intercalation dans le graphite de pentafluorures tels que AsF_5 [6.1;6.2], SbF_5 [6.3], NbF_5 ou TaF_5 [6.4;6.5] nous a incité à tenter l'intercalation dans le graphite de fluorures à degrés d'oxydation élevés.

Nous présentons ici les résultats, issus essentiellement de l'analyse par spectroscopie d'absorption de rayons X, de l'étude de composés d'insertion graphitique de fluorures de chrome et de vanadium.

VI.1- COMPOSE D'INSERTION GRAPHITIQUE DE FLUORURE DE CHROME

VI.1 1- Préparation du composé d'insertion

L'intercalation d'un fluorure de chrome dans le graphite a été réalisée dans l'acide fluorhydrique anhydre, suivant la méthode décrite au paragraphe II.2.2 .

Le fluorure de chrome, mélange de CrF_4 et CrF_5 , est obtenu par action du fluor sous 2,5 bar de pression sur le fluorure CrF_3 à 350°C.

Après réaction, les produits obtenus sont lavés à l'acide chlorhydrique dilué puis à l'alcool afin d'éliminer le fluorure non inséré déposé en surface. Il faut noter que le spectre de diffraction X, effectué par exemple sur un morceau de HOPG préalablement coupé suivant une section parallèle aux plans graphitiques (ab), obtenu après lavage est absolument identique à celui avant lavage. Ceci illustre donc la bonne stabilité du composé obtenu vis-à-vis des solvants utilisés. Le composé, relativement stable à l'air, est un composé d'intercalation de second stade, dont le paramètre I_c est égal à 11,40 Å. La distance entre deux couches de carbone encadrant une couche de l'espèce insérée est de 8,05 Å, ce qui correspond à une épaisseur de l'espèce insérée d_i de 4,70Å. Cette valeur laisse supposer que, dans ce cas également, des octaèdres CrF_6

existent entre les plans graphitiques. La distance entre deux faces parallèles de tels octaèdres est en effet de 4,90Å et 4,83Å, respectivement dans le cas de chrome III et IV.

Une analyse élémentaire du composé d'intercalation du fluorure de chrome a montré que la composition de ce composé était la suivante: $C_{17}CrF_{4,7}$. Une telle formule n'apparaît à priori pas surprenante puisque le produit de départ de la réaction est un mélange de fluorures de chrome IV et V.

VI.1.2- Etude par spectroscopie d'absorption de rayons X

VI.1.2a- Les seuils d'absorption

La partie du spectre d'absorption exploitée en EXAFS, dans l'approximation de l'onde plane, commence environ 50 eV après la montée du seuil (cf. annexe). A plus faible énergie, Bianconi a proposé de nommer les structures fines observées dans ce domaine XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure). Ces structures sont souvent, et commodément, classées en trois parties: pré-seuil (avant la rampe d'absorption), seuil (rampe et sommet du seuil) et post-seuil. Elles ont été observées et discutées depuis de nombreuses années [6.6 à 6.9], mais l'attribution définitive des bandes d'absorption correspondantes est loin d'être acquise [6.10;6.11].

A faible énergie, le pré-seuil et le seuil peuvent être considérés comme des structures dues à des transitions du photoélectron vers des états liés, l'électron ne quittant pas l'atome absorbant. Dans cette région, une approche à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires permet en général de décrire les phénomènes observés. Au delà de l'énergie d'ionisation (région post-seuil), le photoélectron éjecté possède une énergie cinétique faible et de ce fait un libre parcours moyen relativement important. La description des états fondamentaux et excités est réalisée en termes de diffusion multiple.

D'une manière générale, la position et la forme des différents pics existant dans ce domaine sont fonction de divers paramètres physiques plus ou moins corrélés entre eux, tels que:

- occupation des orbitales,
- symétrie du site,

- charge formelle et effective de l'atome absorbeur,
- distances métal-ligand dans la première sphère de coordination,
- état de spin du cation,
- nature et position des couches de voisins plus éloignés.

Nous avons essayé ici de relier la forme du seuil d'absorption dans la région du pré-seuil au degré d'oxydation du cation. Pour cela, nous avons enregistré le spectre d'absorption de quelques fluorures de chrome de degrés d'oxydation différents.

Les divers paramètres influençant cette région du XANES étant relativement corrélés entre eux, il faut donc choisir des composés dans lesquels un seul de ces paramètres sera variable, à savoir ici le degré d'oxydation du chrome. Nous avons ainsi étudié deux fluorures CrF_3 et Na_2CrF_6 , respectivement composés du Cr^{III} et du Cr^{IV} , dans lesquels le chrome est situé dans un site octaédrique régulier.

La figure 34 représente les spectres d'absorption de CrF_3 , Na_2CrF_6 et du composé $\text{C}_{17}\text{CrF}_{4,7}$, enregistrés au seuil K du chrome entre 5970 et 6070 eV avec une résolution en énergie de 0,2 eV. Le spectre de CrF_3 est caractérisé par l'absence de pré-seuil, indiquant que le chrome III se trouve en site octaédrique régulier. En effet, les règles de sélection introduites dans la théorie des orbitales moléculaires entraînent l'interdiction des transitions dipolaires électriques entre l'état fondamental (A_{1g}) et les états excités (E_g, T_{2g}), dans le cas des niveaux 3d de symétrie O_h .

Le spectre de Na_2CrF_6 et celui du composé d'insertion présentent un pré-pic, positionné dans les deux cas à la même énergie: 5994,4 eV. On peut noter également que l'allure générale de ces deux spectres est pratiquement la même. Il semblerait donc que le composé d'intercalation comporte du chrome au degré +IV. L'intensité relative du pré-pic dans $\text{C}_{17}\text{CrF}_{4,7}$ étant plus faible que dans Na_2CrF_6 , on peut supposer qu'il existe du Cr^{III} et du Cr^{IV} dans le composé. Il serait cependant hasardeux de déterminer le pourcentage de chaque

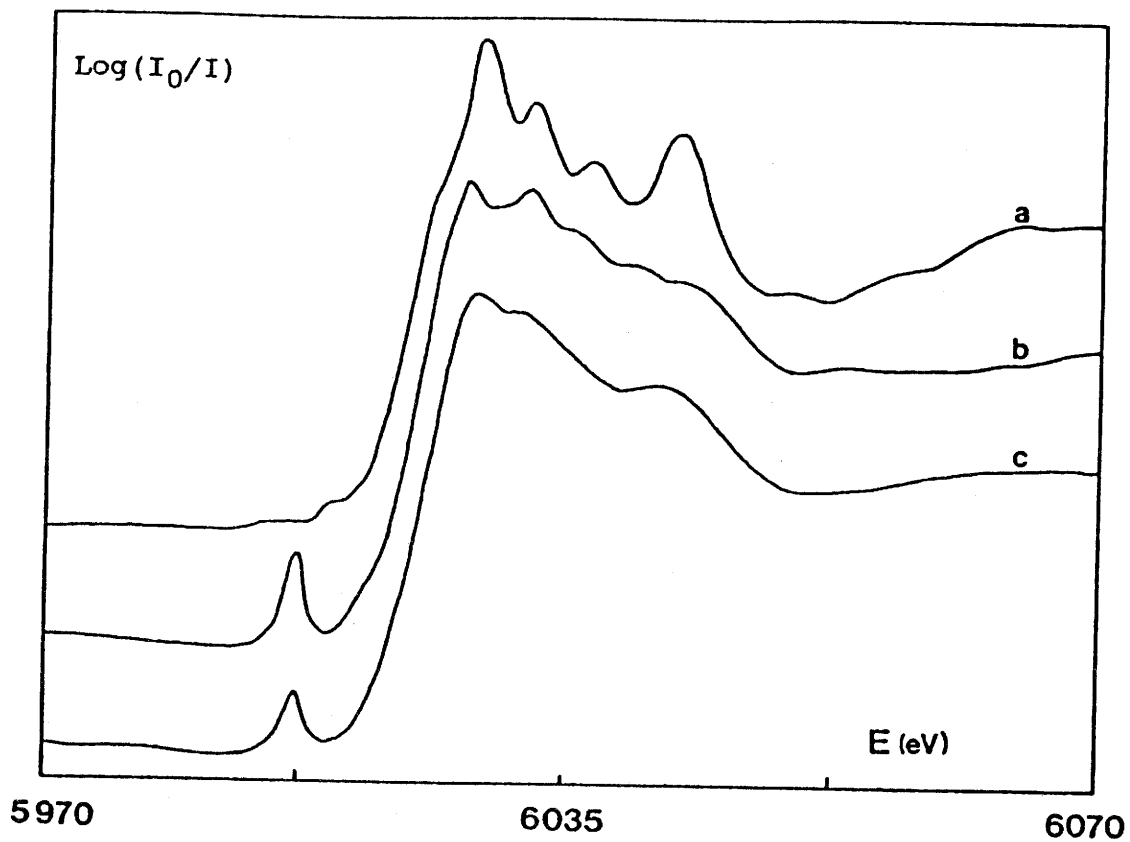


Fig. 34: Spectres d'absorption X au seuil K du chrome de quelques composés fluorés de degrés d'oxydation différents:

- a- CrF_3
- b- Na_2CrF_6
- c- $\text{C}_{17}\text{CrF}_{4,7}$

degré d'oxydation en se basant sur le rapport des intensités des pré-pics.

Il est cependant regrettable qu'un spectre d'absorption d'un fluorure de chrome V n'ait pas pu être réalisé, ceci en raison essentiellement de la faible stabilité de ce genre de composé. La présence de chrome III et IV dans le composé d'intercalation s'avère néanmoins très probable compte tenu des conditions expérimentales, le graphite ayant un comportement très réducteur vis-à-vis des fluorures à degré d'oxydation élevés.

VI.1.2.b- Etude EXAFS

L'analyse EXAFS du composé d'intercalation du fluorure de chrome a été effectuée par rapport au composé de référence CrF_3 .

Le trifluorure de chrome CrF_3 possède une structure de type VF_3 . Celle-ci dérive de celle de ReO_3 (Fig.35) par une distorsion rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}c$), avec les paramètres de maille suivants [6.12]:

$$a = 5,264 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 56,61^\circ$$

et les positions atomiques:

$$\text{Cr en (2b)} : (0 \ 0 \ 0)$$

$$\text{F en (6e)} : (x \ \frac{1}{2}-x \ \frac{1}{4}) \text{ avec } x = -0,137$$

Les cations occupent les sites (2b), aux sommets et au centre du rhomboèdre, mais les octaèdres CrF_6 subissent une légère rotation autour de l'axe ternaire. L'arrangement anionique peut être décrit comme un empilement compact, perpendiculaire à la direction [1 1 1]. La structure rhomboédrique de CrF_3 est alors caractérisée par un réseau d'octaèdres CrF_6 réguliers liés par leurs sommets dans les trois directions de l'espace.

La simulation des oscillations EXAFS correspondant à la première sphère de coordination du chrome dans $\text{C}_{17}\text{CrF}_{4,7}$, effectuée à partir des résultats de l'affinement des paramètres

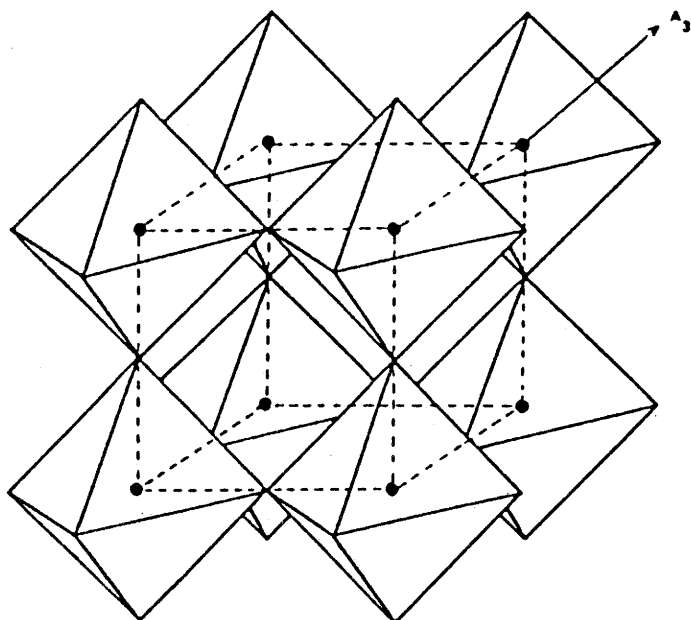


Fig. 35: Agencement des octaèdres dans la structure de type ReO_3 .

