



**HAL**  
open science

# Nature des liaisons C-F dans divers matériaux carbonés fluorés par voie gazeuse et par voie plasma radiofréquence

Fabrice Moguet

► **To cite this version:**

Fabrice Moguet. Nature des liaisons C-F dans divers matériaux carbonés fluorés par voie gazeuse et par voie plasma radiofréquence. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1996. Français. NNT: . tel-00160008

**HAL Id: tel-00160008**

**<https://theses.hal.science/tel-00160008>**

Submitted on 4 Jul 2007

**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.

N° d'ordre : 1578

# THESE

PRESENTEE A

**L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

par **Fabrice MOGUET**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

---

**NATURE DES LIAISONS C-F DANS DIVERS  
MATERIAUX CARBONES FLUORES PAR VOIE GAZEUSE  
ET PAR VOIE PLASMA RADIOFREQUENCE**

---

*Soutenu le 05 décembre 1996*

*Après avis de :* MM. C. GUIMON  
E. PAPIRER

*Rapporteurs*

*Devant la Commission d'Examen formée de :*

J. ETOURNEAU Professeur  
S. FLANDROIS Directeur de Recherche  
C. GUIMON Directeur de Recherche  
A. JOURDAN Ingénieur Comurhex  
E. PAPIRER Directeur de Recherche  
A. TRESSAUD Directeur de Recherche

*Président  
Examineurs*



*A Patricia,*

*à la Farjeanjo,*

*à toute ma famille,*

*et à mes amis.*

"Toute victoire qui n'entraîne pas la conviction et la transformation du partenaire, n'est qu'une apparence et une illusion. Vaincre sans convaincre n'est rien."

Jigoro KANO

"Utilisation efficace de l'énergie, la nôtre et celle de l'adversaire."

"Pour utiliser efficacement cette énergie, savoir intelligemment céder avec souplesse et opportunité."

"Avoir enfin pour but, non seulement notre réussite, mais aussi celle de "l'autre", qui d'adversaire devient notre "partenaire" associé à une prospérité mutuelle, véritable ami."

Les trois principes inséparables du Judo  
qui n'en font en réalité qu'un seul.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
--------------------------	----------

<b>CHAPITRE I: CHOIX DES MATERIAUX CARBONES ET DES TECHNIQUES DE FLUORATION.....</b>	<b>5</b>
--	----------

<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>6</b>
-------------------------------	----------

<b>I.2. Structure et morphologie des matériaux carbonés étudiés .....</b>	<b>6</b>
---	----------

I.2.1. Les fibres de carbone .....	6
------------------------------------	---

I.2.2. Le graphite exfolié.....	7
---------------------------------	---

I.2.3. Les pyrocarbones.....	8
------------------------------	---

I.2.4. Les noirs de carbone .....	8
-----------------------------------	---

I.2.4.1. Morphologie et structure des noirs de carbone.....	9
---	---

<b>I.3. Revue bibliographique: fluoration de matériaux carbonés.....</b>	<b>14</b>
--	-----------

I.3.1. Les fluorures de graphite .....	14
--	----

I.3.2. Les composés d'intercalation du fluor dans le graphite.....	16
--	----

I.3.2.1. Les différentes voies de synthèses.....	17
--	----

I.3.3. Les noirs de carbone fluorés.....	19
--	----

<b>I.4. Techniques de fluoration choisies.....</b>	<b>21</b>
--	-----------

I.4.1. Fluoration gazeuse.....	21
--------------------------------	----

I.4.1.1. Synthèse des composés d'intercalation .....	21
--	----

I.4.1.2. Procédure de fluoration gazeuse des noirs de carbone.....	21
--	----

I.4.2. Fluoration par voie plasma radiofréquence .....	22
--	----

I.4.2.1. Définition d'un plasma froid .....	22
---	----

a) Comment créer un plasma froid ? .....	22
--	----

b) Processus inélastiques et nature des espèces coexistant dans les plasmas froids.....	23
--	----

c) Caractéristiques physiques .....	24
d) Les paramètres de l'interaction particules-surface .....	24
I.4.2.2. Fluoruration des matériaux carbonés par voie plasma radiofréquence: Dépôts réactifs .....	26
a) Description du dispositif expérimental.....	26
b) Les précurseurs gazeux.....	27
<b>I.5. Conclusions.....</b>	<b>28</b>
<b>I.6. Références .....</b>	<b>29</b>

**CHAPITRE II: TECHNIQUES PHYSICO-CIMIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION.....33**

<b>II.1. Analyse microstructurale.....</b>	<b>34</b>
II.1.1. La microscopie électronique en transmission.....	34
II.1.2. La microscopie à effet tunnel.....	35
<b>II.2. Caractérisation structurale.....</b>	<b>36</b>
II.2.1. La diffraction des rayons X.....	36
II.2.1.1. Structure cristalline des matériaux.....	36
II.2.1.2. Orientation préférentielle des cristallites .....	36
<b>II.3. Analyse des surfaces.....</b>	<b>38</b>
II.3.1. Spectroscopie d'électrons Auger .....	38
II.3.2. Spectroscopie de photoélectrons .....	39
<b>II.4. Analyse thermique.....</b>	<b>40</b>
II.4.1. Analyse thermogravimétrique .....	40
II.4.2. Analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée couplée à un spectromètre de masse quadripolaire.....	40
<b>II.5. Caractérisation électrique.....</b>	<b>42</b>
II.5.1. Mesure des résistivités électriques .....	42
<b>II.6. Références.....</b>	<b>43</b>

<b>CHAPITRE III: INTERCALATION DU FLUOR DANS DES FIBRES DE CARBONE.....</b>	<b>45</b>
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>47</b>
<b>III.2. Caractéristiques des fibres de carbone.....</b>	<b>48</b>
III.2.1. Caractérisation structurale.....	48
<b>III.3. Organisation structurale des fibres de carbone intercalées par le fluor.....</b>	<b>50</b>
III.3.1. Fibres ex-PAN brutes.....	51
III.3.2. Fibres de carbone ex-PAN traitées à haute température (3000°C).....	51
III.3.3. Fibres ex-brai.....	54
III.3.4. Conclusions.....	55
<b>III.4. Structure locale et désordre des fibres de carbone intercalées par le fluor.....</b>	<b>56</b>
III.4.1. Introduction.....	56
III.4.2. Structure locale des fibres de carbone non fluorées.....	56
III.4.3. Structure locale des composés d'intercalation $C_xF$ .....	57
III.4.4. Conclusions.....	63
<b>III.5. Nature des liaisons carbone-fluor: étude par spectroscopie de photoélectrons.....</b>	<b>64</b>
III.5.1. Composition de surface des fibres de carbone non fluorées.....	65
III.5.1.1. Influence du traitement thermique à haute température sur la composition chimique de surface.....	65
III.5.2. Les liaisons C-F dans les fibres de carbone intercalées par le fluor.....	68
III.5.2.1. Fibres de carbone traitées à haute température.....	68
III.5.2.2. Fibres de carbone ex-PAN brutes.....	74
III.5.3. Discussion.....	76
III.5.4. Conclusions.....	79
<b>III.6. Modification de la conductivité électrique des fibres de carbone.....</b>	<b>80</b>
III.6.1. Introduction.....	80
III.6.2. Evolution du comportement électrique des fibres de carbone intercalées par le fluor.....	80

<b>III.7. Etude du processus de désintercalation du fluor par analyse</b>	
<b>thermique.....</b>	<b>85</b>
III.7.1. Etude analytique de la décomposition des fibres de carbone intercalées par le	
<b>fluor .....</b>	<b>85</b>
III.7.1.1. Analyse thermogravimétrique.....	85
III.7.1.2. Analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée couplée à un	
spectromètre de masse.....	88
III.7.2. Etude cinétique de la décomposition des fibres de carbone intercalées par le	
<b>fluor .....</b>	<b>96</b>
III.7.2.1. Mesure des énergies d'activation par la méthode des créneaux de vitesse .....	96
III.7.2.2. Détermination des mécanismes de réaction.....	102
III.7.3. Proposition de modélisation du mécanisme de décomposition des fibres de	
carbone intercalées par le fluor.....	108
<b>III.8. Traitements par voie plasma CF<sub>4</sub> .....</b>	<b>111</b>
III.8.1. Conditions de traitement .....	111
III.8.2. Mécanisme de fluoration des fibres de carbone par voie plasma .....	112
III.8.2.1. Etude des interactions F <sup>•</sup> -surface par spectroscopie de photoélectrons.....	112
III.8.3. Comparaison entre traitements de fluoration par voie plasma et par voie	
gazeuse.....	118
<b>III.9. Conclusions .....</b>	<b>120</b>
<b>III.10. Références .....</b>	<b>123</b>

**CHAPITRE IV: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION  
PHYSICO-CHIMIQUE DU GRAPHITE EXFOLIÉ ET DU  
PYROCARBONE FLUORÉS.....127**

**IV.1. Introduction.....129**

**IV.2. Structure turbostratique du graphite exfolié et du pyrocarbone .....130**

IV.2.1. Dimension des empilements..... 130

IV.2.2. Degré d'orientation préférentielle des cristallites..... 131

**IV.3. Graphite exfolié et pyrocarbone fluorés par traitements sous F<sub>2</sub>  
gazeux.....133**

IV.3.1. Composition et structure des composés d'intercalation obtenus ..... 133

IV.3.2. Nature des liaisons C-F: étude par spectroscopie de photoélectrons..... 138

IV.3.2.1. Analyse XPS du pyrocarbone intercalé par le fluor..... 138

IV.3.2.2. Analyse XPS du graphite exfolié intercalé par le fluor..... 142

IV.3.3. Stabilité thermique des composés d'intercalation obtenus: analyse  
thermogravimétrique..... 143

IV.3.3.1. Etude en montée linéaire en température..... 143

IV.3.3.2. Etude isotherme ..... 144

IV.3.4. Conclusions ..... 148

**IV.4. Graphite exfolié et pyrocarbone fluorés obtenus par voie plasma  
radiofréquence.....149**

IV.4.1. Introduction..... 149

IV.4.2. Influence de certains paramètres expérimentaux sur la couche fluorée formée à  
la surface du substrat ..... 150

IV.4.2.1. Influence de la puissance du générateur ..... 151

IV.4.2.2. Influence de la pression..... 152

IV.4.2.3. Influence du débit de CF<sub>4</sub>..... 154

IV.4.2.4. Influence de la composition du mélange gazeux ..... 155

IV.4.2.5. Influence du temps de traitement ..... 156

IV.4.2.6. Conditions optimales ..... 156

IV.4.3. Mécanisme de fluoration par voie plasma .....	157
IV.4.3.1. Etude de l'interaction entre le fluor atomique F° et la surface du graphite exfolié.....	157
IV.4.3.2. Comparaison entre graphite exfolié et pyrocarbone traités par voie plasma.....	159
<b>IV.5. Comparaison entre traitements de fluoration par voie plasma et par voie gazeuse.....</b>	<b>162</b>
<b>IV.6. Conclusions.....</b>	<b>165</b>
<b>IV.7. Références .....</b>	<b>167</b>

## **CHAPITRE V:   SYNTHESE    ET    CARACTERISATION**

### **PHYSICO-CHIMIQUE DE NOIRS DE CARBONE FLUORES.....169**

<b>V.1. Introduction.....</b>	<b>171</b>
<b>V.2. Caractérisation des noirs de carbone étudiés .....</b>	<b>172</b>
V.2.1. Caractéristiques physico-chimiques.....	172
V.2.2. Structure primaire et arrangement microstructural .....	175
V.2.3. Récapitulatif des caractéristiques .....	177
<b>V.3. Noirs de carbone fluorés obtenus par traitement sous F<sub>2</sub> gazeux .....</b>	<b>180</b>
V.3.1. Cas des noirs de carbone N115.....	180
V.3.1.1. Influence des paramètres de fluoration gazeuse et du processus d'activation .....	180
V.3.1.2. Identification par analyse XPS des différents types de liaisons C-F .....	184
a) Etude XPS des matériaux de référence.....	184
1) Les fluoropolymères.....	185
2) Les fluorures de graphite (CF) <sub>n</sub> et (C <sub>2</sub> F) <sub>n</sub> .....	188
b) Etude XPS des noirs de carbone N115 non activés .....	190
c) Les noirs de carbone N115 activés .....	197
V.3.1.3. Mécanisme de fluoration des noirs de carbone N115 .....	202

V.3.2. Fluoruration d'autres types de noirs de carbone .....	204
V.3.2.1. Influence de la morphologie et de la microstructure des noirs de carbone .....	204
a) Influence de la porosité des noirs de carbone.....	209
b) Influence de la forme et de la structure des agrégats.....	209
c) Influence de l'ordre structural graphitique en surface .....	211
V.3.2.2. Influence du processus d'activation.....	212
<b>V.4. Noirs de carbone fluorés obtenus par voie plasma radiofréquence.....</b>	<b>215</b>
V.4.1. Conditions de traitement.....	215
V.4.2. Réactivité des noirs de carbone vis-à-vis des radicaux F°: Influence de leur surface spécifique.....	215
V.4.3. Influence de la composition du précurseur gazeux sur l'interaction radicaux F° - surface du noir de carbone N115 activé .....	216
V.4.4. Influence de l'organisation structurale des noirs de carbone sur l'interaction radicaux F° - surface .....	221
V.4.5. Conclusions.....	224
<b>V.5. Comparaisons entre les traitements de fluoruration par voie gazeuse et par voie plasma.....</b>	<b>225</b>
V.5.1. Mécanisme de fluoruration .....	225
V.5.2. Comparaison des réactivités .....	225
<b>V.6. Conclusions .....</b>	<b>227</b>
<b>V.7. Références.....</b>	<b>229</b>

<b><u>CONCLUSIONS GENERALES: REACTIVITE DES MATERIAUX CARBONES SOUS FLUOR GAZEUX ET SOUS PLASMAS FLUORES.....</u></b>	<b>231</b>
---	------------

**ANNEXES.....239**

**ANNEXE A: COMPOSES D'INTERCALATION DU GRAPHITE.....241**

**ANNEXE B: LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS.....247**

**ANNEXE C: ESTIMATION DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE  
FORMÉE À LA SURFACE DES NOIRS DE CARBONE  
FLUORÉS ET CALCUL DU TAUX DE RECOUVREMENT.....257**

## INTRODUCTION

Le fluor présente avec le graphite une réactivité tout à fait particulière. Lorsque le gaz est pur, il ne réagit qu'à des températures supérieures à 350°C pour former les fluorures de graphite de formules  $(CF)_n$  et  $(C_2F)_n$ . Les plans graphènes perdent leur caractère aromatique et adoptent une structure aliphatique plissée. Les atomes de carbone sont alors hybridés  $sp^3$  et sont liés de façon covalente avec le fluor. Ces modifications structurales et électroniques sont à l'origine du caractère isolant de ces composés qui sont utilisés comme lubrifiant ou comme cathode dans les piles au lithium.

A température ambiante, la fluoration du graphite ne se produit qu'en présence d'additifs tels que le fluorure d'hydrogène (HF) ou des fluorures de métaux de transition ( $MF_y$ ) et conduit à l'intercalation du fluor entre les plans graphènes. Dans ces composés d'intercalation, la structure électronique  $sp^2$  du graphite est conservée. Selon la teneur en fluor intercalé, la conductivité du composé d'intercalation peut être supérieure ou inférieure à celle du graphite. Les études antérieures ont été essentiellement consacrées à l'intercalation du fluor dans des matériaux carbonés fortement graphités tels que le graphite naturel, le graphite pyrolytique fortement orienté (HOPG) et les fibres de carbone vapodéposées (VGCF: Vapor-Grown Carbon Fibers).

Notre travail est consacré à la fluoration de matériaux carbonés présentant des degrés de cristallinité très variés allant des fibres de carbone traitées à haute température aux noirs de carbone caractérisés par l'absence d'organisation à longue distance. **L'objectif principal de notre étude est de déterminer par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) la nature des liaisons C-F constituant ces matériaux carbonés fluorés variés.** L'évolution des spectres XPS nous permettra également de définir les mécanismes de fluoration mis en jeu.

Dans le cadre de notre étude, la fluoration a été réalisée à l'aide de deux techniques:

- d'une part, les traitements sous fluor gazeux qui en présence de HF provoquent une réaction de coeur par intercalation du fluor entre les plans graphitiques.