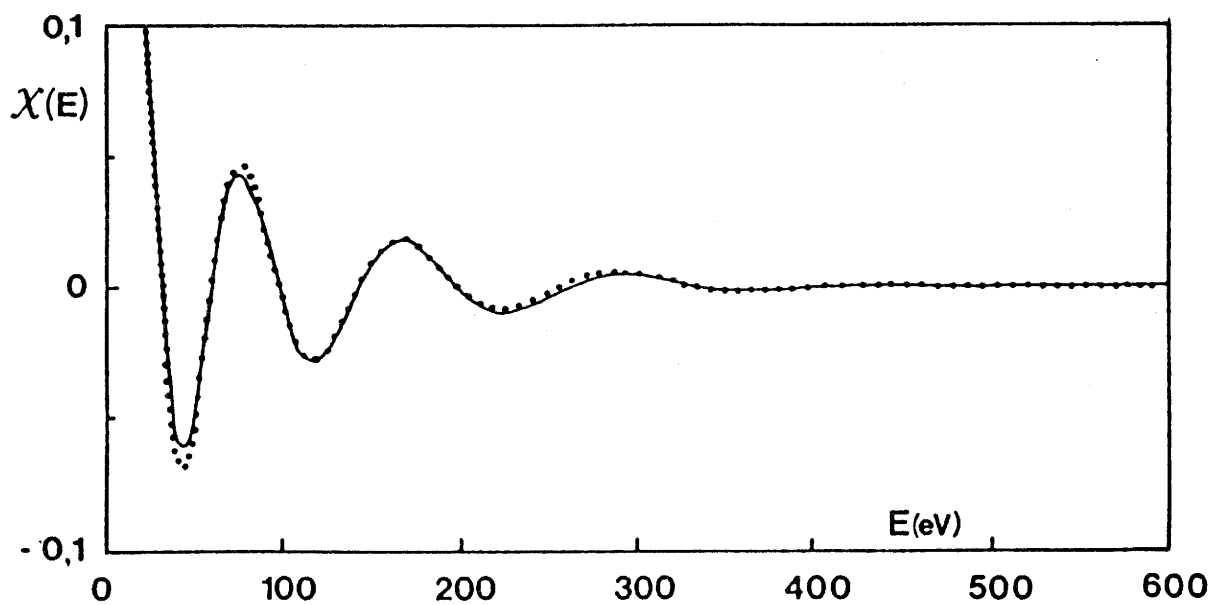


Fig. 36: Oscillations EXAFS relatives à la première sphère de coordination du chrome dans le composé d'intercalation $\text{C}_{17}\text{CrF}_{4,7}$.
 — courbe expérimentale
 courbe simulée

structuraux N_1 et R_1 (tableau XII) est représentée à la figure 36.

Tableau XII: Paramètres structuraux affinés du composé d'intercalation avec le fluorure de chrome, comparés avec les données cristallographiques du composé de référence CrF_3 .

	$\text{C}_{17}\text{CrF}_{4,7}$		CrF_3
N_1	1,5	2,5	6
R_1 (Å)	1,84	1,95	1,9
$\Delta\sigma$	0,001	0,02	0
ΔE		-1,8	-
R		$0,4 \cdot 10^{-4}$	-

L'analyse de ce tableau suggère, en première approximation, que la coordinence du chrome dans le composé d'intercalation est de 4, les distances Cr-F dans le polyèdre distordu se répartissant autour de deux valeurs: 1,84 et 1,95Å.

Le tableau XIII regroupe les valeurs des distances Cr-F dans un site régulier tétraédrique et octaédrique, déterminées à partir des valeurs des rayons ioniques de Shannon [6.13]. A partir de ces valeurs, nous observons que les distances correspondent davantage à celles rencontrées dans des octaèdres de Cr^{IV} et Cr^{III} respectivement.

Tableau XIII: Distances Cr-F, en fonction du degré d'oxydation du chrome, en site tétraédrique et octaédrique.

	$\text{Cr}^{\text{IV}}\text{-F}$	$\text{Cr}^{\text{III}}\text{-F}$
site O_h	1,88 Å	1,945 Å
site T_d	1,74 Å	-

Dans ce cas, N_1 ne représenterait pas un nombre de voisins mais plus exactement une proportion de sites. Il existerait

alors environ 40% d'octaèdres de Cr^{IV} et 60% d'octaèdres de Cr^{III} .

Il serait intéressant à ce stade d'effectuer une analyse EXAFS beaucoup plus fine, à deux couches, faisant ainsi intervenir des fichiers amplitudes et déphasages extraits respectivement d'un fluorure de chrome tétravalent (par exemple Na_2CrF_6) et de chrome trivalent (par exemple CrF_3). Nous n'avons cependant pas pu réaliser une telle étude, d'une part pour des raisons de disponibilité du faisceau synchrotron et d'autre part en raison de la très grande hygroscopicité du fluorure de chrome Na_2CrF_6 .

VI.2 COMPOSE D'INTERCALATION DU FLUORURE DE VANADIUM

Nous présentons ici les résultats préliminaires, voire fragmentaires parfois, relatifs à l'analyse EXAFS du composé d'intercalation graphitique du fluorure de vanadium. Des expériences complémentaires seront nécessaires pour confirmer les différentes hypothèses émises.

VI.2 1- Synthèse du composé d'insertion

Le choix du pentafluorure de vanadium a été guidé par le fait que ce composé présente une pression de vapeur saturante importante à température ambiante ($\theta_{\text{fusion}} = 19^\circ\text{C}$) et possède une température d'ébullition très basse ($\theta_{\text{éb.}} = 49^\circ\text{C}$) [6.14;6.15].

L'intercalation du pentafluorure de vanadium VF_5 dans le graphite a été réalisée en phase vapeur, en utilisant le montage décrit au chapitre II.2.1 (Fig. 3). Le pentafluorure VF_5 est préparé dans un réacteur à parois épaisses à partir du trifluorure de vanadium dans des conditions de température et de pression appropriées ($\theta = 300^\circ\text{C}$; $4 < P_{\text{F}_2} < 5$ bar) [6.14; 6.15;6.16]. Le pentafluorure est ensuite condensé au fond d'un second réacteur refroidi par de l'azote liquide et contenant le graphite, maintenu dans la partie supérieure du tube. L'expérience a montré qu'un tel dispositif, permettant d'éviter la condensation du pentafluorure sur le graphite dans le fond du tube, était favorable à la réaction d'insertion. Le réacteur

est ensuite séparé de la rampe à fluor et placé dans une étuve thermostatée à 80°C. Les différentes expériences ont été effectuées soit sous atmosphère de fluor, soit en l'absence de fluor.

Après réaction, dont la durée atteint 4 à 5 jours, le tube est refroidi à environ 0°C et l'excès de fluorure est éliminé par pompage. Le réacteur est alors rempli d'argon, puis ouvert en boîte à gants où les produits sont récupérés. Les paillettes de graphite présentent alors une coloration bleue, caractéristique d'un composé d'intercalation de type accepteur.

La prise de masse du graphite, de 100% au maximum, permet d'avoir une idée de la composition du produit obtenu. Si l'on considère que l'espèce intercalée est le pentafluorure, la composition du CIG est alors $C_{12}VF_5$.

L'analyse radiocristallographique du composé ainsi obtenu permet de déceler l'existence d'un composé d'intercalation du second stade, dont le paramètre I_c est égal à 11,48 Å. Dans ce cas également, l'épaisseur de la couche insérée d_i ($d_i = 11,48 - 2 \times 3,35 = 4,78$ Å) est en bon accord avec la hauteur d'un octaèdre VF_6 ayant deux plans parallèles aux plans graphitiques (hauteur calculée: 4,92Å et 4,88Å, respectivement pour un octaèdre régulier de vanadium IV et V). Notons également qu'aucune évolution du spectre de diffraction X n'a été observée après un mois de stockage en boîte sèche, ce qui tend à montrer la bonne stabilité de ce composé.

VI.2.2- Etude des seuils d'absorption

Nous avons essayé ici également de corréler la forme du seuil d'absorption dans la région du pré-seuil (présence ou absence de pré-pic) avec le degré d'oxydation du vanadium dans quelques fluorures. Les composés étudiés sont les suivants:

degré d'oxydation +III : VF_3 , K_2VF_5 , $(NH_4)_3VF_6$

degré d'oxydation +IV : K_2VF_6

Il convient de signaler que le vanadium se trouve en coordinence 6 dans tous ces fluorures.

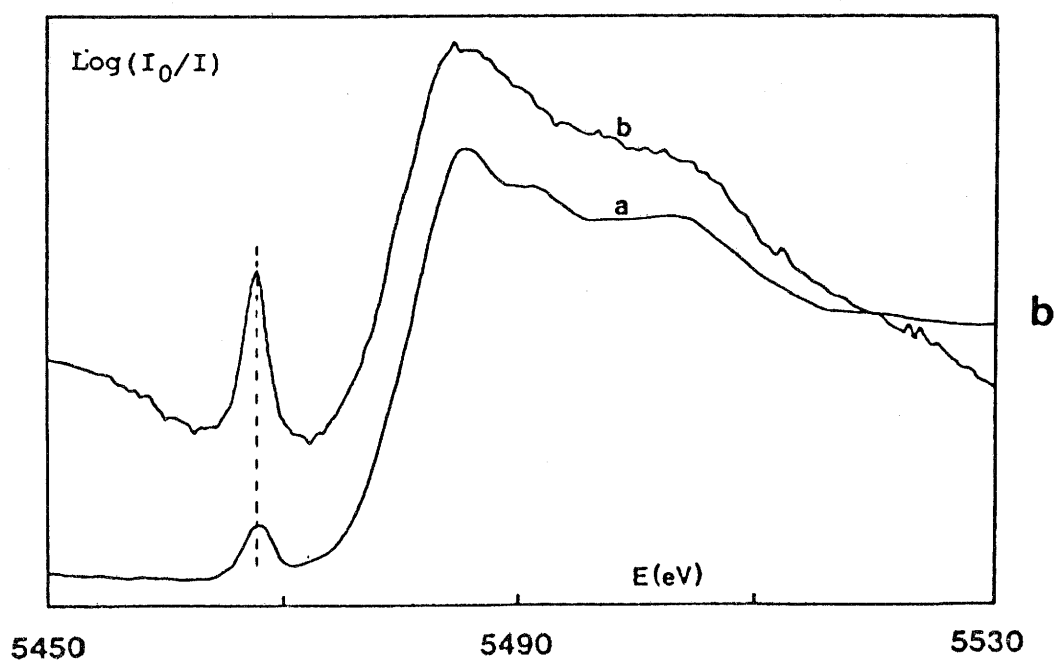
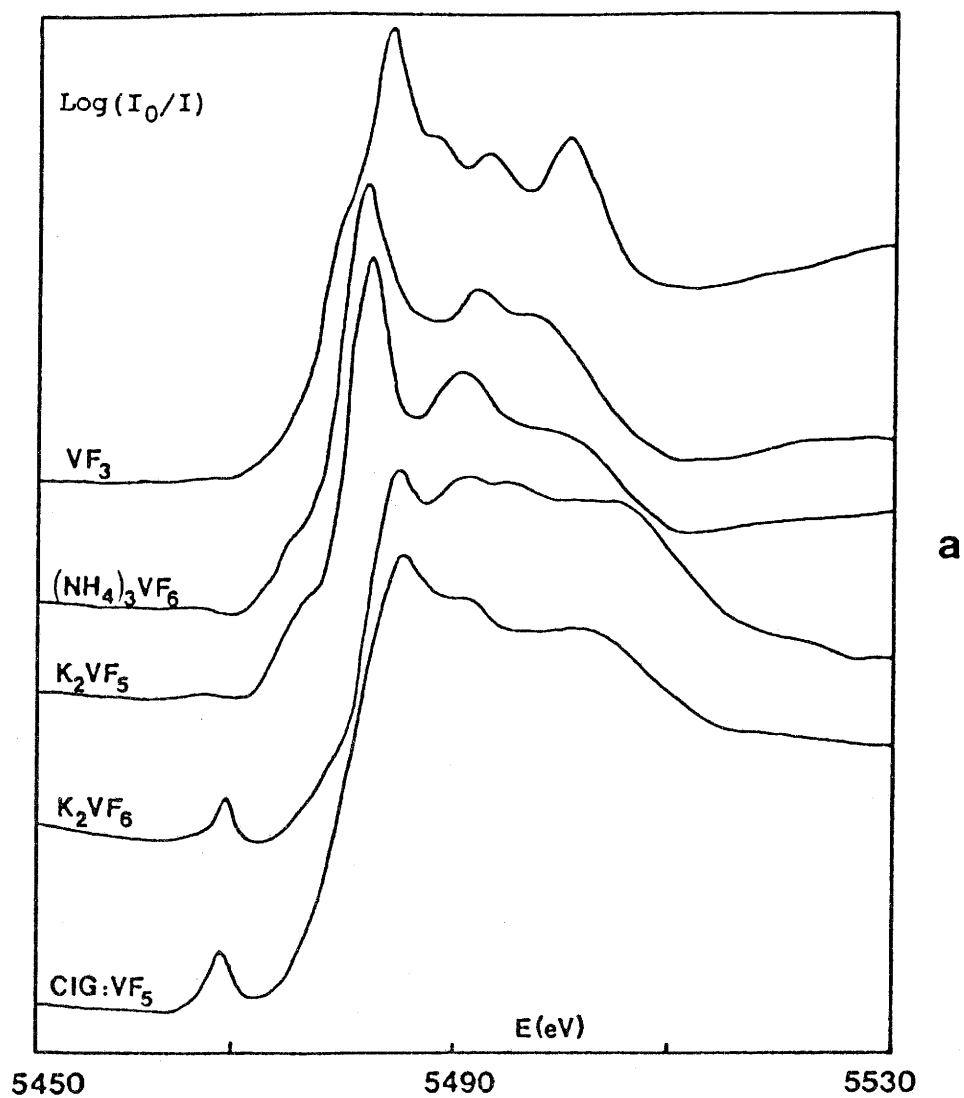


Fig. 37a: Spectres d'absorption X au seuil K du vanadium de quelques fluorures.

37b: Spectres d'absorption au seuil K du vanadium des composés d'intercalation graphique de VF_5 , préparés en présence de fluor, à Bordeaux (a) et à Kyoto (b).

La figure 37a représente les seuils d'absorption de ces différents composés, enregistrés au seuil K du vanadium entre 5450 et 5530 eV, avec une résolution en énergie de 0,2 eV.

Nous pouvons remarquer que les trois fluorures où le vanadium se trouve au degré d'oxydation +III ne présentent pas de pré-pic dans la région avant le seuil d'absorption. Le spectre du composé de vanadium IV, K_2VF_6 , présente en revanche un pré-pic à 5469 eV, de même que le spectre du composé d'insertion $C_{12}VF_5$.

Signalons tout de même que, quelle que soit la méthode de préparation (présence ou non d'une atmosphère de fluor dans le réacteur), un pré-pic, positionné à la même énergie que celle du composé K_2VF_6 , est observé dans le spectre d'absorption. La présence d'un tel pré-pic dans K_2VF_6 pourrait cependant suggérer que celui-ci est caractéristique du vanadium IV. Toutefois, les spectres d'absorption réalisés au seuil K du vanadium sur différents composés d'intercalation préparés en présence de fluor, à Bordeaux ainsi qu'à l'Université de Kyoto par le Pr. Nakajima [6.17], font apparaître un pré-pic similaire à la même énergie dans tous les cas (Fig. 37b). Il semble de ce fait qu'il ne soit pas réellement possible de trancher entre un composé de vanadium IV et V, les composés d'intercalation préparés sous fluor possédant très probablement le degré d'oxydation V. Il faut cependant regretter qu'il n'ait pas été possible d'effectuer le spectre d'un composé fluoré du vanadium pentavalent (KVF_6 ou VF_5 par exemple), du fait de son extrême hygroscopicité, mais aussi de l'état liquide de VF_5 à température ambiante, ce qui rend très difficile sa manipulation.

VI.2.3- Etude par EXAFS du composé $C_{12}VF_5$

L'étude de la forme des seuils d'absorption nous ayant montré que le composé d'intercalation contenait du vanadium à un degré d'oxydation élevé (IV ou V), nous avons alors choisi K_2VF_6 comme produit de référence pour l'analyse EXAFS au seuil K du vanadium ($E_K = 5465$ eV).

K_2VF_6 cristallise à basse température avec une structure de type K_2GeF_6 (système rhomboédrique, groupe d'espace $P3m1$

[6.18]). Les paramètres de la maille hexagonale sont les suivants :

$$a = 5,67 \text{ \AA}$$

$$c = 4,65 \text{ \AA}$$

Les positions atomiques exactes n'ayant pas été déterminées, nous avons utilisé les valeurs de u , x et z obtenues par Siegel [6.19] sur le composé isotype K_2TiF_6 :

$$V \text{ en (1a) : } (0 \ 0 \ 0)$$

$$K \text{ en (2d) : } \pm(1/3 \ 2/3 \ u) \quad \text{avec } u = 0,7$$

$$F \text{ en (6i) : } \pm(x \ -x \ z)$$

$$\pm(x \ 2x \ z) \quad \text{avec } x = 0,156$$

$$\pm(-2x \ -x \ z) \quad z = 0,244$$

La projection de la structure de K_2VF_6 sur le plan (001) est représentée à la figure 38. Elle est constituée, entre autres, d'octaèdres VF_6 réguliers ($d_{V-F} = 1,906 \text{ \AA}$), situés à chaque sommet de la maille et isolés les uns des autres.

La fonction de distribution radiale des deux composés étudiés est représentée à la figure 39. Le pic relatif à la première couche de voisins du vanadium dans le composé d'intercalation $C_{12}VF_5$ est très faible, par rapport à celui de K_2VF_6 , lequel correspond à la rétrodiffusion des 6 atomes de fluor autour du vanadium. Dans un tel cas, le pic du CIG correspondrait alors à la rétrodiffusion d'environ 1,8 atome de fluor!

Le problème est donc ici de déterminer les raisons pour lesquelles le nombre de voisins du vanadium est si faible, ce qui n'est physiquement pas concevable pour du vanadium IV ou V. Nous avons alors pensé que la diminution de l'intensité du signal pouvait être due à une absorption importante de la matrice carbonée dans le composé d'intercalation, ou alors que le composé de référence K_2VF_6 n'était pas adapté à l'étude du composé d'intercalation, c'est-à-dire que les atomes rétrodiffuseurs n'étaient pas uniquement des atomes de fluor.

Afin de vérifier cette hypothèse, une analyse EXAFS a été effectuée sur un mélange mécanique de fluorure de vanadium K_2VF_6 et de carbone dans des proportions se rapprochant de celles du composé d'insertion. Le traitement de ces dernières données, effectué dans les mêmes conditions que pour le

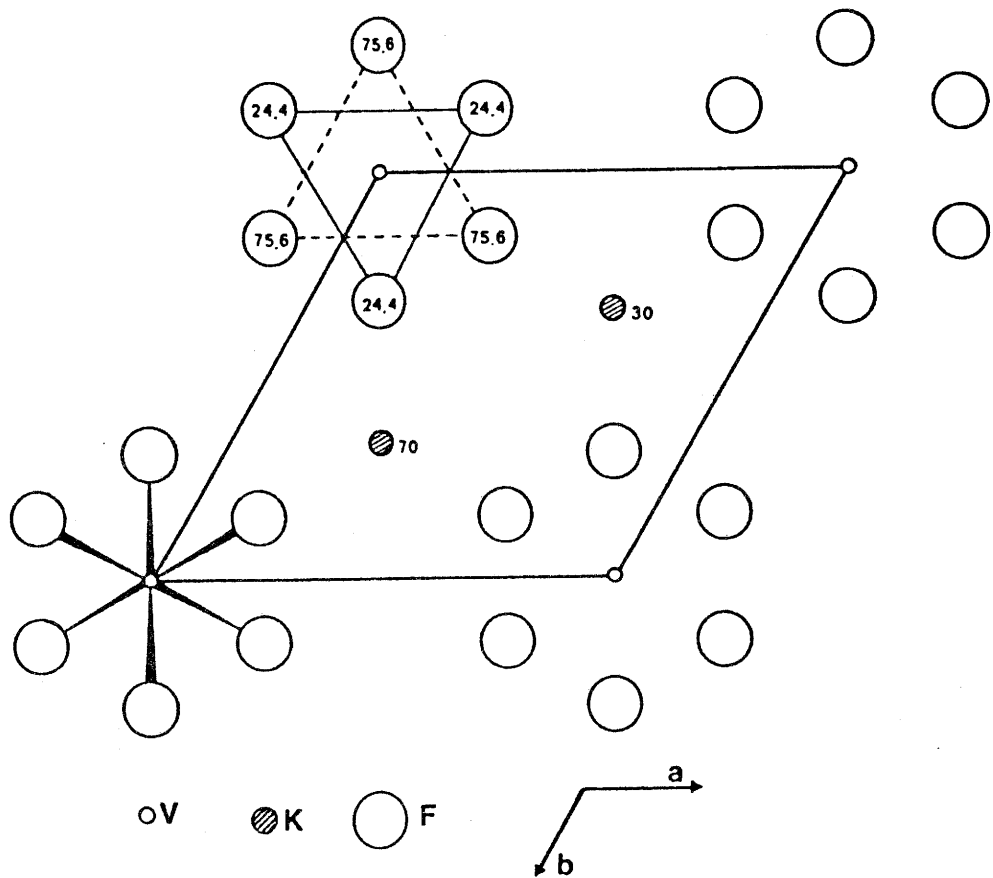


Fig. 38: Projection de la maille rhomboédrique de K_2VF_6 sur le plan (001) .

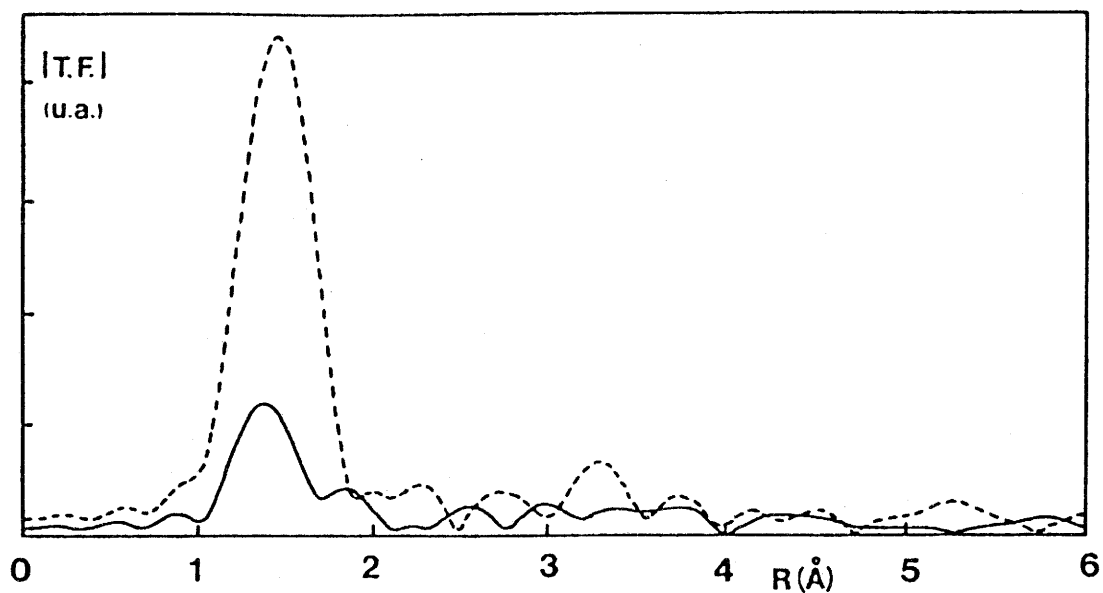


Fig. 39: Fonctions de distribution radiale autour du vanadium dans les composés de référence K_2VF_6 et le composé d'intercalation $C_{12}VF_5$.