- d'autre part, les traitements de fluoration par voie plasma qui permettent de réaliser un traitement de surface du matériau. Ce type de traitement a une importance capitale quant aux applications des matériaux. En effet, la surface des matériaux conditionne, dans la plupart des applications, les performances du produit final. Par exemple, les propriétés mécaniques des composites résine-carbone sont considérablement influencées par la nature de l'interface; les

propriétés lubrifiantes sont déterminées par les effets tribologiques de surface; ou encore les applications en médecine nécessitent une biocompatibilité des surfaces. Par conséquent, la modification des propriétés de surface des matériaux carbonés (propriétés de coeur inchangées) semble très utile. La technologie plasma couramment employée dans l'industrie micro-électronique permet de réaliser avec simplicité et sécurité des traitements de surface ou des dépôts de couches minces. Il nous a donc semblé intéressant d'adapter ce procédé au traitement de matériaux carbonés. Nous avons ainsi mis en oeuvre un procédé de traitement de fluoration par plasma radiofréquence qui met en jeu des réactions chimiques similaires à celles présentes dans le traitement de fluoration gazeuse. **Ainsi l'un des objectifs de notre étude sera de comparer les modifications induites par les traitements de fluoration par voie gazeuse et par voie plasma de matériaux carbonés variés.**

Dans l'optique d'obtenir des composés fluorés constitués de liaisons C-F de nature très différente et d'étudier l'évolution des réactivités et des mécanismes de fluoration en fonction de la nature, de la morphologie et de la structure du matériau carboné de départ, nous avons sélectionné quatre carbones permettant de répondre à nos attentes. Notre choix a par ailleurs été influencé par les potentialités d'applications.

Nous avons tout d'abord choisi d'étudier les fibres de carbone obtenues à partir de polyacrylonitrile (PAN) ou de brai. **L'intérêt essentiel de l'intercalation du fluor dans les fibres de carbone réside dans l'amélioration de la conductivité électrique que nous corrélons à l'aspect structural des fibres d'origine.** Ainsi, les propriétés de transport des composites matrice organique-fibres de carbone, utilisés dans l'industrie aérospatiale, sont susceptibles d'être améliorées. Par ailleurs, la formation d'une couche fluorée de surface par traitements par voie plasma peut rendre les fibres hydrophobes.

Nous avons également orienté notre étude sur la fluoration du graphite exfolié et du pyrocarbone. **Ces deux matériaux possèdent une structure turbostratique qui est susceptible de conduire à une réactivité différente de celle du graphite.** De plus, le graphite exfolié se présente sous forme de feuilles souples. Il est donc mieux adapté pour de nombreuses applications. Il est utilisé par exemple comme matériau d'étanchéité (joints de dilatation, de glissement à chaud, de brides en milieu corrosif), isolateur ou écran thermique, ou résistor pour chauffage par effet Joule. Le pyrocarbone est souvent utilisé pour remplacer le graphite lorsque les propriétés de ce dernier sont insuffisantes par rapport aux applications souhaitées. Par ailleurs, ce carbone pyrolitique possède une structure cristalline caractérisée par une désorientation des plans graphènes et par de nombreux défauts qui peuvent induire une

réactivité particulière. Par conséquent, la cristallinité du pyrocarbone ainsi que ses applications nous ont incité à le sélectionner.

Afin de couvrir la gamme des carbones graphitiques, les traitements de fluoration ont également été réalisés sur cinq types de noirs de carbone. **Puisque ces matériaux carbonés sont caractérisés par l'absence d'organisation structurale à longue distance, on peut s'attendre à observer une réactivité différente de celle du graphite, avec notamment l'absence de processus d'intercalation.** Par ailleurs, la modification des propriétés de surface des noirs de carbone par formation d'une couche fluorée est susceptible de diminuer les pertes diélectriques par augmentation des répulsions interagrégats dans les composites polymères-noirs de carbone.

**Dans le cadre de notre étude, la nature des liaisons C-F est définie par analyse de spectroscopie de photoélectrons (XPS) en terme de déplacements chimiques des composantes C1s et F1s.** En effet, l'XPS permet de déterminer avec précision l'énergie des niveaux électroniques des atomes par détection de photoélectrons issus d'un bombardement de rayons X monochromatique. Cette énergie dépend de l'environnement chimique de l'élément considéré. La position des pics est donc sensible à l'état de liaison chimique des atomes et à leur environnement. D'autre part, l'XPS est une technique d'analyse de surfaces qui, par conséquent, est particulièrement bien adaptée à la caractérisation des matériaux carbonés traités par voie plasma. Toutefois d'autres techniques comme la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET) permettront d'approfondir la caractérisation des composés d'intercalation obtenus.

Le transport et l'utilisation du fluor et de gaz fluorés font appel à des conditions de sécurité draconiennes responsables du coût de production très élevée. A titre d'exemple, lors du transport la quantité totale de fluor ne représente que 1% du poids total de matière transportée et le coût de fabrication du fluor n'intervient que pour moins de 10% dans le prix de revient total. **Les composés d'intercalation du fluor dans des matériaux carbonés graphitiques sont susceptibles de délivrer par un processus de désintercalation dans des conditions définies de pression et de température un débit de fluor ou de gaz fluoré déterminé.** Ces composés peuvent donc présenter un intérêt en vue du stockage et du transport du fluor. En conséquence, nous avons également étudié le processus de désintercalation de ces composés par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée (ATVC) couplée à un spectromètre de masse. **La méthode ATVC nous permettra de définir les mécanismes de décomposition et de proposer un modèle de décomposition des fibres de carbone intercalées par le fluor.**

Pour plus de clarté, il nous a semblé préférable d'organiser le manuscrit par chapitres consacrés à chaque type de matériaux carbonés. Une comparaison des effets des traitements par voie gazeuse et par voie plasma est proposée dans chaque chapitre.

Le premier chapitre est consacré à la description morphologique et structurale des matériaux carbonés étudiés. Nous rappelons ensuite les travaux antérieurs concernant la fluoration gazeuse du graphite et des noirs de carbone et les techniques de fluoration mises en jeu.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées.

Le troisième chapitre concerne la fluoration des fibres de carbone. Nous caractérisons tout d'abord les composés d'intercalation obtenus par fluoration gazeuse à l'aide de la DRX, de la MET et de l'XPS. La suite du chapitre a pour objet d'établir les corrélations entre propriétés de transport et nature des fibres de départ. Ensuite, nous étudions par analyse thermique le processus de désintercalation. L'analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée (ATVC) couplée à un spectromètre de masse nous permet de définir les mécanismes de désintercalation et de proposer une modélisation de la décomposition thermique des fibres de carbone intercalées par le fluor. Enfin, les effets des traitements par voie plasma sont comparés à ceux des traitements par voie gazeuse.

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus par fluoration du pyrocarbone et du graphite exfolié. Les réactivités de ces deux carbones sont essentiellement comparées à l'aide des spectres XPS. La partie relative aux traitements par voie plasma est en grande partie consacrée à l'étude de l'influence de paramètres expérimentaux tels que la puissance, le débit de gaz, la pression et le temps de traitement.

Le cinquième chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation de noirs de carbone fluorés. Par interprétation des spectres XPS, nous étudions l'influence de l'activation et de la nature des noirs de carbone sur leur réactivité avec le fluor. A l'aide de l'évolution des spectres XPS obtenus pour différents taux de fluoration, nous proposons un mécanisme de fluoration des noirs de carbone. En ce qui concerne les traitements par voie plasma, nous étudions l'influence d'additifs ( $O_2$  et Ar) à  $CF_4$  sur les interactions F<sup>•</sup>-surface. Enfin, les réactivités des noirs de carbone vis-à-vis des traitements par voie gazeuse et par voie plasma sont comparées en terme de limitation du processus de fluoration.

# CHAPITRE I

## CHOIX DES MATERIAUX CARBONES ET DES TECHNIQUES DE FLUORATION

<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2. Structure et morphologie des matériaux carbonés étudiés .....</b>	<b>6</b>
I.2.1. Les fibres de carbone.....	6
I.2.2. Le graphite exfolié.....	7
I.2.3. Les pyrocarbones .....	8
I.2.4. Les noirs de carbone.....	8
<b>I.3. Revue bibliographique: fluoration de matériaux carbonés.....</b>	<b>14</b>
I.3.1. Les fluorures de graphite .....	14
I.3.2. Les composés d'intercalation du fluor dans le graphite .....	16
I.3.3. Les noirs de carbone fluorés .....	19
<b>I.4. Techniques de fluoration choisies.....</b>	<b>21</b>
I.4.1. Fluoration gazeuse.....	21
I.4.2. Fluoration par voie plasma radiofréquence.....	22
<b>I.5. Conclusions.....</b>	<b>28</b>
<b>I.6. Références .....</b>	<b>29</b>

## **I.1. Introduction**

La configuration électronique de l'élément carbone ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) lui permet de former trois types de liaisons chimiques hybridées ( $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ ). Il existe donc de nombreuses variétés différentes de carbones naturels ou de synthèse [I.1]. Les deux principales variétés allotropiques du carbone cristallisé sont le diamant ( $C sp^3$ ) et le graphite hexagonal ( $C sp^2$ ).

La réactivité du fluor sur les carbones dépend fortement de la structure et de la morphologie de ces derniers. En raison de la structure bi-dimensionnelle du graphite qui simplifie considérablement les études fondamentales, la fluoration de ce matériau carboné a fait l'objet de nombreux travaux. Par contre, jusqu'à présent, peu d'études ont traité de la fluoration de matériaux carbonés à degré d'organisation structurale plus faible.

Notre travail est donc consacré à la fluoration de matériaux carbonés variés caractérisés par un degré de graphitisation plus faible que celui du graphite.

Dans ce chapitre, nous allons décrire succinctement les matériaux carbonés de départ que nous avons sélectionnés et qui ont fait l'objet de très nombreuses études. Cette partie sera essentiellement axée sur la comparaison de leurs structures et morphologies, paramètres structuraux qui régissent leur réactivité avec le fluor. Après un bref aperçu bibliographique sur la fluoration du graphite, nous présenterons les deux techniques de fluoration pour lesquelles nous avons optées, en s'attardant plus longuement sur la technique de fluoration par voie plasma radiofréquence qui, par opposition à la fluoration gazeuse, permet de réaliser un traitement de surface au lieu d'une réaction de coeur.

## **I.2. Structure et morphologie des matériaux carbonés étudiés**

### **I.2.1. Les fibres de carbone**

Les fibres de carbone [I.2], constituées de plans graphitiques dont l'arrangement est complexe et varié [I.3], sont élaborées par fibrage d'un précurseur. Le polyacrylonitrile (PAN), le brai et la cellulose sont les précurseurs les plus couramment utilisés. Les fibres de carbone peuvent également être élaborées par croissance sous atmosphère hydrocarbonée (vapor-grown carbon fibers VGCF). En fonction de leur origine (précurseurs, températures de pyrolyse), l'organisation structurale des fibres ainsi que leurs compositions (présence

d'hétéroatomes résiduels) sont très différentes. Leur réactivité vis-à-vis du fluor dépend de l'ensemble de ces paramètres.

Les fibres de carbone graphitables possèdent la propriété de se transformer entièrement en graphite lorsqu'on les chauffe à des températures suffisamment élevées [I.3]. La transformation débute vers 1600°C: les défauts ainsi que les distorsions intra- et interfeuilletts disparaissent progressivement [I.4]. Pour des températures supérieures à 2500°C, la distance  $d_{002}$  tend vers la valeur du graphite (0,335 nm) et la taille des cristallites augmente. Les cristallites ont donc tendance à acquérir une structure similaire à celle du graphite avec un caractère anisotrope très marqué (voir annexe A, figure A.1). Malgré ces traitements thermiques de haute température, les fibres de carbone possèdent de nombreux défauts, notamment en surface où les plans graphènes sont "interrompus". De plus, les modèles structuraux mettent en évidence l'existence de pores internes aciculaires [I.2].

Ainsi, en fonction de la température de ces traitements thermiques, nous disposons d'une palette de fibres à degré d'ordre structural très varié.

### I.2.2. Le graphite exfolié

Le graphite exfolié se présente sous forme de feuillets obtenus à partir de paillettes (0,1 à 1 mm<sup>2</sup>) de graphite. L'acide sulfurique est intercalé puis désintercalé brutalement par chauffage entre 300 et 400°C. Cette étape provoque une exfoliation des plans graphènes et modifie la taille des particules. Par laminage à froid de ces particules, on obtient des feuilles souples de graphite exfolié.

Le matériau carboné obtenu possède une bonne cohérence dans le plan. Toutefois, en raison de l'exfoliation et du laminage, les plans graphènes peuvent s'interpénétrer formant ainsi de nombreux défauts. Ce matériau carboné, qui présente une morphologie et une structure tout à fait particulières, est caractérisé par des types de défauts différents des autres carbones.

### I.2.3. Les pyrocarbones

Lorsque l'on place un gaz carboné dans des conditions de température et de pression dans lesquelles il est hors d'équilibre thermodynamique (convection forcée par ouverture du circuit), on peut observer un dépôt compact sur les parois du réacteur (pyrocarbone), un dépôt pulvérulent (noirs de carbone) ou les deux dépôts simultanément.

De nombreuses techniques de préparation des pyrocarbones ont été développées [I.5] notamment par pyrolyse à partir de substances chimiques très variées dans des domaines de températures comprises entre 600°C et 2800°C et ce dans des fours à parois froides ou chaudes. Quel que soit le protocole opératoire utilisé, la porosité de ces matériaux est fermée et n'existe qu'à une échelle submicroscopique conduisant donc à des dépôts étanches. La texture des matériaux déposés présente un aspect colonnaire ou quelquefois feuilleté.

La synthèse des pyrocarbones ou des noirs de carbone par réactions de dépôt chimique en phase vapeur dépend des paramètres expérimentaux. La vitesse de dépôt [I.6], qui peut varier du micromètre au millimètre par heure, dépend de la nature de l'hydrocarbure, de sa pression partielle et de la température de pyrolyse, comprise entre 600°C et 1400°C. La dilution de l'hydrocarbure dans un gaz vecteur ( $H_2$ ,  $N_2$ , He ou Ar) favorise la formation de pyrocarbone au détriment des noirs de carbone.

Aux basses températures de synthèse, ces pyrocarbones présentent de nombreux défauts de cristallinité: les plans graphitiques ne sont parallèles qu'à courte distance et sont désorientés les uns par rapport aux autres. Ils peuvent également présenter des sites vacants: nous parlerons alors de carbones turbostratiques.

### I.2.4. Les noirs de carbone

Un noir de carbone est le produit d'une combustion incomplète ou d'une décomposition thermique de composés organiques à l'état solide, liquide ou gazeux [I.7]. Les noirs de carbone appartiennent de part leur faible taux de cristallinité à la variété des carbones turbostratiques. Ils se présentent sous la forme de particules souvent sphériques, de dimensions variables, toujours inférieures au micromètre. Les particules sont essentiellement constituées d'atomes de carbone. Toutefois, d'autres éléments comme l'oxygène, l'hydrogène, le soufre et l'azote provenant des précurseurs de synthèse, peuvent être présents en quantité très faible dépendant du procédé de fabrication.

Depuis la "découverte" des noirs de carbone, une multitude de procédés de fabrication a été mise au point [I.8]. Les noirs de carbone que nous avons sélectionnés dans le cadre de notre étude ont été obtenus à l'aide des procédés au four, thermique et de gazéification des huiles minérales.

#### Le procédé au four:

La méthode classique consiste à créer une flamme (1200 à 1600°C) en brûlant dans l'air un gaz d'hydrocarbure, en général du méthane, permettant de décomposer thermiquement le gaz pour former le noir de carbone désiré. La taille des particules ainsi obtenues varie entre 20 et 100 nm.

#### Le procédé thermique:

C'est en général du gaz naturel en provenance de cokeries qui est décomposé thermiquement vers 1300°C. Le rendement est d'environ 40% et le diamètre des particules est fonction de la dilution dans un gaz inerte et varie entre 100 et 500 nm.

#### Le procédé de gazéification des huiles minérales:

La gazéification des huiles minérales est un procédé qui conduit aussi à la formation de noirs de carbone. Ces derniers sont obtenus à des températures proches de 2000°C et sont donc caractérisés par une organisation structurale élevée. Par ailleurs, ces noirs de carbone présentent une conductivité électrique élevée d'où leur appellation de noirs de carbone "extra-conducteurs".