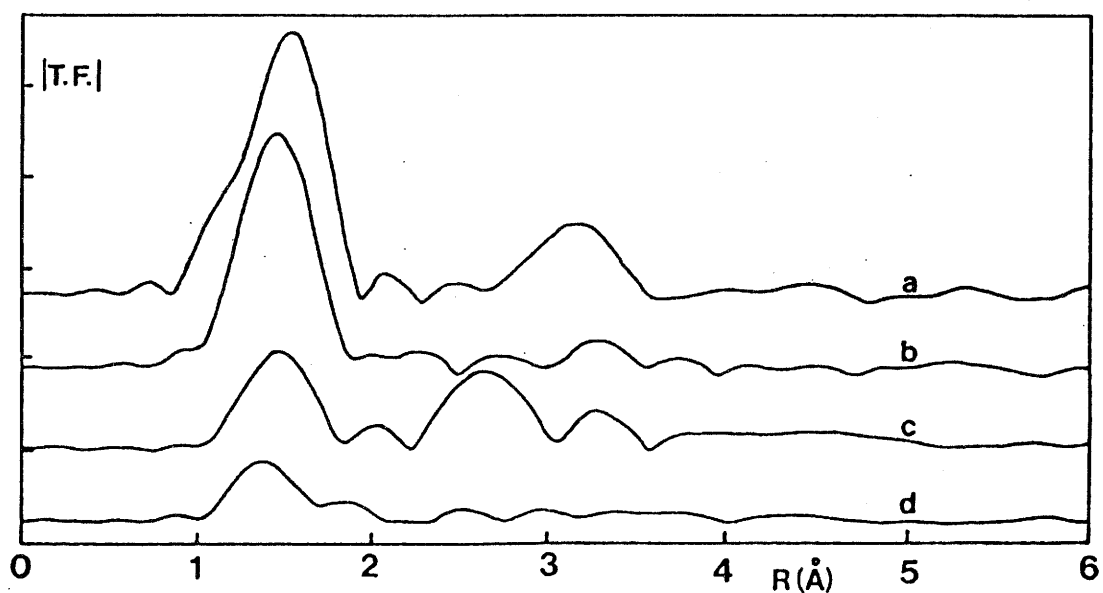


Fig. 40: Fonctions de distribution radiale autour du vanadium dans les différents composés étudiés:

- a- VF_3
- b- K_2VF_6
- c- V_2O_5
- d- $C_{12}VF_5$

fluorure de vanadium seul, n'a cependant révélé aucune variation dans l'intensité du premier pic dans la fonction de distribution radiale. La matrice graphitique n'a de ce fait aucune influence sur l'absorption du vanadium dans le composé d'intercalation.

D'autre part nous avons mené en parallèle, dans les mêmes conditions d'analyse, une étude sur les fluorures K_2VF_6 et VF_3 ainsi que sur l'oxyde V_2O_5 . Les fonctions de distribution radiale de ces composés sont représentées à la figure 40. Cette figure semble alors montrer que les atomes rétrodiffuseurs autour du vanadium dans le composé d'intercalation ne sont pas uniquement des atomes de fluor (comme c'est le cas pour K_2VF_6 et VF_3), mais très probablement également des atomes d'oxygène. Si une telle hypothèse émane des fonctions de distribution, il s'avère très difficile d'en effectuer la simulation. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, K_2VF_6 peut facilement être pris comme référence pour les atomes de fluor rétrodiffuseurs, le vanadium se trouvant dans un site octaédrique régulier ($d_{V-F}=1,906$ Å). Le problème est alors de créer des fichiers correspondant à la rétrodiffusion d'atomes d'oxygène. Le choix du composé de référence doit s'orienter vers des composés du vanadium présentant un seul type de distances V-O, lesquelles doivent être très proches de celles existant dans le composé d'intercalation. En raison de sa structure, l'oxyde de vanadium étudié V_2O_5 ne s'avère pas être un bon composé de référence : dans V_2O_5 , le vanadium se trouve en coordinence 5 avec des distances V-O s'étalant de 1,54 à 2,03 Å [6.20].

Une autre solution envisageable est la création de fichiers de rétrodiffusion de l'oxygène au voisinage d'un atome de vanadium, à partir des données établies par Teo et Lee [6.21]. Il est cependant délicat d'utiliser de tels fichiers théoriques qui sont déterminés pour un atome libre, sans tenir compte de la symétrie du site et de la structure. Il s'avère alors nécessaire de les vérifier sur des composés connus et, si besoin est, de les modifier de manière à simuler correctement la rétrodiffusion des atomes d'oxygène autour du vanadium.

Une étude détaillée de la première sphère de coordination du vanadium dans le composé d'intercalation nécessite donc de disposer d'un choix assez important de composés de référence,

essentiellement des oxydes et oxyfluorures, de manière à simuler correctement les distances V-F et V-O présentes dans le composé étudié.

L'étude EXAFS a permis de montrer que le composé graphite-VF₅ a été partiellement hydrolysé. La présence d'oxygène, confirmée par une analyse par microsonde de Castaing, est cependant assez surprenante, étant données les conditions de synthèse de ce composé. L'origine de cet oxygène peut alors être une hydrolyse partielle survenue lors de la préparation des échantillons pour l'analyse, ou tout simplement une relative instabilité du composé, même si celle-ci n'est pas décelable par diffraction X.

Une telle présence d'oxygène a d'ailleurs été mise en évidence par EXAFS, puis confirmée par microsonde de Castaing, dans un composé d'intercalation du tétrafluorure de titane, préparé en phase vapeur dans des conditions semblables à celles du composé graphite-VF₅ [6.22].

Un comportement identique a également été observé dans le cas d'un composé d'intercalation de VF₅, préparé à Kyoto à partir de vanadium métallique et de graphite sous une pression élevée de fluor à 300°C.

Il semble donc d'après ces différents résultats que les fluorures métalliques de degrés d'oxydation élevés intercalés dans le graphite en phase gazeuse soient relativement instables dans le temps et aient tendance à s'hydrolyser légèrement, contrairement à ceux préparés en solution dans l'acide fluorhydrique (SnF₄; CrF₄-CrF₅ par exemple).

REFERENCES DU CHAPITRE VI

- 6.1 E.R. FALARDEAU, L.R. HANLON, T.E. THOMPSON
Inorg. Chem. 17(2), 301 (1978)
- 6.2 T.E. THOMPSON, E.M. McCARRON et N. BARTLETT
Synth. Met. 3, 255 (1981)
- 6.3 T.C. WU, F.L. VOGEL
Carbon 20, 225 (1982)
- 6.4 A. HAMWI, P. TOUZAIN et L. BONNETAIN
Revue de Chimie Minérale 19, 651 (1982)
- 6.5 J. MELIN et A. HEROLD
C.R. Acad. Sc. Paris 280, 641 (1975)
Carbon 76, 150 (1976)
- 6.6 H.P. HANSON et J.R. KNIGHT
Phys. Rev. 102, 632 (1956)
- 6.7 W. SEKA et H.P. HANSON
J. Chem. Phys. 50, 345 (1969)
- 6.8 G.L. GLEN et C.G. DODD
J. Appl. Phys. 39, 5372 (1968)
- 6.9 S. DONIACH et M. BERDING
EXAFS and Near Edge Structure III, Springer Verlag
(1984) p 33
- 6.10 EXAFS and Near Edge Structure IV
J. de Phys. C8 (1986), p 3 à 106
- 6.11 C. CARTIER
Thèse de l'Université de Paris Sud (1988)
- 6.12 K. KNOX
Acta Cryst. A32, 507 (1960)
- 6.13 R.D. SHANNON
Acta Cryst. A32, 751 (1976)
- 6.14 L.E. TREVORROW, J. FISCHER et R.K. STEUNENBERG
J. Am. Chem. Soc. 79, 5167 (1957)
- 6.15 H.C. CLARK et H.J. EMELEUS
J. Chem. Soc. 2119 (1957)
- 6.16 A. JESI, B. ZEMVA et J. SLIVNIK
J. Fluor. Chem. 19, 221 (1982)

- 6.17 T. NAKAJIMA
12th International Symposium on Fluorine Chemistry.
Santa Cruz (U.S.A.) (1988)
- 6.18 W. LIEBE, E. WEISE et W. KLEMM
Z. anorg. allgem. Chem. 311, 281 (1961)
- 6.19 S. SIEGEL
Acta Cryst. 5, 683 (1952)
- 6.20 H.G. BACHMANN, F.R. AHMED et W.H. BARNES
Z. Krist. 115, 110 (1961)
- 6.21 B.K. TEO et P.A. LEE
J. Am. Chem. Soc. 101, 2815 (1979)
- 6.22 B. HUN
Thèse de 3ème cycle - Bordeaux (1986)

CONCLUSION

L'étude structurale de l'arrangement d'espèces insérées dans le graphite a été effectuée par spectroscopie d'absorption de rayons X; Les halogénures intercalés étudiés se répartissent en deux catégories: les chlorures et les fluorures.

Ces deux familles de composés présentent des caractéristiques cristallographiques totalement différentes. Les dichlorures MCl_2 ($M=Ni, Co$) étudiés possèdent une structure lamellaire formée d'octaèdres liés entre eux par des arêtes. Cette structure en feuillets se prête donc à l'intercalation dans le graphite, les plans graphitiques s'écartant de manière à laisser s'y glisser des plans d'octaèdres MCl_6 . En revanche, les fluorures métalliques possèdent souvent des structures à caractère tridimensionnel plus marqué ou, comme dans le cas du tétrafluorure d'étain SnF_4 , une structure en couches d'octaèdres liés entre eux par quatre de leurs sommets.

D'une manière générale, la diffraction X a permis de montrer que l'épaisseur de l'espèce insérée entre les plans graphitiques était en bon accord avec la hauteur d'un octaèdre MX_6 mesurée entre deux faces parallèles. Ceci tendrait donc à prouver que l'intercalation dans le graphite est plus facile à réaliser pour les dichlorures métalliques lamellaires que pour les fluorures, puisque un tel arrangement des octaèdres existe déjà dans ces composés chlorés. En revanche, en ce qui concerne les fluorures, l'intercalation dans le graphite doit s'accompagner d'une rupture de liaisons et d'un réarrangement des octaèdres MF_6 entre les feuillets graphitiques.

L'intérêt présenté par la spectroscopie d'absorption de rayons X (XANES + EXAFS) réside dans le fait que cette technique, parfaitement bien adaptée à l'étude de composés non cristallisés, permet d'obtenir des informations structurales locales autour d'un atome donné.

L'analyse EXAFS réalisée sur les dichlorures MCl_2 ($M=Ni, Co$) a permis de confirmer la coordinence 6 du cation dans le chlorure intercalé. La présence d'une distorsion des

octaèdres MCl_6 a été mise en évidence à partir d'une simulation à deux types de distance métal-chlore des oscillations EXAFS relatives à la première sphère de coordination du cation. Une telle distorsion peut être corrélée à l'incommensurabilité des réseaux du chlorure inséré et du graphite et à la tendance des atomes de chlore à occuper des positions stables au centre d'un hexagone de carbone.

La fonction de distribution radiale autour du métal (Ni,Co) révèle l'existence de seconds voisins. Cependant la distorsion des octaèdres MCl_6 se répercute également sur la seconde sphère de coordination, qui ne correspond plus uniquement à des atomes métalliques comme c'est le cas dans le chlorure libre, mais à un mélange d'atomes métalliques et d'atomes de chlore. Il n'est alors plus possible de différencier les contributions des différents atomes et l'analyse EXAFS atteint dans ce cas une de ses limites.

L'étude de l'intercalation du tétrafluorure d'étain SnF_4 dans le graphite a été réalisée en collaboration avec H. Imoto et H. Touhara de l'Université de Kyoto. La réaction, effectuée dans l'acide fluorhydrique anhydre, conduit à un composé d'intercalation de second stade de période $I_C=11,62$ Å et de formule générale $C_{30}SnF_5$.

Le caractère incommensurable du sous-réseau du fluorure avec celui du graphite a été mis en évidence à partir de clichés de précession de rayons X.

La spectroscopie Mössbauer a permis de montrer que le degré d'oxydation IV de l'étain était conservé.

Une analyse EXAFS a révélé l'existence d'octaèdres SnF_6 associés et présentant, au sein du réseau graphitique, une distorsion semblable à celle présente dans SnF_4 . La contraction axiale du tétrafluorure d'étain SnF_4 a d'autre part été confirmée par cette technique.

Une étude Mössbauer en fonction de la température a permis d'envisager la présence d'ilôts d'octaèdres liés par les arêtes entre les plans graphitiques a été envisagée: ceux-ci présentent un comportement différent suivant leur taille en fonction de la température. L'existence de structures bidimensionnelles devra toutefois être confirmée par des études par

microscopie électronique ou par diffusion de neutrons aux petits angles.

Des composés d'intercalation graphitique de fluorures de chrome et de vanadium ont été synthétisés au laboratoire et ont fait l'objet d'une étude par spectroscopie d'absorption de rayons X.

Dans le cas du composé $C_{17}CrF_{4,7}$, l'étude des seuils d'absorption et l'analyse EXAFS effectuées au seuil K du chrome ont montré que le chrome était très probablement présent aux degrés d'oxydation III et IV.

Les résultats préliminaires de l'étude des seuils d'absorption sur des composés d'intercalation du fluorure de vanadium n'ont pas réellement permis de trancher entre du vanadium tétravalent et pentavalent. L'analyse EXAFS a cependant permis de montrer la présence d'oxygène dans ces composés et l'instabilité des CIG à base de fluorures à degré d'oxydation élevé lorsqu'ils sont préparés en phase vapeur.

Signalons enfin que ce travail a permis l'adaptation à Bordeaux d'un ensemble de programmes d'analyse EXAFS sur microordinateur de type PC, permettant ainsi de s'affranchir des gros systèmes informatiques et donnant aussi la possibilité d'une délocalisation réelle et d'une grande souplesse pour l'exploitation des données d'absorption de rayons X.

ANNEXE : LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DE RAYONS X

A1- HISTORIQUE / MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE

Le spectre d'absorption de rayons X d'un matériau présente des discontinuités du coefficient d'absorption μ dues à l'excitation successive des niveaux électroniques des atomes absorbants du matériau. Ces discontinuités sont appelées seuils d'absorption (seuil K dans le cas d'un électron éjecté de l'orbitale 1s par exemple). Au-delà de ce seuil d'absorption, il est possible de distinguer deux situations, suivant que l'élément considéré se trouve à l'état de gaz monoatomique ou dans une phase condensée (Fig. 41).

Dans le cas où l'atome est isolé (cas d'un gaz monoatomique), on observe la décroissance monotone de ce coefficient d'absorption quand l'énergie d'excitation augmente. Dans le cas contraire (gaz polyatomique, phase liquide ou solide), il apparaît au delà du seuil des fluctuations du coefficient d'absorption sur plusieurs centaines d'électron-volts, connues initialement sous le nom d'oscillations de Krönig [A.2]. Il est désormais bien reconnu que ces oscillations, dénommées communément EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) sont dues à des effets d'interférences entre l'onde du photoélectron issu de l'atome irradié et celles rétro-diffusées par les atomes voisins [A.3;A.4].

Ce phénomène mis en évidence dans les années 1920 par Fricke, Hertz et Krönig [A.2;A.5;A.6] ne sera cependant exploité à des fins d'analyse structurale que vers les années 1970, notamment grâce à des travaux menés à Seattle par Stern, Lytle et Sayers [A.3;A.4;A.7;A.8;A.9]. L'établissement d'un formalisme théorique leur fait comprendre assez rapidement l'intérêt de la transformée de Fourier. On obtient ainsi par cette opération des pics correspondant aux différentes couches de premiers voisins de l'atome excité lorsque l'on en trace le

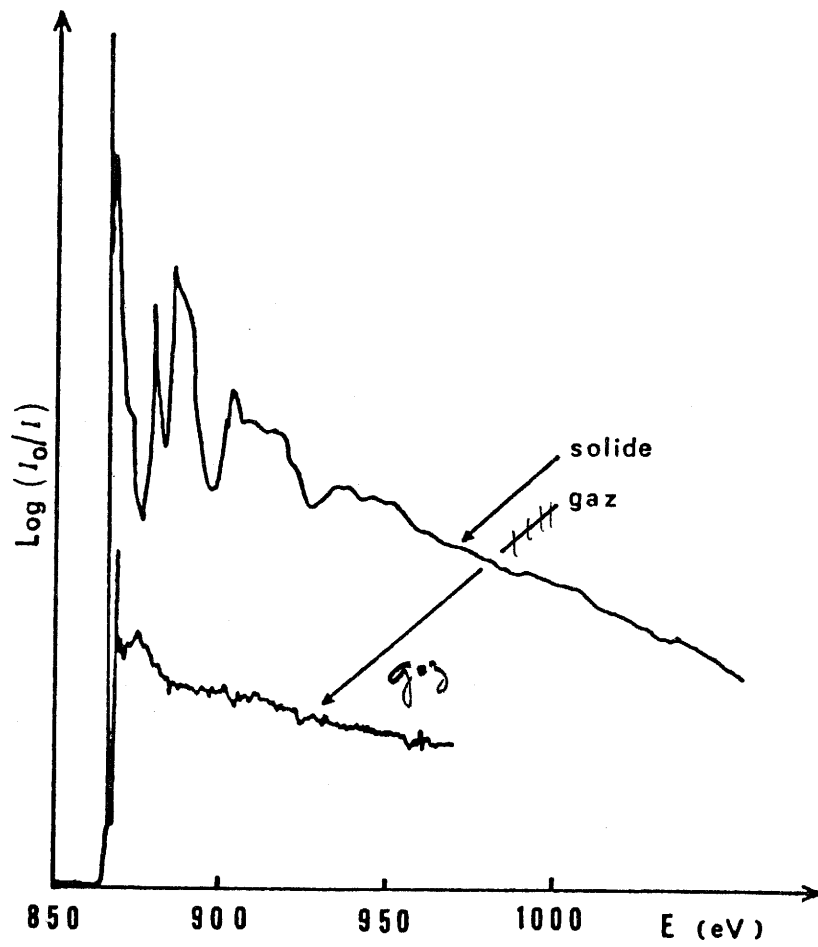


Fig. 41 : Comparaison entre les spectres d'absorption au seuil K du néon en phase gazeuse et solide [1].

module. De ce fait, l'EXAFS devient une technique d'analyse tout à fait adaptée à l'étude de l'environnement atomique de l'atome excité. Simultanément à ceci, le développement expérimental de l'EXAFS a été rendu possible grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron qui a ainsi remplacé le rayonnement émis par les tubes conventionnels à rayons X.

A2- FORMULATION MATHÉMATIQUE DE L'EXAFS

A2.1- Explication physique du phénomène.

Par effet photoélectrique, un photon peut arracher un électron à un atome, à la condition que son énergie $h\omega$ soit supérieure à l'énergie de liaison E_l de l'électron sur son orbitale. L'énergie cinétique E_c de ce photoélectron est donnée par la relation suivante:

$$E_c = h\omega - E_l \quad (1)$$

L'absorption de photons X par la matière obéit alors à la loi classique de Beer-Lambert:

$$\mu x = \text{Log}(I_0/I) \quad (2)$$

dans laquelle μ représente le coefficient d'absorption linéaire (exprimé en cm^{-1}), x l'épaisseur de l'échantillon et I_0 et I respectivement les intensités incidente et transmise par le matériau.

L'étude d'un spectre d'absorption X dans un domaine d'énergie autour d'un seuil caractéristique peut être divisée en trois régions d'énergie, traduisant ainsi différents types d'interaction matière-rayonnement, schématisés sur la figure 42:

* dans la région (I) de basse énergie, la transition d'un électron à partir du niveau le plus bas n'est pas encore possible. Le coefficient d'absorption provient alors dans ce

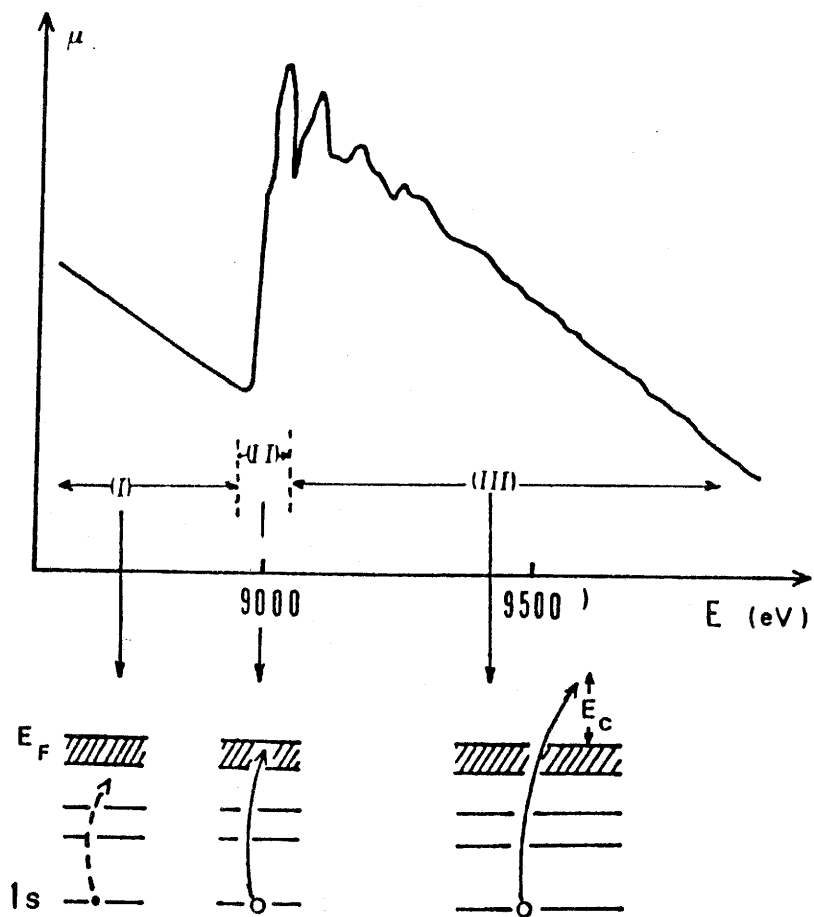


Fig. 42: Relation entre les processus électroniques et le spectre d'absorption (spectre d'absorption X d'une solution solide Al-Cu 2%at. autour du seuil K du cuivre).

cas des autres couches électroniques de l'atome ou des autres éléments de l'échantillon. Nous verrons dans un chapitre ultérieur que μ subit une décroissance monotone bien simulée par une loi de type Victoreen (de la forme $A/E^3 + B/E^4$).

* dans un domaine étroit autour du seuil (région (II)), l'électron a acquis suffisamment d'énergie pour accéder à des états vides au-dessus du niveau de Fermi. Le coefficient d'absorption augmente de ce fait brutalement. Cette transition électronique se traduit par des structures d'absorption plus ou moins fines reflétant l'existence d'états inoccupés. Ces structures, dites de Kossel [A.10], sont d'origine atomique et correspondent dans le cas présent à des transitions entre l'état initial 1s de l'électron et des états finaux liés 3p et 4p.

* dans le domaine (III) (jusqu'à plusieurs centaines d'électron-volts au delà du seuil), le coefficient d'absorption présente des modulations d'amplitude (oscillations de Krönig). Le photoélectron est alors éjecté dans le milieu avec une énergie résiduelle donnée en première approximation par la relation (1).