### I.2.4.1. Morphologie et structure des noirs de carbone

Les noirs de carbone peuvent être définis à l'aide de trois types de groupements: les particules, les agrégats et les agglomérats. L'entité de base est la particule, souvent sphérique et de dimensions inférieures à 500 nm. La forme des particules dépend de la méthode de synthèse et du degré de graphitisation. Ces particules, pratiquement jamais isolées, fusionnent ensemble pour former des agrégats qui sont généralement constitués de dizaines de particules. Ces agrégats sont eux mêmes le plus souvent groupés en agglomérats grossièrement sphériques, de taille comprise entre quelques dizaines de micromètres et quelques dixièmes de millimètres. Compte tenu de la masse importante des agrégats, les forces électrostatiques assurant la cohésion des agglomérats sont relativement modestes ce qui confère aux groupements une très faible stabilité.

- Les noirs de carbone peuvent être décrits à partir de trois caractères étroitement liés:
- \* l'aspect externe correspondant à l'apparence des grains, aux macropores et à la granulométrie.
  - \* la texture, qui concerne la surface spécifique et la répartition des pores, étroitement liée à la forme des agrégats.
  - \* et enfin, la structure interne, relative à l'organisation des atomes de carbone et à la notion de la microcristallinité.

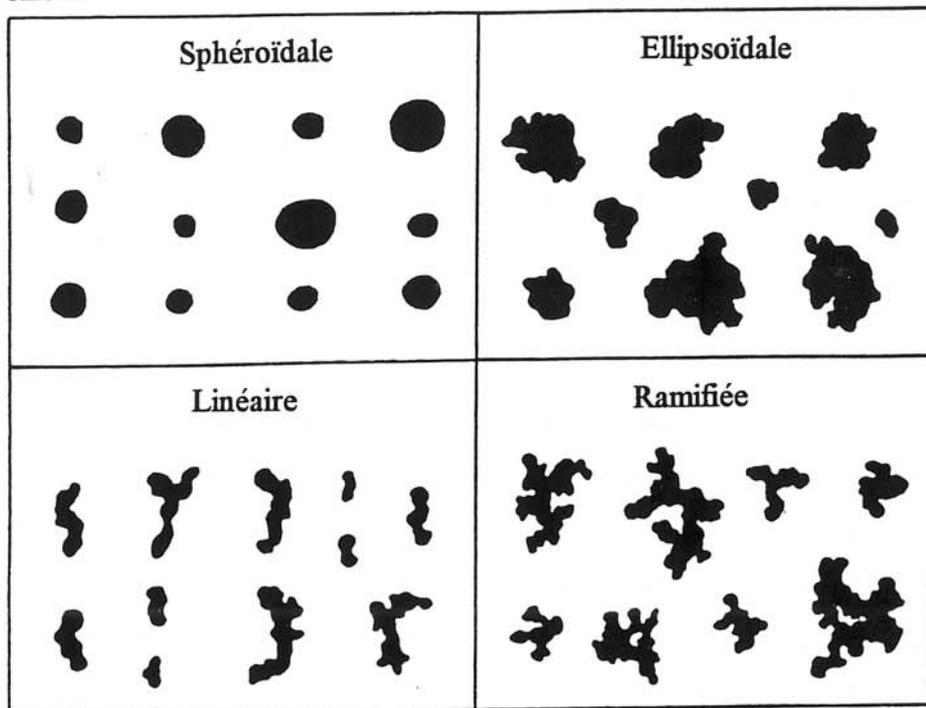
### Structure primaire ou agrégats

Comme expliqué précédemment, les particules formant les noirs de carbone sont associées pour former des agrégats primaires qui possèdent des formes relativement complexes conduisant à la notion de structure du noir. La taille des agrégats est liée au mode de formation des particules au cours du procédé de synthèse en phase vapeur [I.8, I.9]. La coalescence des particules au cours de leur croissance est à l'origine de la formation de liaisons interparticulaires très rigides [I.10 - I.13]. La structure primaire dépend également de la taille des particules qui est fortement corrélée à la méthode de synthèse; ainsi le taux d'agrégation, défini par le nombre moyen de particules par agrégats, diminue lorsque la taille des particules augmente. Il est donc plus faible pour les noirs thermiques que pour les noirs au four.

Herd et al. [I.14] ont classé les noirs de carbone en quatre catégories de forme d'agrégats représentées à la figure I.1. On distingue les agrégats sphériques constitués de particules de grande taille, des agrégats ellipsoïdaux, linéaires ou ramifiés qui sont observés dans les noirs de carbone à taille de particules plus réduite. Ainsi, l'agglomération est susceptible de former des vides internes qui sont pris en compte dans la mesure de la surface spécifique.

De nombreuses propriétés des noirs sont liées à la structure primaire ou plus précisément à la forme des agrégats. De fait, de nombreuses techniques ont été développées afin de corréler la structure primaire et les propriétés. La méthode empirique utilisant le phtalate de dibutyle (DBP) [I.15] permet par détermination du degré de structure primaire de différencier les noirs ayant des tailles de particules voisines. Le concept de dimension fractale [I.16], développé pour l'étude des agrégats de carbone à partir de clichés de microscopie électronique [I.17], de la diffusion de neutrons ou de la diffraction X aux petits angles, rend

compte notamment de la forme des agrégats, ainsi que la manière dont ils emplissent l'espace qui leur est offert.



**Figure L1:** Types de forme d'agrégats des noirs de carbone définies par Herd et al. [L14].

### La texture

La texture ou répartition des pores est étroitement liée à la forme des particules, des agrégats (microporosité et mésoporosité) et des agglomérats (macroporosité).

La texture d'un solide peut être définie par sa surface spécifique déterminée par la méthode BET, son volume poreux total et la distribution des rayons de ses pores, trois caractéristiques qui peuvent être déterminées à partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote.

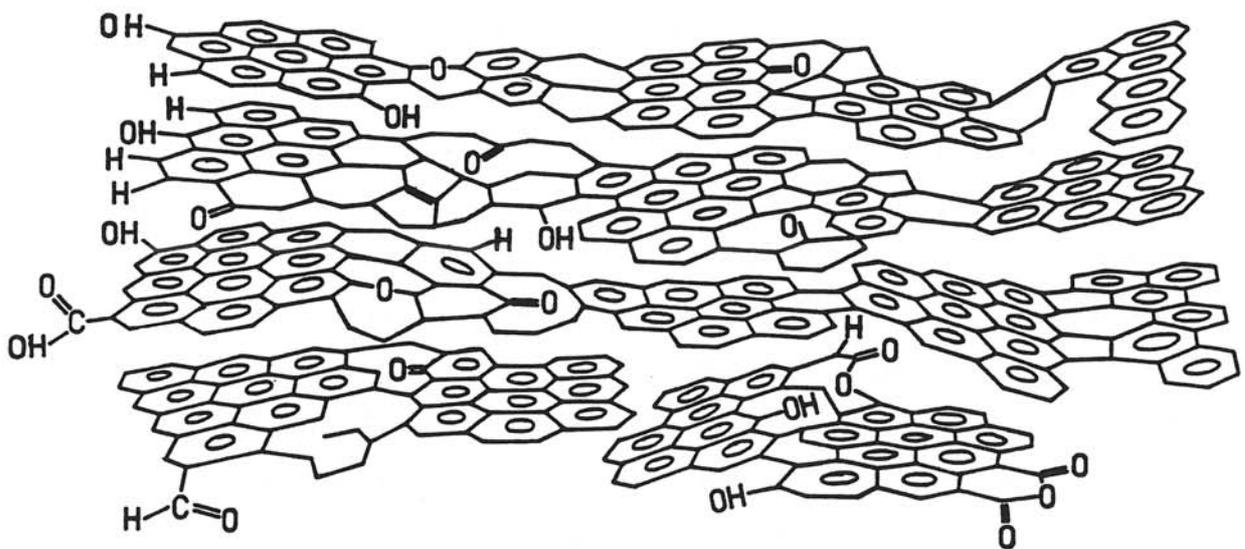
La texture des noirs de carbone joue un rôle important vis-à-vis de leur réactivité, notamment lors de la fluoration. En effet, pour réagir avec les atomes de carbone, les molécules de fluor doivent pénétrer tout d'abord à l'intérieur des macropores puis des micropores. La porosité des noirs de carbone est le plus souvent déterminée par la méthode BET qui rend compte de la porosité la plus importante.

Notons que la microporosité est prédominante dans les noirs de carbone commerciaux [I.18].

## Structure interne

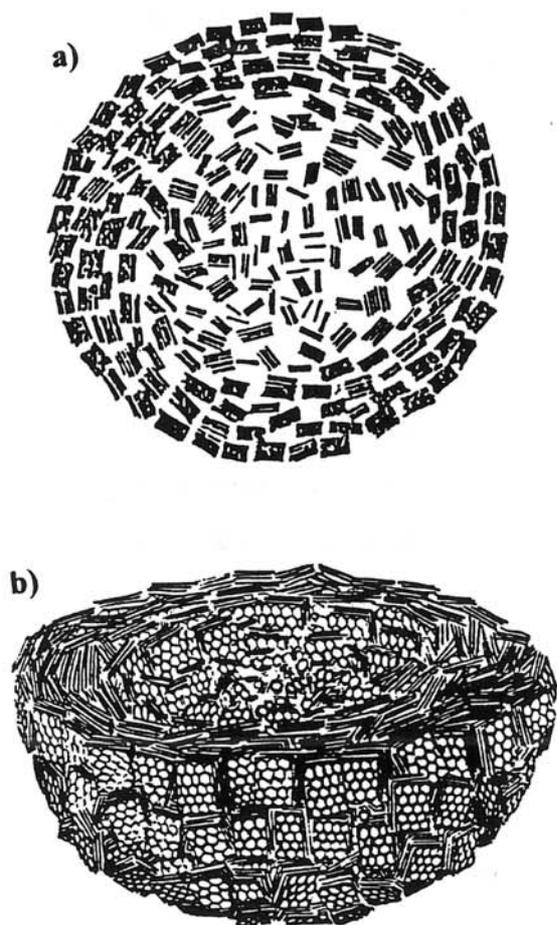
Les noirs de carbone possèdent une très faible cristallinité et présentent une structure caractérisée par l'absence d'ordre à longue distance. Cependant, il existe un ordre à courte distance qui leur confère un caractère micro- ou polycristallin. La structure de ces micro-domaines présente un caractère turbostratique. Dans ces domaines graphitiques, formés de quelques cycles benzéniques, la distance C-C intra-plan par rapport au graphite est conservée ( $d_{C-C} = 0,142$  nm). Par contre, la longueur de cohérence de ces domaines est très faible et comprise entre 1,5 et 4 nm [I.11, I.19]. De plus, les plans ne s'empilent pas régulièrement comme dans le cas du graphite mais subissent des rotations arbitraires les uns par rapport aux autres formant ainsi de petits cristallites définissant une structure appelée turbostratique. La distance inter-plans varie, selon le type de noirs et le degré de graphitisation, entre 0,343 et 0,456 nm [I.20]. La figure I.2 schématise les cristallites formés par la rotation des plans et illustre la dispersion importante de la distance inter-plans que peut présenter un noir de carbone [I.21, I.22]. Notons que la jonction entre les domaines graphitiques est appelée surface prismatique.

La structure interne des noirs de carbone est donc composée de petits cristallites qui sont joints par des zones moins ordonnées conservant plus ou moins un caractère aromatique et sur lesquelles des groupes fonctionnels de surface sont localisés (Figures I.3) [I.22].

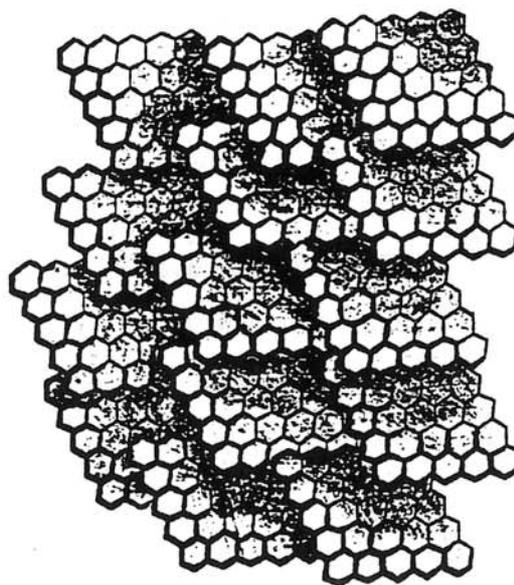


**Figure I.2:** Modèle de la surface des noirs de carbone selon Donnet et al. [I.22].

De nombreux modèles ont été proposés afin de schématiser la répartition et l'arrangement des cristallites du coeur jusqu'à la surface des particules. Après avoir amélioré les premiers modèles qui proposaient un arrangement aléatoire des cristallites, Hardling et Heckman [I.23] ont considéré que la répartition des cristallites était en forme de "pelure d'oignon" avec une orientation des cristallites parallèle à la surface de la particule. Cet arrangement, représenté à la figure I.3a, varie entre le pourtour et l'intérieur de la particule. La structure est plus organisée au fur et à mesure que nous nous éloignons du centre de la particule (Figure I.3b) [I.24]. Dernièrement, Donnet et Custodero [I.22] ont proposé, en accord avec les résultats d'analyse par microscopie à effet tunnel, un modèle d'organisation des cristallites en surface en forme d'écailles qui correspondraient en réalité aux recouvrements de plans graphitiques les uns au-dessus des autres (Figure I.4).



**Figure I.3:** Schématisation de structures internes de particules de noirs de carbone, modèles proposés par <sup>a)</sup> Heckman [I.23] et <sup>b)</sup> Heidenreich [I.24].



**Figure I.4:** Représentation de la surface des noirs de carbone sous forme d'écailles d'après Donnet et al. [I.22].

### I.3. Revue bibliographique: fluoration de matériaux carbonés

Les caractéristiques physico-chimiques du fluor que sont l'électronégativité extrêmement élevée (4,1 d'après l'échelle Allred et Rochow), la faible polarisabilité de l'ion F<sup>-</sup> ( $0,81 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ), la petite taille des atomes de fluor (rayon de Van der Waals de 0,135 nm) et sa faible énergie de dissociation ( $36 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), lui confèrent une réactivité très importante avec la plupart des éléments permettant ainsi l'obtention d'une gamme de fluorures extrêmement large.

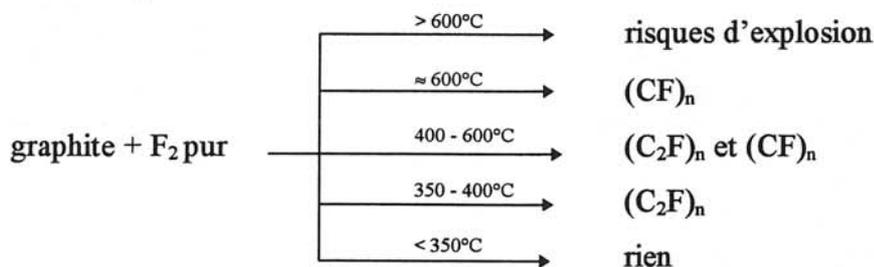
Ainsi, le fluor réagit avec le graphite pour former deux classes de composés fluorés:

- \* les fluorures de graphite (ou fluorographites) notés  $(\text{CF})_n$  et  $(\text{C}_2\text{F})_n$ ,
- \* les composés d'intercalation du fluor dans le graphite notés  $\text{C}_x\text{F}$ .