Dans le cas d'un gaz monoatomique, le photoélectron éjecté de l'atome central par le photon X, se propage sous la forme d'une onde "sortante" sphérique de longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k$, où le vecteur d'onde k s'exprime selon la relation suivante:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\hbar\omega - E_i)} \quad (3)$$

En présence d'atomes voisins (cas d'une phase condensée), l'onde émise de l'atome central (atome irradié) peut être rétrodiffusée par les atomes voisins, produisant ainsi une onde "rentrante" pouvant interférer de manière constructive ou destructive avec l'onde sortante" (Fig.43a). Ce sont ces interférences qui sont responsables des oscillations du coefficient d'absorption et qui sont appelées EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). L'amplitude et la fréquence de ces

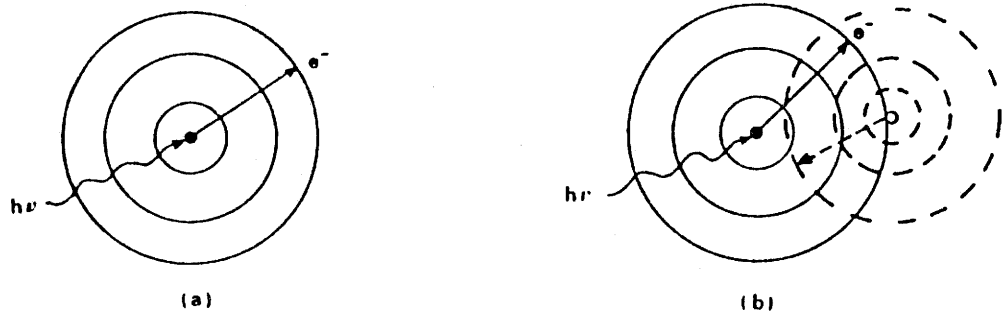
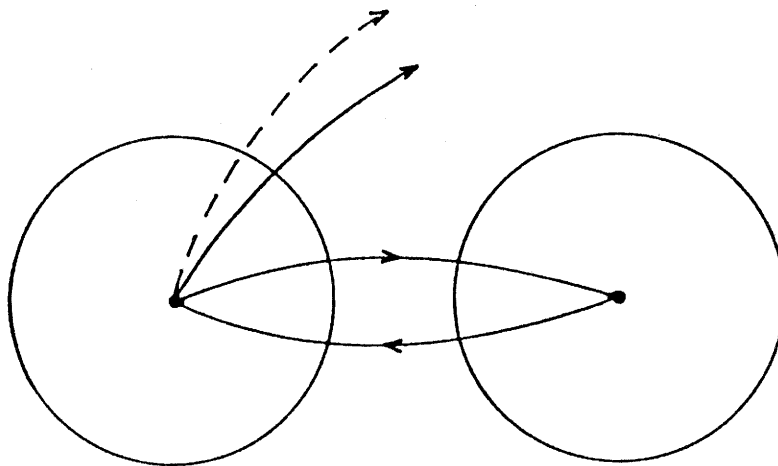


Fig. 43a: Rationalisation qualitative de l'absence (a) ou de la présence (b) d'interférences entre l'onde émise par l'atome absorbeur et celle rétrodiffusée par l'atome voisin dans le cas d'un gaz monoatomique (a) et diatomique (b).



43b: Trajets du photoélectron en l'absence (pointillés) ou en présence d'un atome voisin (traits pleins)

oscillations dépendent de la nature des voisins et de leur distance à l'atome absorbeur.

A2.2- Théorie de l'EXAFS.

Interprétées tout d'abord par des modèles faisant intervenir l'ordre à longue distance (Large Order Range Theory), les théories développées initialement par Krönig [A.2] et reprises par Azaroff [A.11] se référaient à l'existence d'une périodicité cristalline et ne permettaient pas d'expliquer la présence des oscillations EXAFS dans les matériaux gazeux ou amorphes. D'autre part, elles ne tenaient pas compte de la faible valeur du libre parcours moyen des électrons dans la matière condensée qui, pour les énergies considérées en EXAFS (quelques centaines d'eV), n'est que de quelques Å (Fig. 44).

Des théories plus récemment établies notamment par Stern, Lytle et Sayers [A.3;A.4;A.7;A.8] et reprises par Ashley et Doniach [A.12] ainsi que par Lee et al. [A.13], prennent en compte cette faible valeur du libre parcours moyen du photoélectron, en reconnaissant que l'onde sortante n'est diffusée que par les premiers atomes voisins de l'atome central (diffusion simple ou Small Order Range Theory).

Modèle théorique simplifié.

Dans le cas général, le coefficient d'absorption peut être exprimé dans un formalisme de diffusion multiple, faisant intervenir une modélisation du potentiel du milieu par un "muffin-tin" , utilisant les opérateurs de diffusion des atomes et les propagateurs G (fonction de Green) d'un électron d'un site à l'autre [A.12;A.13;A.14].

L'établissement de cette théorie basée sur les phénomènes de diffusion multiple dépassant largement le cadre de ce mémoire, nous nous contenterons de présenter ici les grandes lignes de l'établissement de la formule d'EXAFS généralement utilisée, dans un formalisme de diffusion simple où le photoélectron est libre [A.1;A.4;A.15;A.16].

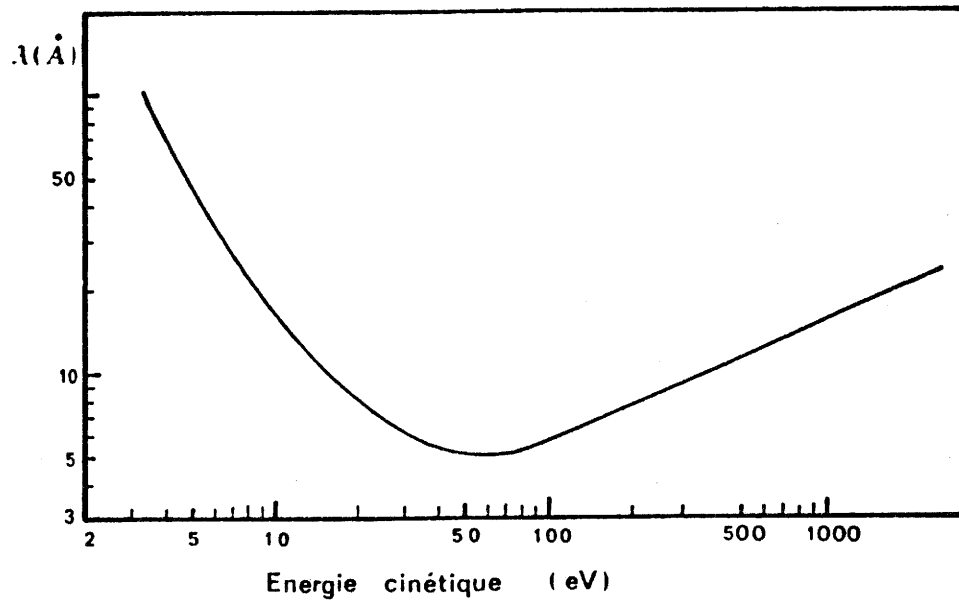


Fig. 44: Variation du libre parcours moyen λ de l'électron en fonction de son énergie cinétique.

Le coefficient d'absorption μ est donné en mécanique quantique par la règle d'or de Fermi qui, dans l'approximation dipolaire -la longueur d'onde correspondant à l'énergie d'un seuil d'absorption (K par exemple) est alors supérieure au diamètre de l'orbitale considérée (ls s'il s'agit d'un seuil K)- s'écrit:

$$\mu \sim \sum_f |\langle i | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (4)$$

où:

* $|i\rangle$ est la fonction d'onde de l'électron dans l'état initial (ls pour un seuil K)

* $|f\rangle$ représente la fonction d'onde décrivant l'état final de l'électron éjecté de l'atome

* $\vec{\epsilon}$ est le vecteur polarisation du champ électrique et $\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$ l'hamiltonien \mathcal{H} d'interaction dans l'approximation dipolaire.

La relation d'absorption (4) est évidemment valable quel que soit l'état final $|f\rangle$. Pour un atome isolé, l'état final électronique est, à l'intérieur de l'atome, un état atomique $|f_0\rangle$ et à l'extérieur une onde sphérique (de symétrie p pour une absorption K). Comme l'état initial $|i\rangle$ est très localisé, l'élément de matrice qui figure dans l'équation (4) peut être calculé au noyau de l'atome, et on obtient pour un atome isolé:

$$\mu_0 \sim |\langle i | r | f_0 \rangle|^2 \delta(E_{f_0} - E_i - \hbar\omega) \quad (5)$$

Le problème ici est de simplifier le calcul de la fonction d'onde finale $|f\rangle$ en considérant uniquement les trajets aller-retour de l'électron de l'atome central vers chacun de ses voisins. L'état final est toujours décrit par une fonction sphérique sortante centrée sur l'atome émetteur. L'environnement de cet atome intervient en réfléchissant une partie de cette onde vers l'origine; puisqu'on veut décrire l'influence de cet environnement, c'est-à-dire les modulations de l'absorp-

tion par rapport à sa valeur atomique, il faut évaluer la différence entre ces deux trajets (Fig. 43b).

A partir de l'expression (4) de l'absorption, on peut écrire que l'état final $|f\rangle$ est constitué d'une partie atomique $|f_0\rangle$ et d'une partie due à la diffusion par un atome voisin $|df\rangle$, soit $|f\rangle = |f_0\rangle + |df\rangle$.

En développant l'élément de matrice au premier ordre, on obtient :

$$\mu \# |\langle i | \mathcal{H} | f_0 \rangle|^2 + 2 \operatorname{Re} \langle i | \mathcal{H} | f_0 \rangle \langle i | \mathcal{H} | df \rangle^* \quad (6)$$

alors que l'absorption atomique se réduit à:

$$\mu_0 \# |\langle i | \mathcal{H} | f_0 \rangle|^2$$

La composante oscillante du coefficient d'absorption autour de la valeur atomique, est alors donnée par:

$$\chi(E) = \mu/\mu_0 - 1 = 2 \operatorname{Re} \frac{\langle i | \mathcal{H} | df \rangle^*}{\langle i | \mathcal{H} | f_0 \rangle} \quad (7)$$

Il faut donc exprimer $|df\rangle$ en fonction de $|f_0\rangle$, $|df\rangle$ représentant alors la fonction d'onde du photoélectron d'énergie E éjecté de l'atome central, diffusé par un atome voisin à une distance R et retournant au site de l'atome central.

Dans le cas d'une absorption K , l'électron après la transition possède un nombre quantique $l=1$; sa fonction d'onde hors du potentiel de l'atome central est de la forme $h_1(kr)$, où h_1 est la fonction de Hankel du premier ordre pour $l=1$, k le vecteur d'onde associé à l'électron et r la distance à l'atome central. Si l'énergie du photoélectron est assez grande (k assez grand), on peut utiliser l'approximation asymptotique de la fonction de Hankel pour $kr \gg 1$, soit:

$$h_1(kr) \# i \frac{e^{ikr}}{2kr} \quad (8)$$

Au site de l'atome diffuseur ($r=R$), l'amplitude initiale de la fonction d'onde est donc devenue:

$$\frac{i e^{i(kr + \delta_1)}}{2kr} \quad (9)$$

où le terme $e^{i\delta_1}$ exprime le déphasage subi par l'électron lors de la traversée de l'atome central.

La diffusion par l'atome voisin est alors modélisée en supposant que, au voisinage de $r=R$, l'onde incidente est plane (et non plus sphérique comme l'onde sortante de l'émetteur): cette diffusion est décrite par la fonction $f(\theta)$, de module $|f(\theta)|$ et d'argument Φ , exprimant l'amplitude de rétrodiffusion dans une direction θ par rapport à l'onde incidente. Ici, puisque l'électron est supposé retourner vers l'atome central, c'est la valeur $\theta=\pi$ qui doit être prise en compte :

$$f(\pi, k) = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1) \cdot e^{i\delta_l} \cdot \sin\delta_l \cdot P_l[-1] \quad (10)$$

avec: δ_l : déphasage correspondant au moment angulaire l

P_l : polynôme de Legendre d'ordre l .

L'onde rétrodiffusée se propage sous forme d'une onde sphérique qui revient sur l'atome central (Fig. 45) avec une amplitude proportionnelle à

$$\frac{e^{ikR}}{R} \cdot e^{i\delta_1} \quad (11)$$

puisque' elle subit à nouveau à son retour sur l'atome central le déphasage créé par le potentiel de celui-ci.