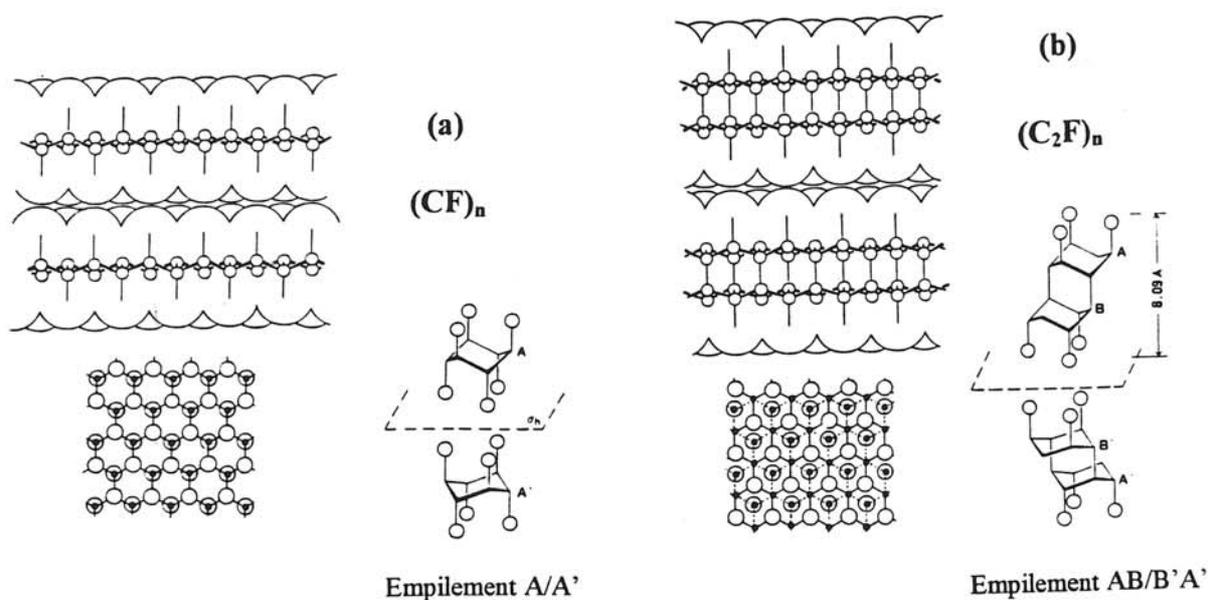
Ces deux types de composés se différencient par la nature des liaisons carbone-fluor qui sont en compétition, par leur structure et leurs propriétés. L'obtention préférentielle de l'un ou de l'autre type de composé dépend fortement des procédures expérimentales et des propriétés structurales du carbone de départ.

#### I.3.1. Les fluorures de graphite

Le fluor ne réagit avec les matériaux carbonés fortement cristallisés comme le graphite qu'à des températures de fluoration supérieures à  $350^\circ\text{C}$  pour former les fluorures de graphites  $(\text{CF})_n$  et  $(\text{C}_2\text{F})_n$ , également appelés fluorographites. Les différentes réactions de fluoration sont schématisées ci-après:



Ces composés fluorés mettent en jeu des liaisons carbone-fluor covalentes. Les atomes de carbone adoptent une hybridation  $\text{sp}^3$ . En outre, les plans graphènes et les cycles benzéniques perdent respectivement leur planéité et leur aromaticité pour former des plans aliphatiques plissés (Figure I.5).



**Figure I.5:** Structure des fluorures de graphite <sup>a)</sup>  $(CF)_n$  et <sup>b)</sup>  $(C_2F)_n$  [I.27].

L'absence d'électrons  $\pi$  délocalisés et le changement structural de ces composés fluorés sont à l'origine de leur caractère isolant. Depuis Ruff [I.25] en 1934 qui avait préparé un composé gris par réaction du fluor pur sur le graphite, de nombreux auteurs [I.26, I.27] ont synthétisé puis étudié ces composés à liaison covalente à l'aide de nombreuses techniques (diffraction des rayons X, RMN du  $^{19}F$ , ESCA, IR...) permettant ainsi de définir leurs propriétés structurales résumées dans le tableau I.1 [I.27].

	$(CF)_n$	$(C_2F)_n$	Graphite
Système cristallin	hexagonal	hexagonal	hexagonal
Paramètres de maille (nm)	$a = b = 0,250$ $c = 1,210$	$a = b = 0,250$ $c = 1,620$	$a = b = 0,246$ $c = 0,671$
Second moments ( $G^2$ )			
observés	10,6	10,2	-
calculés	10,2	10,2	-
Séquences d'empilement	A/A'/A/A'/	AB/B'A'/AB/	AB/AB/AB
Groupes d'espace	$P\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2$	$P6_3/mmc$

**Tableau I.1:** Propriétés structurales des fluorures de graphite et du graphite.

Du fait de la liaison antagoniste C-F qui possède un caractère covalent très marqué, la distance C-C devient égale à 0,153 nm au lieu de 0,141 nm pour le graphite. La distance C-F est, quant à elle, égale à 0,140 nm [I.28].

Les modifications structurales et électroniques sont à l'origine du caractère isolant des fluorures de graphite qui sont utilisés dans diverses applications comme par exemple dans le domaine des piles au lithium [I.29-I.31], des lubrifiants [I.32], des produits électrophotographiques [I.33, I.34].

Le fluor est le seul élément avec l'oxygène à établir des liaisons covalentes avec les atomes de carbone des plans graphènes. Cette aptitude découle directement de ses propriétés. L'halogénéation du graphite par le chlore, le brome ou l'iode qui ne possèdent pas l'ensemble de ces propriétés n'est pas susceptible de former les mêmes types de composés.

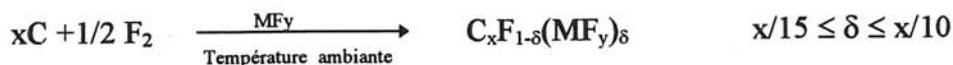
A basse température (< 300 °C), la réaction du fluor pur sur le graphite est considérablement réduite. En effet, les atomes de fluor qui possèdent une polarisabilité réduite sont fortement adsorbés en bordure des plans graphitiques, empêchant l'intercalation de se poursuivre. Dans ces conditions, la cinétique d'insertion est très lente, voire inexistante, et seule la surface réagit avec le fluor. Toutefois, la présence d'additifs permet l'obtention même à température ambiante d'un autre type de matériau: les composés d'intercalation du fluor dans le graphite (F-CIG).

### I.3.2. Les composés d'intercalation du fluor dans le graphite

Il est bien connu depuis les travaux de W. et G. Rüdorff (1947) [I.26] que le fluor peut être intercalé dans le graphite à température ambiante par fluoration gazeuse en présence de fluorure d'hydrogène gazeux (HF) ou des fluorures métalliques ( $MF_y$ ). Ces auteurs ont synthétisé des stades 1 de composition  $C_{3,6}F$  à  $C_6F$  en faisant réagir du fluor gazeux en présence de HF gazeux sur une poudre de graphite. En général, des molécules d'eau adsorbées sur les parois du réacteur réagissent avec le fluor gazeux produisant ainsi des traces de HF qui facilitent l'obtention de produits d'intercalation.

Les additifs utilisés, HF ou  $MF_y$ , forment par combinaison avec des ions fluorures des entités mobiles  $[(HF)_nF]^-$  ou  $(MF_y)^{n-}$  de tailles importantes. Leur mobilité est due à leur faible tendance à former des liaisons covalentes avec les atomes de carbone des plans graphènes. D'après Bartlett et al. [I.35], ces ions s'intercalent spontanément, formant un complexe  $C_x^{\delta+} HF_2^{\delta-}$  ou  $C_x^{\delta+} MF_{y+1}^{\delta-}$  dans les espaces interfeuilletés. Cette première étape a pour

conséquence une ouverture des galeries du graphite; les atomes de fluor diffusent alors très facilement dans ces galeries et s'intercalent par réaction d'échange pour former les complexes  $C_xF_{1-\delta}(HF)_\delta$  ou  $C_xF_{1-\delta}(MF_y)_\delta$ .



L'intercalation du fluor s'accompagne d'un transfert d'électrons du carbone vers le fluor conduisant à un composé d'intercalation accepteur dans lequel la planéité des plans graphènes et le caractère  $sp^2$  des atomes de carbone sont conservés. La teneur en fluor intercalé est étroitement corrélée à l'additif utilisé, à son acidité de Lewis et à sa pression partielle. Le taux d'intercalation dépend également de la voie de synthèse choisie à savoir liquide, gazeuse ou électrochimique. Depuis les premiers composés d'intercalation synthétisés par W. et G. Rüdorff [I.26] de nombreuses méthodes de synthèse ont été développées.

### I.3.2.1. Les différentes voies de synthèses

#### **\* $F_2$ gazeux en présence de HF:**

Parmi les divers additifs, HF gazeux a été largement utilisé pour améliorer la cinétique d'intercalation [I.36-I.38]. Dans le produit final, des espèces mobiles  $HF_2^-$  coexistent avec le fluor intercalé entre les plans graphitiques. La composition la plus riche en fluor correspond à un rapport C/F égal à 2,5.

#### **\* $F_2$ gazeux en présence de fluorures solides (LiF, AgF, MgF<sub>2</sub>,...):**

Les fluorures utilisés jouent le rôle de catalyseur à la surface du graphite. Lorsque le fluor gazeux utilisé est fortement purifié (traces de HF < 0,01 %), le produit obtenu est de grande pureté [I.39]. Bien que la cinétique soit lente, les composés les plus riches en fluor sont généralement caractérisés par un mélange de stades 1 et 2.

**\* Bulle à bulle de fluor gazeux dans HF anhydre liquide:**

Les composés obtenus par Bartlett et al. [I.40] à l'aide de cette technique sont rapidement formés et présentent des compositions variant de  $C_{2,8}F(HF)_{0,4}$  à  $C_{16}F(HF)_{4,3}$ . La majorité des molécules de HF est éliminée par pompage, toutefois une faible quantité demeure entre les plans graphènes. La composition la plus riche en fluor correspond à un rapport C/F égal à 1,3 [I.41].

**\*  $F_{2(g)} + HF (< 1\%) + \text{fluorures gazeux } (SbF_5, WF_6, MoF_6, IF_5, \dots)$ :**

La synthèse des composés d'intercalation est réalisée dans un four à deux zones chauffantes. Cette méthode développée par Hamwi et al. [I.42] permet d'obtenir au mieux un composé  $C_3F_{1-\delta}(MF_n)_\delta$  de stade 1 contenant une faible quantité de phase de stade 2.

**\* Synthèse électrochimique:**

La synthèse des composés d'intercalation du fluor dans le graphite est réalisée par polarisation anodique d'électrode en graphite dans HF liquide anhydre, en solution aqueuse de HF à température ambiante ou dans  $KF \cdot 2HF$  fondu à environ  $100^\circ C$ . Les composés obtenus sont les suivants [I.28, I.36]:

- à partir de HF liquide anhydre:  $C_{5,5}F(HF)_{1,8}$  de stade 1 dont la composition est légèrement modifiée après pompage sous vide  $C_{5,5}F(HF)_{0,2}$ ,
- à partir d'une solution aqueuse de HF:  $C_xF(HF)_y$  de stade 2,
- à partir de  $KF \cdot 2HF$  à  $100^\circ C$ :  $C_xHF_2$  de stade 4.

Récemment, une nouvelle méthode utilisant un électrolyte solide ( $PbSnF_4$ ) a été appliquée à la synthèse de composés d'intercalation [I.43]. Les composés obtenus sont essentiellement de stade 1, ou de stade 1 avec des traces de stade 2. La plus forte teneur en fluor intercalé correspond à un composé de stade 1 de composition  $C_{2,4}F$ .

Les principaux travaux sont résumés dans le tableau I.2.

Quel que soit le procédé de synthèse, les F-CIG obtenus sont en fait des composés ternaires  $C_xF_{1-\delta}(HF)_\delta$  ou  $C_xF_{1-\delta}(MF_y)_\delta$ . La teneur en HF ou en  $MF_y$  étant faible ( $x/15 \leq \delta \leq x/10$ ), leur détection par diffraction des rayons X est rendue très difficile. Ces composés sont donc généralement notés  $C_xF$  par simplification.

Précurseurs et additifs	Composés obtenus (stades)	Références: auteurs et date
$F_2 + HF_{(g)}$	$C_4F$ (1)	W. et G. Rüdorff (1947) [I.26]
$F_2 + HF_{(g)}$	$C_4F$ à $C_{4,3}F$ (1) $C_{2,5}F$ à $C_{3,75}F$ (1)	R.J. Lagow (1972) [I.36] T. Mallouk (1985) [I.35]
$F_2 +$ fluorures métalliques solides	$C_4F$ à $C_{16}F$ (1 à 4)	T. Nakajima (1981) [I.39, I.27]
$F_2 + AHF_{(l)}$	$C_{1,3}F$ à $C_6F$ (1)	N. Bartlett et al (1983) [I.40, I.37, I.35, I.41]
$F_2 +$ faible quantité de fluorure ( $HF$ , $AsF_5$ , $IF_5$ ou $OsF_6$ )	$C_2F$ à $C_{16}F$ (1 à 4)	H. Selig et al (1983) [I.38, I.44]
$F_2 + HF_{(g)} +$ fluorure gazeux ( $IF_5$ , $WF_6$ ou $MoF_6$ ....)	$C_{1,3}F$ à $C_6F$ (1)	A. Hamwi et al (1988) [I.42]

(g): gazeux;  $AHF_{(l)}$ : HF liquide anhydre.

**Tableau I.2: Composés d'intercalation obtenus à l'aide de différentes voies de synthèse.**

### I.3.3. Les noirs de carbone fluorés

En raison des applications potentielles des fluorures de graphite (voir I.3.1.), de nombreuses études ont été consacrées à la préparation de matériaux carbonés fluorés  $CF_x$ . Toutefois, les travaux relatifs à la fluoration des noirs de carbone sont peu nombreux. La nature et la composition des composés obtenus par fluoration des noirs de carbone dépendent fortement de la méthode de fluoration gazeuse qui peut être réalisée à haute température (entre 300 et 600°C) ou à température ambiante.

#### \* Fluoration gazeuse à haute température (entre 300 et 600°C):

Watanabe et al. [I.45] indiquent que la réactivité à haute température des noirs de carbone vis-à-vis du fluor dépend de la température de fluoration mais également de la cristallinité de ces derniers. Ces auteurs obtiennent, par fluoration à 380, 400 et 450°C de noirs

de carbone (traités préalablement à 2500°C), des composés fluorés de compositions  $CF_{0,85}$ ,  $CF_{0,90}$  et  $CF_{1,00}$  dont les spectres de diffraction X présentent des similitudes avec ceux des fluorures de graphite. Par ailleurs, la vitesse de réaction est initialement très rapide puis diminue considérablement en raison de la formation de fluorure de graphite à la surface des particules, ce qui inhibe la pénétration du fluor à l'intérieur du noir. D'autre part, la réactivité des noirs de carbone dépend fortement du traitement préalable à haute température qui définit leur cristallinité. La réactivité des noirs de carbone est d'autant plus faible que l'organisation structurale est élevée.

Meshri et al. [I.46] ont également étudié la fluoration à haute température des noirs de carbone: les compositions des composés fluorés obtenus varient entre  $CF_{0,48}$  et  $CF_{1,2}$ .

**\* Fluoration gazeuse à température ambiante:**

En raison de leurs morphologie et structure particulières, les noirs de carbone sont beaucoup plus réactifs que le graphite vis-à-vis du fluor à température ambiante. Leur réactivité dépend essentiellement de leur surface spécifique. Watanabe et al. [I.45] indiquent que la prise de masse enregistrée au cours des traitements sous  $F_2$  pur des noirs de carbone augmente rapidement pour atteindre une valeur de saturation. Le processus de fluoration des noirs de carbone à température ambiante semble donc limité. La fluoration de noirs de carbone de surfaces spécifiques égales à 81, 89 et 299  $m^2/g$  a permis d'obtenir respectivement des composés  $CF_{0,02}$ ,  $CF_{0,03}$  et  $CF_{0,14}$ .

## I.4. Techniques de fluoration choisies

### I.4.1. Fluoration gazeuse

#### I.4.1.1. Synthèse des composés d'intercalation

Comme nous venons de le présenter, les voies de synthèse permettant d'intercaler le fluor entre les plans graphènes sont nombreuses et variées. Dans le cadre de notre étude, la fluoration gazeuse des matériaux carbonés a été réalisée en présence d'acide fluorhydrique gazeux dans un équipement conventionnel, décrit précédemment [I.47]. L'échantillon est introduit dans un réacteur en nickel, dégazé sous vide, puis traité sous atmosphère fluorée en présence d'acide fluorhydrique gazeux. L'influence de la concentration en HF et de la pression de  $F_2$  a été étudiée grâce à trois méthodes A, B et C faisant intervenir:

- \* des concentrations en HF faibles ( $\leq 0,1\%$ ) pour une pression de  $F_2$  de 1 bar (méthode A),
- \* des concentrations en HF élevées ( $\approx 10\%$ ) pour une pression de  $F_2$  de 1 bar (méthode B),
- \* des concentrations en HF moyennes ( $\approx 1\%$ ) pour une pression de  $F_2$  de 10 bar (méthode C).

Dans les deux derniers cas, 0,1 bar de HF est introduit en premier lieu dans le réacteur et la pression désirée est ajustée avec  $F_2$ . Les 10 bars de pression sont obtenues par condensation du fluor à l'aide de l'azote liquide. Dans tous les cas, la réaction est réalisée à température ambiante pendant plusieurs jours.

En présence de HF, la cinétique d'intercalation est considérablement améliorée. Le composé d'intercalation est élaboré dès les premiers instants de la réaction [I.29] et aucune prise de masse supplémentaire n'est observée au-delà de quelques jours. Des traitements réalisés pendant des durées allant jusqu'à 50 jours n'améliorent pas l'intercalation. Le temps de traitement n'est donc pas un paramètre prédominant.

#### I.4.1.2. Procédure de fluoration gazeuse des noirs de carbone

En raison de leur porosité importante et de leur surface spécifique élevée, les noirs de carbone sont très réactifs vis-à-vis du fluor et brûlent lorsqu'on les traite sans précaution particulière sous fluor pur (formation de  $CF_4$ ). En conséquence, la fluoration des noirs de carbone a été réalisée sous fluor dilué dans de l'azote à température ambiante dans une unité

de fluoration horizontale mise au point à l'Institut [I.47]. Cet équipement contient un réservoir secondaire permettant d'isoler la réserve principale de fluor et de diluer si nécessaire le fluor dans l'azote. Le mélange gazeux passe à travers une colonne contenant du fluorure de sodium afin de piéger les traces de HF résiduelles. La pression du mélange introduit dans le réacteur est de 1 bar.

## I.4.2. Fluoration par voie plasma radiofréquence

### I.4.2.1. Définition d'un plasma froid

Un plasma est obtenu par dissociation d'un gaz moléculaire en entités neutres ou chargées. La charge résultante des espèces qui le constitue est nulle. Un plasma est donc électriquement neutre. Les sources d'énergie nécessaires pour dissocier les molécules sont de deux types permettant de définir deux types de plasmas. D'une part, les plasmas chauds dans lesquels l'ionisation des espèces est provoquée par une température suffisamment élevée ( $> 10000^{\circ}\text{C}$  pour les plasmas d'arc). Ce type de plasma est donc en équilibre thermodynamique.

D'autre part, les plasmas froids sont obtenus par une excitation électromagnétique qui dissocie les molécules par impacts électroniques inélastiques en fragments chimiquement actifs. Les électrons acquièrent des énergies suffisamment élevées en raison de leur faible masse, pour provoquer des chocs inélastiques d'ionisation, d'excitation et de dissociation. La diversité de ces phénomènes et des espèces présentes confère au plasma une complexité qui rend leur étude fondamentale difficile. Les plasmas froids, obtenus à des températures inférieures à  $100^{\circ}\text{C}$ , sont hors d'état d'équilibre thermodynamique ce qui les distingue des plasmas chauds.

#### a) Comment créer un plasma froid ?

Les décharges en courant continu (d'arc, couronne, luminescente) sont adaptées aux études fondamentales car les phénomènes mis en jeu sont assez simples. Dans la pratique, la décharge est plutôt entretenue en courant alternatif. La fréquence d'excitation permet de distinguer trois types de plasmas excités dans différents réacteurs [I.48]:

\* Les plasmas radiofréquence (rf) basse fréquence, allant de quelques kHz à 500 kHz.

\* Les plasmas rf haute fréquence allant de quelques MHz à 50 MHz excités dans des réacteurs tubulaires, planaires (RIE ou MIE) ou triodes. La fréquence la plus souvent utilisée est de 13,56 Mhz.

\* Les plasmas excités en micro-onde de fréquence supérieure à 300 MHz (principalement 2,45 GHz) peuvent être obtenus dans un réacteur Résonance Cyclotronique Electronique (ECR).

Chaque type de réacteur correspond à un plasma qui lui est caractéristique et qui est sélectionné en fonction des objectifs du traitement. Dans certains cas, l'échantillon est situé hors du plasma, le réacteur est alors appelé post-décharge [I.49]. Il existe également des réacteurs inductifs à plasmas denses (Hélicon) [I.50].

### b) Processus inélastiques et nature des espèces coexistant dans les plasmas froids

La dissociation des molécules par impacts électroniques inélastiques est à l'origine de la formation d'espèces chargées (ions) et d'entités neutres ou métastables (radicaux). Elles se forment et réagissent ensemble selon certaines réactions résumées dans le tableau I.3.

Ionisation	$e^- + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e^- \text{ (choc inélastique)}$ $Ar + Ar^+ \rightarrow Ar^+ + Ar \text{ (transfert de charge)}$ $Ar + Ar^+ \rightarrow Ar^+ + Ar^+ + e^- \text{ (impact ionique)}$
Excitation électronique	$e^- + M \rightarrow M^* + e^-$
Désexcitation	$M^* \rightarrow M + h\nu \text{ (relaxation)}$ $M^* \rightarrow R_1^* + R_2^* \text{ (dissociation en fragments neutres ou radicaux)}$ $M^* \rightarrow M^+ + e^- \text{ (auto-ionisation)}$ $M^+ \rightarrow R_1^+ + R_2^*$
Dissociation	$O_2 + e^- \rightarrow O + O + e^-$
Recombinaison radicalaire	$CF_3^* + CF_3^* \rightarrow C_2F_6$

**Tableau I.3: Exemples de réactions susceptibles de se produire dans un plasma.**

Les réactions radicalaires, nécessitant beaucoup moins d'énergie que les réactions d'ionisation, ont lieu plus fréquemment. De nombreux modèles décrivant les réactions chimiques qui se produisent dans des plasmas de  $\text{CF}_4$  [I.51],  $\text{O}_2$  [I.52],  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  [I.53],  $\text{CF}_4 + \text{H}_2$  [I.54],  $\text{SF}_6$  [I.55] et  $\text{SF}_6 + \text{O}_2$  [I.56], ont été proposés.

### c) Caractéristiques physiques

Un plasma froid est électriquement neutre, il est donc constitué d'une densité d'ions positifs égale à celle des électrons. Pour une pression de 0,1 torr sous excitation rf à 13,56 MHz, cette densité est de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .

Malgré son caractère électrique neutre, un plasma froid possède un potentiel électrostatique moyen positif appelé potentiel plasma  $V_p$ . Par conséquent, le plasma ne "se vide" pas de ces électrons. Lorsque l'on dispose un échantillon isolé dans un plasma, les électrons s'accumulent sur la surface jusqu'à ce que l'égalité des densités de courant des électrons et des ions soit atteinte. L'échantillon se trouve alors à une tension négative appelée potentiel flottant  $V_f$  et devient soumis au bombardement d'ions d'énergie moyenne  $q(V_p - V_f)$  ou  $q[U_{dc} + (V_p - V_f)]$  si l'échantillon isolé s'autopolarise négativement par rapport à  $V_p$ , par une tension  $U_{dc}$  [I.57] qui sera:

$$U_{dc} = -[(V_p - V_f) + (kT_e/q) \ln (I_0 q U_{rf} / kT_e)]$$

où  $U_{rf}$  est la tension d'alimentation de l'électrode couplée capacitivement au plasma. L'énergie des ions varie de 20 à 500 eV selon les conditions du plasma.

### d) Les paramètres de l'interaction particules-surface

On peut définir trois classes de paramètres influençant le traitement par plasma:

#### \* Les paramètres caractéristiques du réacteur:

La géométrie du réacteur gouverne l'écoulement des gaz au sein de la décharge. Le volume du réacteur et la forme des électrodes influent directement sur les caractéristiques du plasma (contrôle de l'énergie et du flux des ions,...). La nature des espèces présentes dans le

plasma dépend fortement de la distance qui séparent les deux électrodes. Une distance trop faible cause l'extinction du plasma.

**\* Les paramètres liés aux conditions opératoires:**

Il s'agit des paramètres modulables tels que la nature et la composition du mélange gazeux, le débit de gaz, la pression, la puissance du générateur radiofréquence et le temps de traitement. Comme nous le montrerons par la suite, certains de ces paramètres sont interdépendants et favorisent certains phénomènes plutôt que d'autres.

**\* Les paramètres liés à l'échantillon:**

La texture de l'échantillon joue un rôle capital dans les phénomènes d'interactions particules-surface car c'est elle qui détermine la surface active exposée au plasma; ainsi, à degré d'ordre structural similaire, un matériau carboné très poreux (surface spécifique élevée) interagira beaucoup plus qu'un matériau dont la surface est "lisse". La taille, la forme et la localisation de l'échantillon dans le réacteur peuvent causer des réactivités variables. Enfin, la nature chimique du substrat et sa température influent également sur ces interactions.

Ainsi, en fonction de ces paramètres, la réaction des particules sur la surface de l'échantillon peut donner lieu à:

- \* une **pulvérisation** (interactions ions-surface),
- \* un dépôt: **polymérisation** (interactions radicaux  $CF_x^\bullet$  -surface),
- \* une réaction chimique: **gravure** (interactions radicaux  $F^\bullet$ -surface avec formation d'espèces volatiles), **dépôts réactifs** (interactions radicaux  $F^\bullet$ -surface).

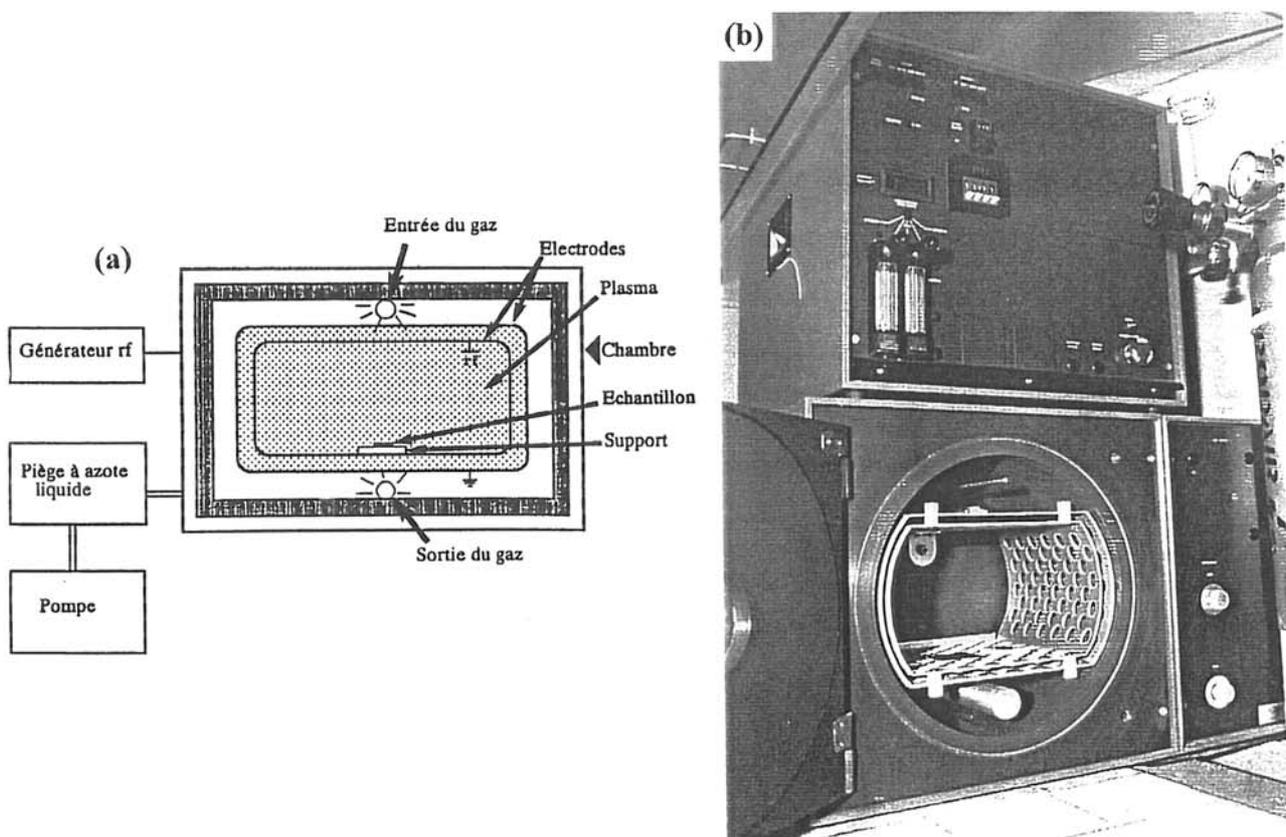
L'objectif de notre étude étant de comparer les deux techniques de fluoration, il est nécessaire que les réactions soient de même nature c'est-à-dire conduisent à une modification chimique des matériaux. Le réacteur plasma et les conditions de traitement doivent être choisis de manière à favoriser la production d'espèces actives (neutres et les radicaux) susceptibles de promouvoir les dépôts réactifs.

### I.4.2.2. Fluoruration des matériaux carbonés par voie plasma radiofréquence: Dépôts réactifs

#### a) Description du dispositif expérimental

Nous avons choisi d'utiliser un réacteur tubulaire industriel de type SE80 Barrel-Plasma Technology System (Figure I.6) dans lequel le plasma est excité à 13,56 MHz. L'équipement est composé de deux électrodes en aluminium recouvertes d'une pellicule d'alumine protectrice. L'échantillon est disposé sur l'électrode interne reliée au générateur radiofréquence via une capacité. Le condensateur empêche qu'un courant soit extrait du plasma. L'échantillon ainsi isolé est polarisé négativement par rapport au potentiel du plasma. L'électrode externe est quant à elle reliée à la terre.

Le mélange gazeux est dissocié dans l'espace interélectrode sous l'impact des électrons. Les espèces réactives formées diffusent vers le centre du réacteur où se trouve l'échantillon pour former un plasma de diffusion pauvre en ions et en électrons. Une pompe à vide primaire (Edwards type E2M40) munie d'un piège à azote liquide maintient une pression de quelques mtorr à l'intérieur du réacteur et assure l'évacuation des gaz résiduels.

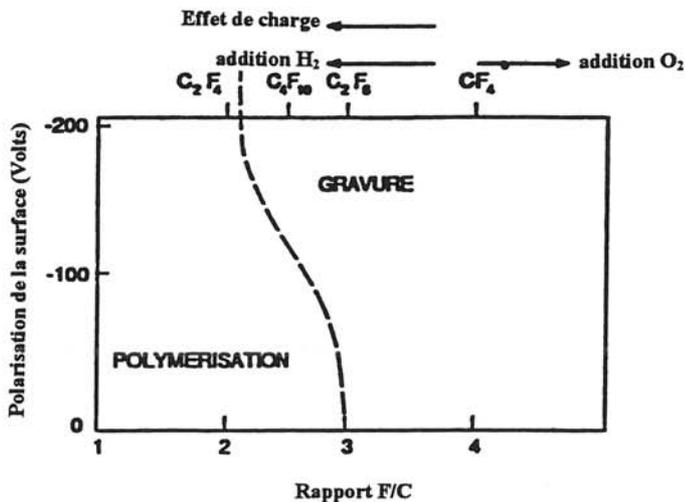


**Figure I.6:** <sup>a)</sup> Schématisation du réacteur plasma et <sup>b)</sup> photo de l'équipement utilisé à l'ICMCB.

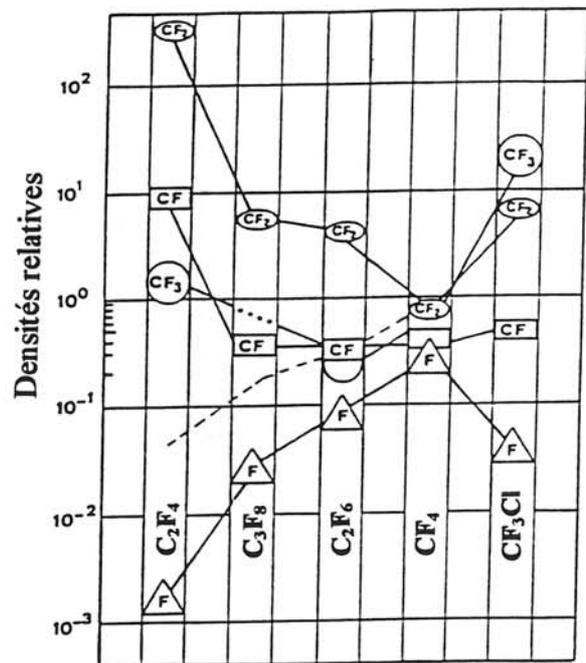
## b) Les précurseurs gazeux

La nature du précurseur gazeux, la composition du mélange gazeux (ajout d'oxygène ou d'hydrogène) et le potentiel électrique de la surface de l'échantillon déterminent le procédé réactionnel (polymérisation ou gravure-dépôt réactif). Les domaines d'existence de ces deux procédés sont représentés à la figure I.7 dans le cas de traitements de silicium par voie plasma fluorocarboné [I.58]. Afin de favoriser les réactions chimiques (gravure ou dépôt réactif en fonction de l'échantillon), le rapport F/C du précurseur gazeux doit être suffisamment élevé. Le rapport atomique F/C élevé du tétrafluorométhane ( $F/C = 4$ ) conduit à la formation d'espèces radicalaires actives  $F^\bullet$ ,  $CF^\bullet$ ,  $CF_2^\bullet$  et  $CF_3^\bullet$ . D'autre part, parmi les fréons  $C_nF_{2n+2}$ , le tétrafluorométhane  $CF_4$  est celui, comme le montre la figure I.8, qui produit par dissociation électronique les concentrations relatives en  $F^\bullet$  les plus importantes. En conséquence,  $CF_4$  est celui qui possède la plus grande aptitude ( $CF_4 > C_2F_6 > C_3F_8 > C_2F_4$ ) à induire une réaction chimique.