La fonction d'onde dans l'état final, à l'intérieur de l'atome central, s'écrit donc:

$$|f\rangle = |f_0\rangle \left\{ 1 + \frac{if(\pi, k)}{2kR^2} e^{2i(\delta_1 + kR)} \right\} \quad (12)$$

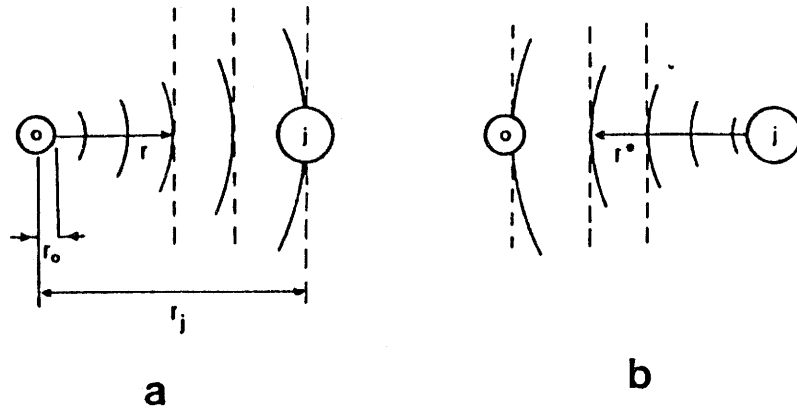


Fig. 45: Représentation simplifiée du processus de rétrodiffusion:

- a: l'onde sphérique sortante (arcs de cercle en traits pleins) prenant origine sur l'atome central se propage vers l'atome voisin j en r_j . Si on suppose $r_j \gg r_0$, on peut assimiler l'onde sphérique à une onde plane au voisinage de l'atome j (pointillés);
- b: la diffusion de cette onde plane par l'atome j produit une onde sphérique (arcs de cercle en traits pleins) prenant son origine sur l'atome j et se propageant vers l'atome central.

On a alors:

$$|\delta f\rangle = |f_0\rangle \cdot \frac{if(\pi, k)}{2kR^2} \cdot e^{i\{2kR+2\delta_1+\varnothing\}} \quad (13)$$

d'où, pour les oscillations EXAFS, la relation (7) devient:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$$

$$\chi(k) = \frac{-|f(\pi)|}{k^2} \times \sin [2kr_1 + 2\delta'_1 + \arg f(\pi, k)] \quad (14)$$

Cette formule correspond à la rétrodiffusion par un atome situé à la distance R. Dans un solide ou une phase condensée, il faudra faire la somme algébrique de toutes ces contributions individuelles.

Il convient cependant à ce stade de tenir compte de deux facteurs supplémentaires qui compliquent légèrement le modèle idéalisé précédent:

* dans une molécule ou un solide, les atomes ne sont pas à des distances R fixes mais ces valeurs subissent des fluctuations dues à un désordre local ou à l'agitation thermique. En première approximation, ces fluctuations sont harmoniques et on en tient compte par un terme de type Debye Waller $\exp(-2\sigma_1^2 k^2)$, où σ représente l'écart-type de la distribution des distances R.

* un photoélectron d'une énergie de quelques centaines d'eV a un libre parcours moyen $\lambda(k)$ fini -et petit- dans la matière (Fig. 44). Ceci va limiter l'étendue du domaine vu par l'électron dans son trajet aller-retour. Le terme décrivant l'amortissement par les effets inélastiques responsables de ce faible libre parcours moyen s'exprime par: $\exp\left[-\frac{2r}{\lambda(k)}\right]$

Finalement, en sommant sur tous les atomes rétrodiffuseurs, les modulations EXAFS du coefficient d'absorption sont données par l'expression [A.7;A.12;A.13]:

$$X(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} \cdot e^{-2R_j/\lambda(k)} \cdot |f(\pi, k)| \cdot \sin[2kR_j + \phi(k)] \quad (15)$$

$$\text{avec: } E = E_{\text{photon}} - E_{\text{seuil}} = \sqrt{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \quad (16)$$

qui est la formule classique de l'EXAFS communément utilisée aujourd'hui.

En résumé, le modèle physique qui aboutit à la formule précédente (15) repose sur les points suivants:

* l'électron éjecté par le photon X incident possède une énergie cinétique suffisante pour être assimilé à un électron libre. Dans son interaction avec les potentiels atomiques, sa fonction d'onde est celle d'une onde plane.

* il subit une rétrodiffusion simple sur les atomes voisins. L'interférence entre l'onde sortante et la partie rétrodiffusée est responsable des modulations du coefficient d'absorption.

* ce phénomène d'interférence est d'autant moins possible que l'atome diffuseur est éloigné de l'atome central: le processus est local, la distance caractéristique d'interaction étant donnée par le libre parcours moyen élastique λ .

A2.3- Discussion du modèle.

L'expression (15) de $X(k)$ est une somme de sinusoides dont l'amplitude et l'argument sont des fonctions de deux types de termes:

- des termes atomiques:

amplitudes $|f(\pi, k)|$ et déphasages de rétrodiffusion.

- des termes structuraux:

- * nombre N de rétrodiffuseurs.
- * distance R des diffuseurs à l'atome central.
- * fluctuations σ des distances émetteur-diffuseur.

L'examen de la formule (15) montre que $\chi(k)$ est proportionnel à $\sin(2kR + \Phi(k))$. Une transformée de Fourier de $\chi(k)$ dans l'espace des k , soit $P(r) = \int_0^{\infty} e^{ikr} \chi(k) dk$, permet d'apprécier dans l'espace correspondant des r , la distance émetteur-diffuseur. A chacun des termes sinusoidaux, donc à chaque couche d'atomes identiques à la même distance R de l'atome central correspondra un pic:

- à une distance R' décalée de la vraie distance interatomique par les termes de déphasage $\Phi(k) = 2\delta_1(k) + \emptyset$.

- d'amplitude proportionnelle au nombre d'atomes diffuseurs. On obtient alors avec $P(r)$ une fonction très voisine de la distribution radiale.

Moyennant la connaissance des paramètres atomiques $|f(\pi)|$ et Φ , l'EXAFS est donc une méthode d'étude de la structure locale de l'échantillon. C'est cette relation $P(r) = \text{T.F.} [\chi(k)]$ (T.F. = transformée de Fourier) qui, lorsqu'elle a été pleinement réalisée vers les années 1970, a donné son essor à l'utilisation de l'EXAFS en science des matériaux [A.7; A.12; A.13].

L'utilisation de la formule (15) pour la détermination des distances R_j implique donc la connaissance des termes atomiques. Deux possibilités sont alors envisageables. La première est d'utiliser des déphasages théoriques: Lee et al, par exemple ont publié des listes de déphasages, ainsi que des modules $|f(\pi, k)|$ pour pratiquement tous les éléments, sous forme de courbes en fonction de k [A.17; A.18] ou de formules paramétrées [A.19; A.20]. Les calculs étant effectués pour des atomes libres, ces données doivent être utilisées avec prudence pour des énergies du photoélectron inférieures à 100 eV. La seconde possibilité consiste à mesurer la phase $\Phi(k) = 2\delta_1(k) + \emptyset$ dans un composé de structure connue et proche de celle de l'échantillon à étudier, et à transférer ce déphasage

expérimental dans l'interprétation de l'EXAFS pour des composés où les distances R_j ne sont pas connues. Ces deux méthodes impliquent la transférabilité des déphasages pour des états électroniques ou des environnements chimiques différents. Citrin et al [A.21] ont testé la validité de la transférabilité des déphasages dans des composés covalents et montré qu'elle était compatible avec une précision de 10^{-2} Å dans la détermination des distances. Elle est cependant plus douteuse lorsqu'on transfère les déphasages à des éléments de degré d'oxydation différents.

L'hypothèse de transférabilité des déphasages apparaît néanmoins maintenant bien fondée, du moins lorsqu'on l'associe à un ajustement du zéro E_0 de l'énergie des photoélectrons. En effet, cette énergie E_0 n'est pas expérimentalement bien définie et E_0 doit être en fait considérée comme un paramètre ajustable. Le moment du photoélectron, en unité atomique, est donné par :

$$k = \{ (\hbar\omega - E_0)/13,605 \}^{1/2} \quad (17)$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie du photon et où $\hbar\omega$ et E_0 sont exprimés en eV. Une variation de E_0 revient en fait à dilater les moments :

$$\frac{\Delta k}{k} \sim \frac{1}{2} \frac{\Delta E_0}{\hbar\omega - E_0} \Rightarrow \Delta k = \frac{1}{27,2} \frac{\Delta E_0}{\sqrt{E}} \quad (18)$$

et ce, d'autant plus que l'énergie E du photoélectron est plus faible. Elle peut ainsi partiellement compenser d'éventuelles inexactitudes des déphasages à basse énergie. On a donc intérêt lorsqu'on utilise des valeurs calculées pour les déphasages à optimiser le choix de E_0 de façon à compenser toutes les imprécisions ou les inexactitudes que comportent les calculs de déphasage.

Cette hypothèse de transférabilité des déphasages dépend bien sûr de la similitude des deux systèmes analysés (échantillon inconnu et standard). En ce sens, l'EXAFS apparaît comme une technique comparative pour laquelle une structure inconnue

peut être définie en la comparant à celle d'un modèle bien établi.

A3- SPECIFICITES DE L'EXAFS PAR RAPPORT AUX TECHNIQUES DE DIFFUSION DE RAYONS X OU DE NEUTRONS.

Comme l'a souligné E.A. Stern [A.8], l'EXAFS présente un avantage unique et essentiel par rapport à d'autres méthodes plus classiques comme la diffraction des rayons X ou de neutrons pour l'étude de structures de matériaux. Il est en effet possible par cette technique de déterminer l'environnement proche autour de chaque type d'atome dans un milieu complexe, puisque les seuils d'absorption atomique se situent à des énergies bien déterminées et facilement séparables.

En outre, on peut citer, parmi les principales spécificités de l'EXAFS par rapport aux autres techniques, les critères suivants:

- * du fait du libre parcours moyen de l'électron, l'EXAFS est une sonde très locale qui, souvent ne "voit" guère au-delà des premiers et seconds voisins. Inversement la précision des mesures de distance est souvent de l'ordre de 10^{-2} Å pour la distance entre premiers voisins.

- * l'EXAFS est une méthode très sélective puisqu'on excite séparément les seuils K, L, ... des différents éléments. Elle permet donc d'étudier des systèmes très dilués (concentration de l'ordre de 10^{-3} en mesure d'absorption). Cette sensibilité est employée pour des études en biophysique, des études de défauts (impuretés), ...

- * la sélectivité permet aussi de séparer directement certaines fonctions de distribution de paires: dans le cas d'un mélange binaire AB par exemple, les paires BB ne contribuent pas à l'EXAFS sur le seuil de l'élément A, et réciproquement; d'où son intérêt pour l'étude de systèmes complexes (l'analyse EXAFS peut ainsi remplacer les techniques de substitution isotopique employées en diffusion de neutrons).

- * l'EXAFS n'a absolument pas besoin de l'invariance de translation du cristal: on peut l'appliquer à tout système ordonné ou mal ordonné, pourvu qu'il existe un ordre à courte distance. De ce fait, cette technique peut très bien être

appliquée à l'étude des matériaux amorphes, des liquides ou des composés pas ou peu cristallisés.