Comparativement au fluor et à  $NF_3$ , le tétrafluorométhane présente un avantage supplémentaire. Il est très stable hors du plasma (à l'état moléculaire) car son enthalpie de dissociation est élevée (543,5 kJ/mole).



**Figure I.7:** Frontière entre les processus de polymérisation et de gravure en fonction du rapport F / C caractéristique du monomère fluorocarboné [I.58].



**Figure I.8:** Concentrations relatives des radicaux  $CF_x^\bullet$  et du fluor dans des plasmas obtenus à partir de certains fréons  $C_nF_{2n+2}$  et du tétrafluoroéthylène [I.59].

## I.5. Conclusions

Les matériaux carbonés choisis couvrent quasiment toute la gamme d'organisations structurales de la famille des carbones graphitables. La palette s'étend des fibres hautement graphitées dont l'anisotropie est similaire à celle du graphite aux noirs de carbone que l'on peut définir comme "amorphe" à l'échelle macroscopique, en passant par des matériaux à degré d'organisation structurale intermédiaire appelés turbostratiques.

Le degré de graphitisation de ces matériaux carbonés est un paramètre de choix pour l'étude de la fluoration gazeuse. En effet, la réactivité sous fluor gazeux est essentiellement gouvernée par cet aspect structural.

Bien que la texture des carbones ait également son importance sur la réactivité avec le fluor à l'état gazeux, son influence est beaucoup plus marquée dans le cas des traitements par voie plasma. En effet, les phénomènes mis en jeu étant des interactions particules-surface, la texture définit en quelque sorte la surface active qui est soumise au plasma. La réactivité des carbones vis-à-vis du plasma fluoré est en grande partie gouvernée par ce paramètre. Les fibres de carbone et les matériaux massifs (pyrocarbone et graphite exfolié) possèdent une texture très réduite qui se traduit par des surfaces spécifiques faibles. Par conséquent, leurs réactivités sous plasma sont corrélées à la teneur en défauts à l'extrême surface. Quant aux noirs, lorsqu'ils sont constitués de particules de grandes tailles, leur surface spécifique est faible; c'est le cas des noirs thermiques. Au contraire, la texture des noirs au four dont les agrégats sont formés de petites particules est très importante.

La disparité des caractéristiques structurales et physico-chimiques des matériaux carbonés sélectionnés nous permettra d'étudier et de comparer leurs réactivités. A la différence du traitement de fluoration par voie gazeuse, le traitement par voie plasma ne modifie que la surface du matériau carboné traité. En conséquence, notre étude consistera également à définir les mécanismes de fluoration mis en jeu par voie gazeuse et par voie plasma radiofréquence et à comparer les effets induits par ces deux types de traitement de fluoration.

## I.6. Références

- [I.1] M. Ricci, Thèse Univ. Bordeaux I, N° d'ordre 644 (1991).
- [I.2] J.B. Donnet, R. C. Bansal et O.P. Bahl, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Vol. 2 (1992) 677.
- [I.3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain et H. A. Goldberg, In *Graphite Fibers and Filaments*, Springer series in materials science, Vol. 5 (1988).
- [I.4] J. Goma et A. Oberlin, *Thin Solid Films* 65 (1980) 221.
- [I.5] "Les carbones", Tome II, Ed. Masson et Cie, Paris (1965).
- [I.6] P. A. Tessnar, in Jr. P. L. Walker et P. A. Thrower, Eds Marcel Dekker N.Y., *Chemistry and Physics of carbon*, Vol. 19 (1984) 67-161.
- [I.7] F. Carmona, *Ann. Chim. Fr.* 13 (1988) 395.
- [I.8] J. B. Donnet, A. Voet, *Carbon Black*, Chap. 2; Dekker; N.Y. (1976).
- [I.9] A. I. Medalia, F. A. Heckman, *J. Colloid and Interface Sci.* 36 (1971) 173.
- [I.10] A. I. Medalia, F. A. Heckman, *Carbon* 7 (1969) 567.
- [I.11] D. Rivin, *Rubber Chem. Technol.* 44, 2 (1971) 307.
- [I.12] A. I. Medalia, *J. Colloid. Interface Sci.* 24 (1967) 393.
- [I.13] W. M. Hess, L. L. Ban, G. C. Mc Donald, *Rubber Chem. Technol.* 42 (1969) 1209.
- [I.14] C. R. Herd, G. C. Mc Donald et W. M. Hess, *Rubber Chem. Technol.*, 65 (1991) 1.
- [I.15] A. I. Medalia, *J. Colloid Interface Sci.*, 32 (1970) 115.
- [I.16] B. B. Mandelbrot, *Fractals: Form, Chance and Dimension*; W.H. Freeman and Co.; San Fransisco (1977).
- [I.17] L. Salome et F. Carmona, *Carbon* 29 (1991) 599.
- [I.18] W. M. Hess et C. R. Herd, *Carbon black science and technology* (Ed. by J. B. Donnet and W. Wang), 2<sup>ième</sup> Ed. Marcel Dekker, New York (1993).

- [I.19] M.L. Rudee, *Carbon* 5 (1967) 155.
- [I.20] P.A. Marsh, A. Voet, T.J. Mullens, L.D. Price, *Rubber Chem. Technol.* 43 (1970) 470.
- [I.21] A. Oberlin, M. Villey, A. Combaz, *Carbon* 18, 5 (1980) 347.
- [I.22] J.B. Donnet, E. Custodero, *Carbon* 30, 5 (1992) 813.
- [I.23] F. A. Heckman, D.F. Hardling, *Rubber Chem. Technol.* 39 (1966)1.
- [I.24] R. D. Heidenreich, W. M. Hess et L. L. Ban, *J. Appl. Cryst.* 1 (1968) 1.
- [I.25] O. Ruff, O. Bretschneider et F. Ebert, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 217 (1934) 1.
- [I.26] W. Rüdorff et G. Rüdorff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 253 (1947) 281.
- [I.27] T. Nakajima et N. Watanabe, "Graphite fluorides and carbon fluorine compounds", CRC Press, Boca Raton, Ann. Arbor, Boston, 1991.
- [I.28] H. Touhara, K. Kadono, Y. Fujii et N. Watanabe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 544 (1987) 7.
- [I.29] R. J. Brodd, A. Kozawa et K. V. Kordesch, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 271.
- [I.30] N. Watanabe, T. Kidekazu, T. Nakajima, N. Bartlett, T. Mallouk et H. Selig, In *Inorganic Solid Fluorides Chemistry and Physics*, Ed. par P. Hagenmuller (Academic, Orlando, F. L., 1985) 331.
- [I.31] L. Maloney, *Design News*, 42 (1986) 70.
- [I.32] R. Fusaro, *Wear*, 53 (1979) 303.
- [I.33] T. Hasegawa, H. Toma, K. Satomi et T. Migamae, US Patent N° 4,141,849 (1979).
- [I.34] M. Luly, G. Lockyer, R. Eibeck et J. Gaynoer, US Patent N° 4,524,119 (1985).
- [I.35] T. Mallouk, B.L. Hawkins, M.P. Conard, K. Zilm, G.E. Marciel et N. Bartlett, *Phil. Trans. Royal Soc., London*, A314 (1985) 179.
- [I.36] R.J. Lagow, R.B. Badachhape, P. Ficalora, J.L. Wood et J.L. Margrave, *Syn. Inorg. Metal Org. Chem.*, 2 (1972) 145.
- [I.37] T. Mallouk et N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 103 (1983).
- [I.38] I. Palchan, D. Davidov et H. Selig, , *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 657 (1983).

- [I.39] T. Nakajima, M. Kawaguchi et N. Watanabe, *Z. Naturforsch.*, 36b (1981) 1419.
- [I.40] H. Takenaka, M. Kawaguchi, M. Lerner et N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1431 (1987).
- [I.41] R. Hagiwara, M. Lerner et N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 573 (1989).
- [I.42] A. Hamwi, M. Daoud et J. C. Cousseins, *Synth. Metals*, 26 (1988) 89.
- [I.43] Y. Matsuo, T. Nakajima et M. Motoyama, *Tanso* 160 (1993) 272.
- [I.44] D. Vaknin, I. Palchan, D. Davidov, H. Selig et D. Moses, *Synth. Metals*, 16 (1986) 349.
- [I.45] N. Watanabe, T. Nakajima, H. Touhara, In *Studies in Inorganic Chemistry, Graphite Fluorides*, vol. 8 Elsevier, Amsterdam (1988).
- [I.46] D. T. Meshri, *Polymer News*, 6 (1980) 200.
- [I.47] J. Grannec et L. Lozano, In *Inorganic Solid Fluorides*, (Ed. by P. Hagenmuller) p18, Academic Press, New York (1985).
- [I.48] D. M. Manos et D. L. Flamm, *Plasma etching- An introduction*, Academic Press (1989).
- [I.49] J.A. Bandur, *J. Vac. Sci. Technol.* 13 (1976) 1023.
- [I.50] A. Bouchoule et al., *Proc. of the 5 th Symp. on plasma Processing*, Electrochem Soc. Proc. vol 85-1 (1985) 399.
- [I.51] K. R. Ryan et I. C. Plumb, *Plasma Chem. and Plasma Process.* 6 (1986) 231.
- [I.52] G. Gousset, M. Touzeau, M. Vialle, C. M. Ferreira, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (1989) 189.
- [I.53] K. R. Ryan et I. C. Plumb, *Plasma Chem. and Plasma Process.* 6 (1986) 205.
- [I.54] S. Venkatesan, I. Trachtenberg, T. Edgar, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2280.
- [I.55] L. E. Kline, *IEEE Trans. Plasma Science* P 5-14 (1986) 145.
- [I.56] K.R. Ryan et I.C. Plumb, *Plasma Chem. and Plasma Process.* 10 (1990) 207.
- [I.57] G. Turban, *Interactions plasma froid - matériaux*. -Ed. C. Lejeune, Les éditions de physique, 79 (1988).

[I.58] H. F. Winters et M. Inokuti, *Phys. Rev. A* 25 (1982) 1420.

[I.59] R. D'Agostino, P. Capezzuto, G. Bruno et F. Cramarossa, *Pure and Appl. Chem.*, 57 (1985) 1287.

## CHAPITRE II

### TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

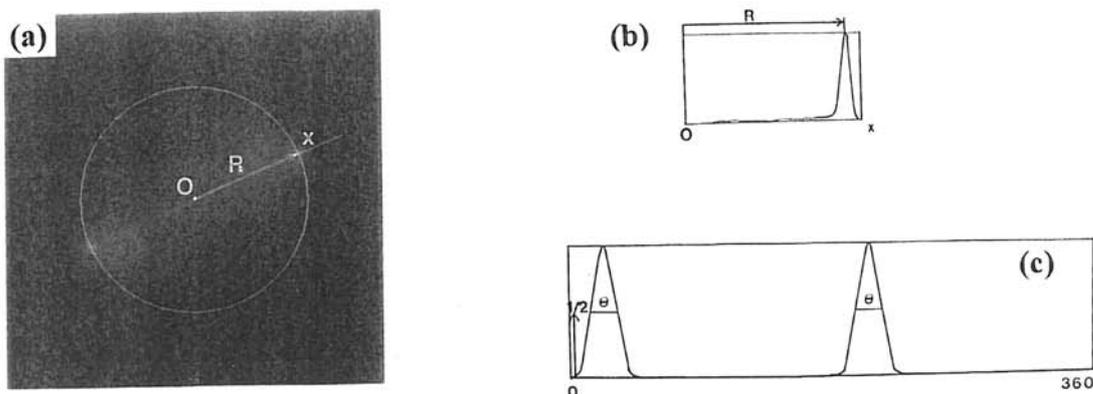
<b>II.1. Analyse microstructurale.....</b>	<b>34</b>
II.1.1. La microscopie électronique en transmission.....	34
II.1.2. La microscopie à effet tunnel.....	35
<b>II.2. Caractérisation structurale.....</b>	<b>36</b>
II.2.1. La diffraction des rayons X.....	36
II.2.1.1. Structure cristalline des matériaux.....	36
II.2.1.2. Orientation préférentielle des cristallites.....	36
<b>II.3. Analyse des surfaces.....</b>	<b>38</b>
II.3.1. Spectroscopie d'électrons Auger.....	38
II.3.2. Spectroscopie de photoélectrons.....	39
<b>II.4. Analyse thermique.....</b>	<b>40</b>
II.4.1. Analyse thermogravimétrique.....	40
II.4.2. Analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée couplée à un spectromètre de masse quadripolaire.....	40
<b>II.5. Caractérisation électrique.....</b>	<b>42</b>
II.5.1. Mesure des résistivités électriques.....	42
<b>II.6. Références.....</b>	<b>43</b>

## II.1. Analyse microstructurale

### II.1.1. La microscopie électronique en transmission

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) a été utilisée pour caractériser la microstructure des fibres de carbone. Les fibres sont, tout d'abord, finement broyées dans un mortier en agate puis disposées sur une grille en cuivre. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL FX 2000 fonctionnant sous une tension maximale de 200 kV.

La transformée de Fourier de l'image de MET permet d'obtenir l'image de la fibre dans l'espace réciproque. Des masques sont utilisés de façon à réduire les bruits de fond aux faibles et hautes fréquences. L'image numérisée de fibres de carbone ex-brai traitées à haute température (3000°C) est représentée à la figure II.1a et le profil d'intensité le long de la direction Ox à la figure II.1b. Ce dernier permet de déterminer la valeur du rayon R correspondant à la fréquence spatiale prédominante et la déviation à partir d'une valeur moyenne. Ce rayon R est associé à la réflexion 00l dans l'espace réciproque. En conséquence, il est inversement proportionnel à la distance moyenne  $d_{(001)}$ . Ainsi, pour les fibres de carbone de départ, le rayon R est corrélé à la distance  $d_{(002)}$  entre les feuillets graphitiques. Dans le cas des fibres intercalées par le fluor, il s'agira de la longueur de périodicité  $l_c$  ( $d_{(001)}$ ) puisque les plans graphènes seront séparés par un feuillet d'atomes de fluor. Après intercalation, une diminution de R est ainsi observée. Le profil d'intensité le long de la circonférence de rayon R (figure II.1c) permet de déterminer la dispersion angulaire par la mesure de l'angle  $\theta$  qui traduit les défauts de parallélisme (désorientation) des plans graphènes.



**Figure II.1:** Procédure d'analyse des images de MET <sup>a)</sup> transformée de Fourier de l'image MET; <sup>b)</sup> profil d'intensité le long de la direction Ox; <sup>c)</sup> profil d'intensité le long de la circonférence de rayon R.

La microscopie électronique en transmission permet d'accéder à des informations à l'échelle de quelques nanomètres en transmission simple et de quelques angströms en transmission à haute résolution.

Les informations obtenues dans le cas des fibres de carbone (non fluorées ou intercalées par le fluor) concernent essentiellement la morphologie, la structure locale et la déformation du réseau. La MET n'est pas représentative de l'échantillon massif. Cette technique est donc complémentaire à la diffraction des rayons X.

### II.1.2. La microscopie à effet tunnel

L'étude des noirs de carbone de départ par microscopie à effet tunnel (STM de l'anglais Scanning Tunneling Microscopy) a été effectuée à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (anciennement Centre de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides) à Mulhouse. Ce travail qui entraine dans le cadre de la thèse de R. Lacroix [II.1] correspond à une thématique développée depuis plusieurs années à Mulhouse pour caractériser la morphologie de ces matériaux [II.2].

L'intérêt essentiel de l'analyse par microscopie à effet tunnel est de fournir une bonne connaissance de la structure des noirs de carbone de départ ainsi que des informations sur leur morphologie de façon à cerner ces paramètres qui gouvernent leur réactivité vis-à-vis du fluor.

Cette technique d'analyse des surfaces de solides conducteurs consiste à déplacer une pointe métallique très effilée à quelques fractions de nanomètres de la surface. Lorsque la distance pointe-surface est très faible, des électrons peuvent circuler par effet tunnel de la surface de l'échantillon qui est à la masse vers la pointe. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope "Nanoscope II" (Digital Instruments) selon deux modes d'enregistrement:

**\* Le mode hauteur à courant constant:**

La pointe se déplace verticalement pendant le balayage de façon à maintenir constant le courant tunnel. C'est une méthode de choix pour l'observation des reliefs. Elle a permis dans le cas des noirs de carbone de visualiser les agrégats primaires.

**\* Le mode courant à hauteur constante:**

Dans ce cas, la position verticale de la pointe est fixée arbitrairement. L'image est obtenue par enregistrement de la variation du courant tunnel. Ce mode permet une observation des noirs de carbone à l'échelle atomique grâce à une excellente résolution.

Ces méthodes d'analyse permettent d'illustrer la structure primaire et l'arrangement microstructural des noirs de carbone étudiés. Toutefois, il n'a pas été possible d'obtenir d'images exploitables des noirs de carbone fluorés en raison du caractère isolant de leur surface et du désordre important causé par la fluoration.

## **II.2. Caractérisation structurale**

### **II.2.1. La diffraction des rayons X**

#### **II.2.1.1. Structure cristalline des matériaux**

Les spectres de diffraction des rayons X ont été obtenus grâce à un spectrogoniomètre Philips PW 1050 utilisant le rayonnement  $K\alpha$  d'une anticathode de cuivre (enregistrement en  $\theta / 2\theta$ ). Les diffractogrammes de poudres fournissent des informations sur l'arrangement des composés d'intercalation selon l'axe c: stades d'empilement et longueurs de périodicité  $I_c$ .

La diffraction des rayons X fournit des informations "moyennées" concernant un volume macroscopique et sont, par conséquent, tout à fait complémentaires des informations apportées par la diffraction électronique.

#### **II.2.1.2. Orientation préférentielle des cristallites**

Il nous a semblé intéressant de compléter l'étude de diffraction des rayons X, entreprise sur les matériaux carbonés de départ, par la détermination du degré d'orientation préférentielle des cristallites. Une méthode simple appelée "figures de pôles" [II.3] permet d'estimer à partir des diagrammes des rayons X la désorientation globale des feuillets des carbones turbostratiques par rapport à l'axe  $\bar{c}$  (perpendiculaire au plan du support) [II.4]. Dans le cadre de notre étude, cette caractérisation a été réalisée sur des lamelles de graphite exfolié et de pyrocarbone de quelques millimètres carrés perpendiculaires à l'axe c.

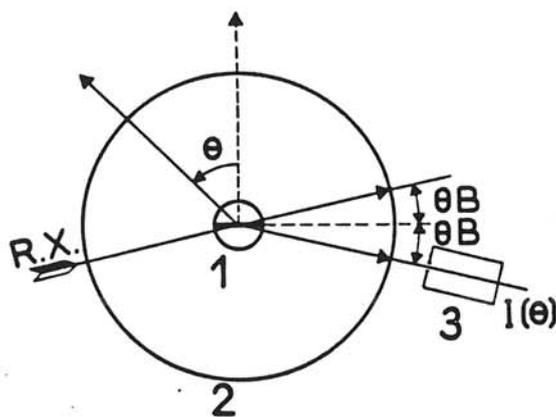
Le dispositif expérimental est schématisé à la figure II.2. L'échantillon est placé sur le porte échantillon au centre du diffractomètre. Il est mobile autour de l'axe de rotation du goniomètre (perpendiculaire au plan de la figure II.2). De plus, il est disposé de façon à ce que la loi de Bragg soit respectée. On enregistre alors la variation de l'intensité  $I(\theta)$  du pic (002) (qui pour le graphite correspond à  $d$  égal à 0,335 nm c'est-à-dire à  $\theta = 13,2^\circ$ ) en fonction de l'angle  $\theta$  (entre l'échantillon et le faisceau de rayons X) dont tourne l'échantillon. Le maximum d'intensité  $I_{\max}$  est obtenu lorsque la condition de Bragg est satisfaite. Si l'axe  $c$  des cristallites n'est pas perpendiculaire au plan du substrat, ce maximum est obtenu pour  $\theta \neq 13,2^\circ$ . Le profil de la courbe  $I / I_{\max}$  en fonction de  $|\theta - \theta_{\max}|$  permet d'apprécier l'orientation des cristallites par rapport au plan de l'échantillon (voir figure II.3).

Afin de comparer les matériaux carbonés, nous utiliserons les paramètres suivants:

- la fraction des cristallites désorientées d'un angle inférieur à  $12^\circ$  par rapport au plan du support utilisé pour réaliser le dépôt ( $\alpha 12^\circ$ ).

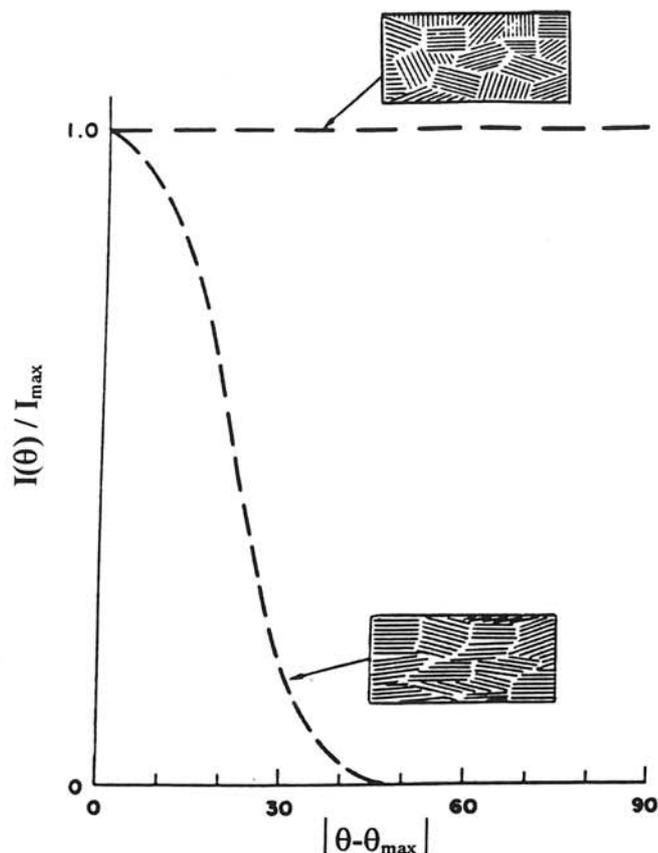
- $\Delta\theta$  représente la mosaïcité qui est un paramètre essentiel pour quantifier le degré de désorientation des cristallites. Il est défini comme la largeur à mi-hauteur de la fraction de distribution angulaire de l'axe  $\vec{c}$ .

- $|\theta_0 - \theta_{\max}|$  représente l'angle d'extinction totale de la raie (002).



- 1: Echantillon mobile autour d'un axe perpendiculaire au plan de la figure.
- 2: Cercle goniométrique.
- 3: Compteur fixe.

**Figure II.2:** Schématisation du dispositif expérimental permettant d'étudier par diffraction des rayons X la texture d'orientation préférentielle [II.4].



**Figure II.3:** Evolution du rapport  $I(\theta) / I_{\max}$  en fonction de l'angle  $\theta$  qui permet d'estimer la désorientation des feuillets par rapport au plan du support [II.5].

## II.3. Analyse des surfaces

### II.3.1. Spectroscopie d'électrons Auger

Cette étude de caractérisation a été menée en collaboration avec M. Lahaye du Département de Microanalyse par Sonde Electronique de Bordeaux à l'aide d'un microscope électronique à balayage Auger phi model 18-075.

Cette technique permet d'analyser la surface de l'échantillon qualitativement et semi-quantitativement sur une épaisseur de 2 nm. Le couplage avec un décapage ionique (faisceau d'ions argon) permet d'établir des profils de composition sur une profondeur de quelques dizaines de nanomètres. Les échantillons sont conditionnés sous ultravide afin d'éviter toutes traces de contamination qui masqueraient l'information.

Cette technique est particulièrement adaptée à la caractérisation des échantillons traités par voie plasma puisque ces traitements conduisent à la formation d'une couche fluorée très mince de quelques nanomètres seulement.

### II.3.2. Spectroscopie de photoélectrons

La spectroscopie de photoélectrons (XPS ou ESCA, voir principe en annexe B) permet d'identifier les atomes, de mesurer leurs niveaux d'énergie et d'obtenir des informations sur leurs états de liaisons. Les études XPS entreprises ont fait l'objet de deux collaborations:

\* l'une concernant les analyses XPS des fibres de carbone, du graphite exfolié et du pyrocarbone réalisées en collaboration avec M. C. Guimon au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire à Pau qui ont été entreprises avec un spectromètre SSI 301 utilisant un rayonnement Al K $\alpha$  ( $E_0 = 1486,6$  eV) monochromatique focalisé (10 kV, 7 mA). La surface a été irradiée sur un diamètre égal à 300  $\mu\text{m}$ . La pression résiduelle à l'intérieure de la chambre d'analyse a été réglée à environ  $5 \cdot 10^{-8}$  Pa. L'équipement est doté d'un canon d'ions Ar $^+$  (Leybold) de 4 kV et 10 mA permettant d'analyser les échantillons non seulement en surface mais également après décapage. Le spectromètre a été calibré grâce à la photoémission de l'or (Au 4f $^{7/2}$  situé à 83,9 eV du niveau de Fermi) et du cuivre (Cu 2p $_{3/2}$ , 932,5 eV). Dans les conditions d'enregistrement, la largeur à mi-hauteur de la raie de l'or était de 0,8 eV.

Les pics expérimentaux, enregistrés avec une énergie passante maintenue constante et égale à 50 eV, ont été décomposés en bande (80% gaussienne et 20% lorentzienne) avec une ligne de base non linéaire [II.6]. Notons que la déconvolution a été réalisée en fonction du nombre de pics théoriques (forme et largeur de la bande expérimentale). Par ailleurs, la position, la hauteur et la largeur à mi-hauteur des pics théoriques ont été ajustées à l'aide d'un programme de type moindres carrés permettant ainsi de reproduire du mieux possible la bande expérimentale. Les analyses semi-quantitatives sont obtenues avec une énergie passante de 150 eV, plus élevée que celle choisie pour l'analyse qualitative, qui permet d'augmenter le nombre de photoélectrons détectés en raison d'une plus grande dispersion au détriment de la résolution. Les pourcentages sont déterminés en utilisant les facteurs de Scofield [II.7].

Enfin, la transmission T du spectromètre, le libre parcours moyen  $\lambda$  des électrons et  $E_c$  l'énergie cinétique des photoélectrons sont reliés par la relation suivant:  $\lambda T = E_c^{0,7}$ . Les fibres de carbone ont été analysées par fagots quelques jours après leur fluoration.

\* quant à la caractérisation des noirs de carbone, elle a été entreprise en collaboration avec MM. G. Nansé et E. Papirer de l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces à Mulhouse. Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre Leybold (LHS-EA<sub>11</sub>) fonctionnant avec un rayonnement Mg K $\alpha_1\alpha_2$  ( $E_0 = 1253,6$  eV; 10 kV et 30 mA) sous ultravide ( $10^{-7}$  Pa). Les noirs de carbone sont pressés sur un support d'indium spécialement adapté aux poudres. Après avoir enregistré le spectre général (300 à 1300 eV), les spectres à haute résolution ont été relevés en mode "FATE" (de l'anglais Fixed Analyser Transmission Energy) avec une énergie passante de 30 eV.

Malgré la complexité des spectres obtenus, surtout pour les noirs de carbone, les informations extraites de ces études nous ont notamment permis de définir la nature des liaisons chimiques mises en jeu dans les composés fluorés étudiés.

## **II.4. Analyse thermique**

### **II.4.1. Analyse thermogravimétrique**

En raison des potentialités d'utilisation des matériaux carbonés fluorés, la stabilité thermique est une propriété qu'il nous a semblé essentiel d'étudier. Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été entreprises en collaboration avec M. L. Rabardel au service d'analyse thermique de l'ICMCB à l'aide d'une thermobalance Setaram MTB-10-8 dont la précision est d'environ  $10^{-3}$  mg. Dans un premier temps, les expériences ont été effectuées en montée linéaire en température avec une vitesse d'environ 150°C/h jusqu'à 600°C sous courant d'azote à pression atmosphérique. En vue d'étudier les étapes de décomposition, plusieurs analyses isothermes réalisées à diverses températures ont permis d'obtenir et de caractériser les produits intermédiaires.

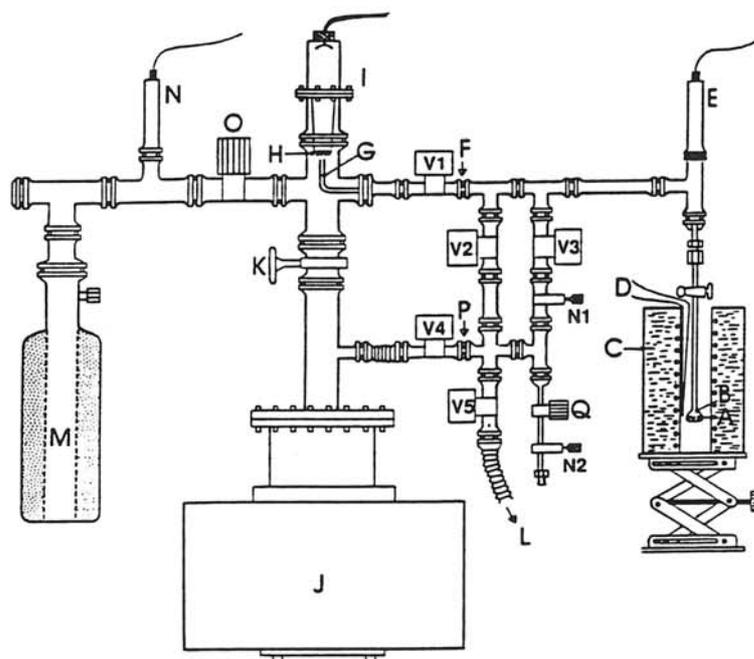
### **II.4.2. Analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée couplée à un spectromètre de masse quadripolaire**

Pour définir de façon plus précise les mécanismes de décomposition des composés fluorés, il s'est avéré que la connaissance de la nature des gaz produits était primordiale. Le couplage analyse thermique-spectrométrie de masse permettait d'obtenir ces informations. Nous avons entrepris une étude d'Analyse Thermique par transformation à Vitesse Contrôlée

(ATVC) couplée à un spectromètre de masse quadripolaire au Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie (CTM) du CNRS dirigé à Marseille par J. Rouquerol.

Cette technique originale d'analyse thermique [II.8] a été mise au point dans le cadre de la thèse de S. Bordère [II.9]. Les analyses présentées dans le cadre de notre étude ont été réalisées grâce à la collaboration de P. Llewellyn et Mme F. Rouquerol. L'analyse ATG est basée sur la mesure de la masse, paramètre lié à l'avancement de la réaction de décomposition du solide étudié, en fonction d'un cycle thermique prédéterminé (montée linéaire en température ou isotherme). Par opposition, l'ATVC contrôle une propriété liée à l'avancement de la réaction en asservissant le chauffage du four à cette propriété. Cette propriété peut être notamment l'enthalpie de la réaction, le signal dérivé de thermogravimétrie, un signal de thermodilatométrie ou le flux gazeux engendré par la décomposition.