REFERENCES DE L'ANNEXE

- A.1 D. RAOUX et coll.
Revue de Physique Appliquée 15, 1079 (1980)
- A.2 R. de L. KRONIG
Z. Phys. 70, 317 (1931)
Z. Phys. 75, 191 (1932)
Z. Phys. 75, 468 (1932)
- A.3 D.E. SAYERS, E.A. STERN and F.W. LYTLE
Phys. Rev. Lett. 27, 1204 (1971)
- A.4 D.E. SAYERS, F.W. LYTLE and E.A. STERN
Adv. X Ray Analysis 13, 248 (1970)
- A.5 HERTZ
Zeit. Physik. 3, 19 (1920)
- A.6 FRICKE
Phys. Rev. 16, 202 (1920)
- A.7 E.A. STERN, D.E. SAYERS and F.W. LYTLE
Phys. Rev. B 11, 4836 (1975)
- A.8 E.A. STERN
Phys. Rev. B 11, 3027 (1974)
- A.9 F.W. LYTLE, D.E. SAYERS and E.A. STERN
Phys. Rev. B 11, 4825 (1975)
- A.10 W. KOSSEL
Z. Phys. 1, 119 (1920)
- A.11 L.V. AZAROFF
Rev. Mod. Phys. 35, 1012 (1963)
- A.12 C.A. ASHLEY and S. DONIACH
Phys. Rev. B 11, 1279 (1975)
- A.13 P.A. LEE and J.B. PENDRY
Phys. Rev. B 11, 2795 (1975)
- A.14 P. LAGARDE
Com. Privée
- A.15 H. DEXPERT
"Caractérisation Structurale des Matériaux Inorganiques".
Galerie 86 . Caen (1986)
- A.16 B.K. TEO et D.C. JOY
" Exafs Spectroscopy, Techniques and Applications"
Plenum, New York (1981)

- A.17 P.A. LEE et G. BENI
Phys. Rev. B 15, 2862 (1979)
- A.18 B.K. TEO and P.A. LEE
J. Am. Chem. Soc. 101, 2815 (1979)
- A.19 B.K. TEO, P.A. LEE, A.L. SIMONS, P. EISENBERGER and
B.M. KINCAID
J. Am. Chem. Soc. 99, 3854 (1977)
- A.20 P.A. LEE, B.K. TEO and A.L. SIMONS
J. Am. Chem. Soc. 99, 3856 (1977)
- A.21 P.H. CITRIN , P. EISENBERGER and B.M. KINCAID
Phys. Rev. Lett. 36, 1346 (1976)

LEGENDES DES FIGURES.

Fig. 1: Structure hexagonale du graphite.

$$a = 2,46 \text{ \AA}$$

$$c = 6,70 \text{ \AA}$$

Fig. 2: Schématisation de la notion de stade, selon le modèle proposé par Daumas et Hérold [1.2]

I_c : période suivant l'axe c du composé d'intercalation

Fig. 3: Unité de fluoruration

A: réserve de fluor; B: réserve d'azote; C: réacteurs en nickel
 D: four; E: piège à NaF pour HF; F: réservoir à fluor;
 G: jauge à vide; H: piège détenteur; I: piège à azote liquide;
 J: colonne de destruction du fluor résiduel;
 K: groupe de pompage

Les bouteilles de fluor (A) et d'azote (B) sont séparées du montage par un local ventilé. Le fluor est purifié par passage dans une colonne de NaF (E), puis détendu dans une cuve de réserve (F) permettant d'isoler la source principale de fluor en cours d'opération. Une jauge à vide (G) permet de vérifier l'étanchéité du montage. Les fortes pressions sont obtenues en piégeant le fluor à 77K dans les réacteurs en nickel (C). La pression est ensuite contrôlée à l'aide d'un manomètre. Un four amovible (D) peut être adapté aux réacteurs. Après opération, l'ensemble de la ligne est balayée à l'azote. Le fluor est détruit sur une colonne contenant de la chaux (J) après passage dans le piège détenteur (H). Les pompes à vide (K) sont protégées par des pièges à azote liquide (I).

Fig. 4: Montage pour l'intercalation dans l'acide fluorhydrique

A: réservoir à argon; B: tubes en F.E.P.; C: réservoir à HF;
 D: piège à azote liquide; E: groupe de pompage.
 F: canalisations en cuivre.

Fig. 5: Variation de l'intensité du flux disponible en fonction de l'énergie des photons

Fig. 6: Schéma de principe d'un montage d'EXAFS par absorption

Fig. 7: Trajet optique du faisceau dans le monochromateur.

- Fig. 8 : Principales étapes dans l'analyse des données:
 8a- courbe d'absorption de NiCl_2 au seuil K du nickel
 8b- spectre EXAFS de NiCl_2 au seuil K du nickel
 8c- spectre EXAFS après lissage
 8d- fonction de distribution radiale autour du nickel
 8e- comparaison spectres EXAFS expérimental et simulé
- Fig. 9: Module de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS du composé NiCl_2 au seuil K du nickel.
 conditions: * fenêtre type Hanning
 limites de la fenêtre: 30, 38, 500, 700 eV
 * pondération en k^3 en énergie
- Fig. 10: Oscillations EXAFS relatives à la première sphère de coordination du nickel dans le composé d'intercalation C_xNiCl_2
- Fig. 11a: Amplitude de rétrodiffusion du chlore dans le composé de référence NiCl_2 , en fonction de k .
 11b: Déphasage (k) extrait de NiCl_2 .
- Fig. 12: Exafs filtré de la première sphère de coordination du nickel dans le composé C_xNiCl_2
- expérimental
 simulé
- a- simulation exprimée dans l'espace des énergies
 b- simulation exprimée dans l'espace des distances:
 superposition des modules et parties imaginaires des T.F. des spectres exprimés dans l'espace des énergies
- Fig. 13a: Position des équivalents atomiques dans la maille hexagonale de NiCl_2 .
 13b: Structure lamellaire du dichlorure de nickel NiCl_2
- Fig. 14: Projection des octaèdres NiCl_6 d'une même couche sur le plan (001).
- Fig. 15: Représentation schématique d'un octaèdre MX_6 dont deux faces sont parallèles au plan (ab) du graphite.
- Fig. 16: Spectre d'absorption du composé d'intercalation $\text{C}_{11}\text{NiCl}_{2,2}$ au seuil K du nickel.
- Fig. 17: Fonction de distribution radiale autour du nickel dans le composé d'intercalation $\text{C}_{11}\text{NiCl}_{2,2}$.

- Fig. 18: Oscillations EXAFS relatives à la première sphère de coordination du nickel dans le composé d'intercalation $C_{11}NiCl_{2,2}$
 ——— courbe expérimentale
 courbe simulée (avec 2 sous-couches)
- Fig. 19: Oscillations EXAFS relatives à la première sphère de coordination du cobalt dans le composé d'intercalation $C_5CoCl_{2,1}$
 ——— courbe expérimentale
 courbe simulée (avec 2 sous-couches)
- Fig. 20: Fonctions de distribution radiale autour du nickel dans le chlorure de nickel libre (a) et intercalé dans le graphite (b).
- Fig. 21: Diffractogramme de rayons X du composé d'intercalation de SnF_4 .
- Fig. 22: Cliché de précession du composé d'intercalation graphite- SnF_4 .
- Fig. 23a: Représentation, dans le réseau direct, des deux sous-réseaux du graphite et du fluorure intercalé.
- Fig. 23b: Orientations relatives, dans le réseau réciproque, du réseau du graphite et du fluorure intercalé.
- Fig. 24: Structure de SnF_4 .
- Fig. 25a: Agencement des octaèdres dans la structure trirutile.
 25b: Projection de la structure de Na_2SnF_6 sur le plan (010)
- Fig. 26: Spectre d'absorption au seuil K de l'étain du composé d'intercalation graphitique de SnF_4 (monochromateur Si (511); station de travail: EXAFS IV).
- Fig. 27: Oscillations EXAFS relatives à la première sphère de coordination de l'étain dans le composé graphite- SnF_4 .
 ——— courbe expérimentale
 courbe simulée

Fig. 28: Fonctions de distribution radiale autour de l'étain des composés étudiés:

- a: SnF_4
- b: Cl_2SnF_4
- c: Na_2SnF_6

Fig. 29: Spectre d'absorption au seuil K de l'étain du composé d'intercalation graphitique de SnF_4 à 80K (monochromateur Si (511); station de travail: EXAFS III).

Fig. 30: Fonction de distribution radiale autour de l'étain dans le composé d'intercalation graphitique de SnF_4 à 293K (a) et 80K (b)

Fig. 31: Spectre Mössbauer à température ambiante du composé d'intercalation graphite- SnF_4 .

Fig. 32: Evolution des spectres Mössbauer du composé graphite- SnF_4 de 4,2 à 293K.

Fig. 33: Evolution thermique de la largeur totale à mi-hauteur de la raie d'absorption Mössbauer

Fig. 34: Spectres d'absorption X au seuil K du chrome de quelques composés fluorés de degrés d'oxydation différents:

- a- CrF_3
- b- Na_2CrF_6
- c- $\text{C}_{17}\text{CrF}_{4,7}$

Fig. 35: Agencement des octaèdres dans la structure de type ReO_3 .

Fig. 36: Oscillations EXAFS relatives à la première sphère de coordination du chrome dans le composé d'intercalation $\text{C}_{17}\text{CrF}_{4,7}$.
 ——— courbe expérimentale
 courbe simulée

Fig. 37a: Spectres d'absorption X au seuil K du vanadium de quelques fluorures

Fig. 37b: Spectres d'absorption au seuil K du vanadium des composés d'intercalation graphitique de VF_5 , préparés en présence de fluor, à Bordeaux (a) et à Kyoto (b).

Fig. 38: Projection de la maille rhomboédrique de K_2VF_6 sur le plan (001).

- Fig. 39: Fonctions de distribution radiale autour du vanadium dans les composés de référence K_2VF_6 et le composé d'intercalation $C_{12}VF_5$.
- Fig. 40: Fonctions de distribution radiale autour du vanadium dans les différents composés étudiés:
 a- VF_3
 b- K_2VF_6
 c- V_2O_5
 d- $C_{12}VF_5$
- Fig. 41: Comparaison entre les spectres d'absorption au seuil K du néon en phase gazeuse et solide [A.1]
- Fig. 42: Relation entre les processus électroniques et le spectre d'absorption (spectre d'absorption X d'une solution solide Al-Cu 2%at. autour du seuil K du cuivre).
- Fig. 43a: Rationalisation qualitative de l'absence (a) ou de la présence (b) d'interférences entre l'onde émise par l'atome absorbeur et celle rétrodiffusée par l'atome voisin dans le cas d'un gaz monoatomique (a) et diatomique (b).
- 43b: Trajets du photoélectron en l'absence (pointillés) ou en présence d'un atome voisin (traits pleins).
- Fig. 44: Variation du libre parcours moyen λ de l'électron en fonction de son énergie cinétique.
- Fig. 45: Représentation simplifiée du processus de rétrodiffusion:
 a: l'onde sphérique sortante (arcs de cercle en traits pleins) prenant origine sur l'atome central se propage vers l'atome voisin j en r_j . Si on suppose $r_j \gg r_0$, on peut assimiler l'onde sphérique à une onde plane au voisinage de l'atome j (pointillés);
 b: la diffusion de cette onde plane par l'atome j produit une onde sphérique (arcs de cercle en traits pleins) prenant son origine sur l'atome j et se propageant vers l'atome central.

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I: Principaux chlorures métalliques intercalés dans le graphite, en fonction du degré d'oxydation du cation
- Tableau II: Principaux fluorures intercalés dans le graphite.
- Tableau III: Paramètres cristallographiques des dichlorures CoCl_2 et NiCl_2 .
- Tableau IV: Distances entre le cation et ses plus proches voisins dans les composés CoCl_2 et NiCl_2 .
- Tableau V: Caractéristiques cristallographiques des composés d'intercalation avec NiCl_2 et CoCl_2 .
- Tableau VI: Compositions théoriques et observées pour les composés d'intercalation graphitique de CoCl_2 et NiCl_2 .
- Tableau VII: Paramètres structuraux affinés, pour les composés d'intercalation graphitique de NiCl_2 , en comparaison avec les données cristallographiques des chlorures de départ.
- Tableau VIII: Paramètres structuraux affinés, pour les composés d'intercalation graphitique de CoCl_2 , en comparaison avec les données cristallographiques des chlorures de départ.
- Tableau IX: Analyse du diffractogramme de rayons X du composé d'insertion graphitique de SnF_4 .
- Tableau X: Paramètres structuraux affinés de C_xSnF_y et SnF_4 comparés avec les données cristallographiques du composé de référence Na_2SnF_6 .
- Tableau XI: Déplacement isomérique δ et éclatement quadripolaire pour quelques fluorures d'étain II et IV.
- Tableau XII: Paramètres structuraux affinés du composé d'intercalation avec le fluorure de chrome, comparés avec les données cristallographiques du composé de référence CrF_3 .

Tableau XIII: Distances Cr-F, en fonction du degré d'oxydation du chrome, en site tétraédrique et octaédrique.

Vu et approuvé

Talence, le

Le Président de l'Université
de BORDEAUX I.