Les expériences d'ATVC ont été réalisées dans un équipement dont le schéma simplifié est représenté à la figure II.4. L'échantillon (A) à analyser est disposé dans une ampoule (B) de silice ou de quartz. Cette ampoule est reliée au groupe de pompage (pompes primaire L, ionique J et cryogénique M) et disposée à l'intérieur du four (C). Le thermocouple (D) assure la mesure de la température qui peut varier de  $-30$  à  $1000^{\circ}\text{C}$ . Si la pression totale P mesurée par la jauge Pirani (E) est maintenue constante en amont du diaphragme (F) et si le pompage permet de maintenir en aval de ce diaphragme une pression résiduelle p également constante (habituellement appelée "vide"), alors le flux gazeux qui traverse le diaphragme (F) est



**Figure II.4:** Schématisation de l'appareillage d'ATVC à spectromètre de masse quadripolaire [II.8].

constant et égal à la vitesse de production des gaz engendrés par la décomposition. Le chauffage du four est alors asservi à la valeur de la pression P.

Dans le cadre de notre étude, l'intérêt essentiel de cette technique est le couplage de l'analyse thermique avec un spectromètre de masse (I) qui nous a permis de caractériser la nature des phases gazeuses formées conduisant aux diverses étapes de décomposition. Grâce aux électrovannes (V1-V5) et au deuxième diaphragme (P), ce dispositif permet également, au cours d'une même expérience, de décomposer l'échantillon alternativement à deux vitesses différentes (maintenues constantes). Connaissant le rapport des deux vitesses considérées (égal à 3 dans notre cas), il est possible de calculer l'énergie d'activation sans hypothèse sur le mécanisme de réaction. Cette méthode expérimentale est appelée méthode des créneaux de vitesse [II.9].

## **II.5. Caractérisation électrique**

### **II.5.1. Mesure des résistivités électriques**

La résistivité électrique a été mesurée de 4K à 300K à l'aide de la méthode classique à "quatre contacts". Les contacts électriques, assurés par une laque d'argent en utilisant des fibres d'or (diamètre de 50  $\mu\text{m}$ ), permettent de s'affranchir des résistances parasites de contact. L'échantillon est parcouru par un courant variant de 0,1 à 10  $\mu\text{A}$  et la tension est enregistrée entre deux connexions situées entre les deux prises de courant.

## II.6. Références

- [II.1] R. Lacroix, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace (1992).
- [II.2] J. B. Donnet et E. Custodero, *Carbon* 30, 5 (1992) 813.
- [II.3] A. Guinier, théorie et Techniques de la radiocristallographie, Ed. Dunod, 3 ème édition, Paris (1964) 339.
- [II.4] "Les carbonnes", Tome II, Ed. Masson et Cie, Paris (19651).
- [II.5] J. C. Bokros, in Jr. P. L. Walker et P. A. Thrower, Eds Marcel Dekker N. Y., *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 5 (1969)1.
- [II.6] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B.*, 5 (1972) 4709.
- [II.7] J.H. Scofield, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8 (1976) 129.
- [II.8] J. Rouquerol, S. Bordère et F. Rouquerol, *Thermochimica Acta*, 203 (1992) 193.
- [II.9] S. Bordère-Bourdineaud, Thèse de doctorat, Université de Provence (Aix Marseille I) (1989).

## CHAPITRE III

### INTERCALATION DU FLUOR DANS DES FIBRES DE CARBONE

<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>47</b>
<b>III.2. Caractéristiques des fibres de carbone.....</b>	<b>48</b>
III.2.1. Caractérisation structurale.....	48
<b>III.3. Organisation structurale des fibres de carbone intercalées par le fluor.....</b>	<b>50</b>
III.3.1. Fibres ex-PAN brutes.....	51
III.3.2. Fibres de carbone ex-PAN traitées à haute température (3000°C) .....	51
III.3.3. Fibres ex-brai.....	54
III.3.4. Conclusions .....	55
<b>III.4. Structure locale et désordre des fibres de carbone intercalées par le fluor .....</b>	<b>56</b>
III.4.1. Introduction .....	56
III.4.2. Structure locale des fibres de carbone non fluorées .....	56
III.4.3. Structure locale des composés d'intercalation $C_xF$ .....	57
III.4.4. Conclusions .....	63
<b>III.5. Nature des liaisons carbone-fluor: étude par spectroscopie de photoélectrons.....</b>	<b>64</b>
III.5.1. Composition de surface des fibres de carbone non fluorées .....	65
III.5.2. Les liaisons C-F dans les fibres de carbone intercalées par le fluor .....	68

III.5.2.1. Fibres de carbone traitées à haute température .....	68
III.5.2.2. Fibres de carbone ex-PAN brutes .....	74
III.5.3. Discussion .....	76
III.5.4. Conclusions .....	79
<b>III.6. Modification de la conductivité électrique des fibres de carbone.....</b>	<b>80</b>
III.6.1. Introduction .....	80
III.6.2. Evolution du comportement électrique des fibres de carbone intercalées par le fluor.....	80
<b>III.7. Etude du processus de désintercalation du fluor par analyse             thermique.....</b>	<b>85</b>
III.7.1. Etude analytique de la décomposition des fibres de carbone intercalées par le fluor.....	85
III.7.1.1. Analyse thermogravimétrique.....	85
III.7.1.2. Analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée .....	88
III.7.2. Etude cinétique de la décomposition des fibres de carbone intercalées par le fluor.....	96
III.7.2.1. Mesure des énergies d'activation par la méthode des créneaux de vitesse.....	96
III.7.2.2. Détermination des mécanismes de réaction .....	102
III.7.3. Proposition de modélisation du mécanisme de décomposition des fibres de carbone intercalées par le fluor .....	108
<b>III.8. Traitements par voie plasma CF<sub>4</sub> .....</b>	<b>111</b>
III.8.1. Conditions de traitement .....	111
III.8.2. Mécanisme de fluoration des fibres de carbone par voie plasma.....	112
III.8.3. Comparaison entre traitements de fluoration par voie plasma et par voie gazeuse .....	118
<b>III.9. Conclusions .....</b>	<b>120</b>
<b>III.10. Références .....</b>	<b>123</b>

### III.1. Introduction

Comme indiqué au chapitre I, en présence d'un fluorure métallique ou de HF, l'intercalation du fluor dans le graphite se produit à température ambiante. Les composés d'intercalation du graphite (CIG) obtenus présentent des propriétés physiques attractives, comme par exemple l'amélioration de la conductivité, qui ont justifié le nombre important de travaux sur ces matériaux. Toutefois, ces études concernent essentiellement les carbones fortement graphités comme le graphite naturel, le HOPG ou les fibres VGCF. L'intercalation du fluor dans des fibres de carbone à degré d'organisation structurale plus réduit a par contre été peu abordée. Ainsi, ce chapitre a pour objet d'étudier l'influence du degré de graphitation des fibres de départ et des conditions de fluoration (concentration en HF et pression de  $F_2$ ) sur les mécanismes d'intercalation (réactivité et cinétique) qui conduisent aux composés d'intercalation  $C_xF$ .

Pour cela, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à la caractérisation structurale par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission des composés d'intercalation obtenus.

Afin de compléter nos informations, notre travail s'est également orienté vers la détermination de la nature des interactions entre atomes de carbone et de fluor intercalés par spectroscopie de photoélectrons (XPS). L'évolution de la nature des liaisons C-F a pu être corrélée à la composition, au stade du composé d'intercalation et également à la nature du matériau d'origine.

Nous nous sommes également attachés à l'étude des propriétés de transport des composés  $C_xF$  et plus particulièrement à la corrélation entre leurs caractéristiques structurales et leurs résistivités électriques.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude de la cinétique de désintercalation du fluor par décomposition thermique des composés  $C_xF$  à l'aide de l'Analyse Thermique à Vitesse de transformation Contrôlée (ATVC). La nature des espèces gazeuses formées a pu être déterminée grâce au couplage de cette technique avec un équipement de spectrométrie de masse.

Enfin, la fluoration gazeuse a été comparée avec les traitements de fluoration de surface réalisés par voie plasma radiofréquence. Cette technique novatrice ne modifie que la surface du matériau permettant, à la différence de la fluoration gazeuse, de préserver les propriétés de coeur des fibres de carbone.

## III.2. Caractéristiques des fibres de carbone

Notre choix s'est orienté vers deux types de fibres: les fibres, obtenues par fibrage de polyacrylonitrile (PAN), sont produites en Inde par "Indian Petro Chemicals Ltd. (IPCL)" et par "National Physical Laboratory (NPL)", et les fibres ex-brai (P25, P55, P75, P120) sont commercialisées par Amoco-USA.

Ces fibres, élaborées à des températures inférieures à 1400°C, possèdent un faible degré de graphitisation. Dans la suite du document, elles seront appelées, par souci de simplicité, fibres brutes. Un traitement thermique, réalisé sous gaz inerte à environ 3000°C par Le Carbone Lorraine, permet d'améliorer considérablement le degré d'organisation structurale des fibres de carbone qui seront alors nommées fibres THT (Traitées à Haute Température).

### III.2.1. Caractérisation structurale

Quels que soient les précurseurs de synthèse utilisés, les diffractogrammes X obtenus pour les fibres brutes sont typiques de carbones turbostratiques. Dans ce cas, l'empilement des plans graphènes n'est pas ordonné comme pour le graphite: d'une part, la séquence d'empilement s'effectue de façon aléatoire tout en conservant l'orientation selon l'axe c, d'autre part les plans subissent des rotations arbitraires les uns par rapport aux autres. Nous parlerons alors de défauts de translation et de rotation. Les distances interfoliaires déduites de la position de la raie (002) varient entre 0,342 et 0,347 nm. Les fibres sont constituées de cristallites dont les dimensions sont définies par deux paramètres qui peuvent être estimés à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction: les longueurs de cohérence (dimension des domaines à l'intérieur desquels les plans graphènes sont espacés et empilés de façon régulière) selon l'axe c notées  $L_c$  et selon le plan de base des plans graphitiques perpendiculaire à cet axe notées  $L_a$ . En raison de l'orientation préférentielle, seul  $L_c$  a pu être calculé, à l'aide de la relation de Scherrer:

$$L_c = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos(\theta_{001})} \quad (\text{III.1})$$

où K est le facteur de forme qui est égal à 0,94 pour les raies (001) [III.1],  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X (154,178 pm pour le cuivre),  $\theta_{001}$  l'angle d'incidence de Bragg et  $\Delta(2\theta)$  la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction, exprimée en radian.

Les informations structurales ainsi que les résistivités électriques des fibres sont résumées dans la Tableau III.1. Nous constatons que les traitements thermiques à environ 3000°C engendrent une réorganisation structurale importante puisque la distance interfoliaire  $d_{002}$  diminue nettement, associée avec une augmentation de la longueur de cohérence  $L_c$ .

La cristallinité dépend également en grande partie de la nature du précurseur utilisé. Comme l'indique les valeurs des distances interfeuillets et des tailles des cristallites reportées dans le Tableau III.1, le degré de graphitisation des fibres ex-brai est plus élevé que celui des fibres ex-PAN. Ceci peut s'expliquer par la présence d'espèces organiques résiduelles, comme les groupements azotés présents dans le PAN de départ et qui sont difficiles à éliminer malgré les étapes de dénitrification. Ces groupements fonctionnels causent des défauts structuraux qui conduisent à un degré de graphitisation moindre.

Les résistivités à 4K et à 300K (Tableau III.1) diminuent lorsque les fibres subissent un traitement thermique; elles sont par ailleurs plus faibles pour les fibres ex-brai. L'amélioration de l'organisation structurale réduit le taux de défauts et augmente la taille des cristallites; par conséquent, le libre parcours moyen des électrons s'accroît. La conductivité est donc d'autant plus élevée que le degré de graphitisation est importante.

Type de fibres (traitement thermique)	Diamètre ( $\pm 0,5 \mu\text{m}$ )	$d_{(002)}$ ( $\pm 0,001 \text{ nm}$ )	$L_c$ (002) (nm)	Résistivité ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	
				300K	4K
Ex-PAN					
IPCL (brutes)	7,5	0,347	2	1880	1980
IPCL (THT)	7	0,339	12	520	800
Ex-brai					
P55 (brutes)	9	0,342	8	1070	1200
P55 (THT)	8,5	0,337	30	340	760

**Tableau III.1:** Caractéristiques des fibres de carbone brutes et traitées à haute température (THT).

### III.3. Organisation structurale des fibres de carbone intercalées par le fluor

Les fibres de carbone réagissent à température ambiante avec le fluor en présence de HF pour former des composés d'intercalation dont la composition et le stade dépendent de la nature de la fibre de départ et de la pression de  $F_2$ . Les teneurs en fluor les plus élevées sont par exemple obtenues par la fluoration des fibres très graphitées sous pressions élevées de  $F_2$ . Cet effet est confirmé par la synthèse de composés de stade 1 pour des fibres ex-PAN et ex-brai fluorées sous 10 bar de pression de fluor (Tableau III.2). La fluoration gazeuse des fibres de carbone a été réalisée à l'aide des trois méthodes A, B et C décrites au chapitre I.

La composition des composés d'intercalation  $C_xF_{1-\delta}(HF)_\delta$  (voir I.3.2) obtenus après fluoration est déterminée en première approximation par prise de masse. Des dosages élémentaires de ces composés ont été entrepris au Service Central d'Analyse du CNRS. Les résultats sont en bon accord avec les prises de masse et aboutissent aux compositions  $C_xF_{1-\delta}(HF)_\delta$  résumées dans le tableau III.2.

Les teneurs en HF résiduel sont très faibles ( $x/15 \leq \delta \leq x/10$ ). Ces résultats sont en accord avec ceux déterminés par Mallouk et al. ( $\delta \approx x/12$ ) [I.26] pour des échantillons de HOPG fluorés sous HF. Par conséquent, les F-CIG seront notés  $C_xF$  et nous utiliserons préférentiellement le rapport C/F.

Les informations structurales résumées dans le tableau III.2, nous ont permis de mettre en évidence l'influence décisive de HF sur l'amélioration de la vitesse de réaction. En effet, lorsque HF n'est présent que sous forme de traces (méthode A), les compositions obtenues sont  $C_{>8}F$  et les stades sont supérieurs à 2, alors qu'avec 0,1 bar de HF (méthode B), des compositions  $C_{\sim 6}F$  (ex-PAN) à  $C_{\sim 5}F$  (ex-brai) sont atteintes avec un mélange de stade 1 et de stade 2. Finalement, le taux d'intercalation maximal est atteint pour des pressions de fluor de 10 bar (méthode C) et correspond à la composition  $C_3F$  de stade 1 pur.

Le rapport des longueurs de cohérence  $L_c$  après et avant intercalation étant inférieur à un (Tableau III.2), montre clairement que l'intercalation d'espèces fluorées perturbe l'organisation structurale par augmentation du désordre qui réduit de moitié la taille des cristallites selon l'axe c. Les images de microscopie électronique en transmission, présentées au paragraphe suivant, confirment cette hypothèse.

L'évolution des spectres de diffraction au cours du temps a montré que les composés de stade  $\geq 2$  se désintercalaient progressivement sous atmosphère humide (après quelques

mois) pour former des stades supérieurs voire même du graphite. Comme l'indique l'étude de MET (voir III.5.3.), ce processus de désintercalation est considérablement accéléré sous ultravide ( $10^{-6}$  mbar). Par contre, les composés de stade 1 semblent plus stables même sous ultravide.

### III.3.1. Fibres ex-PAN brutes

Quelle que soit la méthode expérimentale choisie (A, B ou C) pour fluorer les fibres ex-PAN brutes, aucun stade d'intercalation n'est mis en évidence sur les diffractogrammes des fibres ex-PAN brutes après fluoration. Seul un pic très large correspondant à  $d \sim 0,37$  nm est observé. Les prises de masse enregistrées sont très faibles (7 à 16%). L'étude XPS a révélé la présence de liaisons C-F covalentes formées par réaction du fluor avec les défauts de surface (voir III.5.2.2.). La fluoration des fibres de carbone à degré de graphitisation très faible ne permet donc pas d'obtenir des composés d'intercalation.

### III.3.2. Fibres de carbone ex-PAN traitées à haute température (3000°C)

Comme indiqué au paragraphe III.2, un traitement thermique à 3000°C augmente le degré d'ordre structural des fibres qui peut atteindre pratiquement celui du graphite. L'indexation des diffractogrammes présentés à la figure III.1, nous a permis de mettre en évidence, en fonction de la méthode expérimentale choisie, les stades d'intercalation compris entre stade 4 et stade 1 pour une gamme de composition variant de  $C_{-20}F$  à  $C_4F$  (Tableau III.2).

De manière générale, les distances  $d_{001}$  observées pour des composés de stade  $\geq 2$  (Figure III.1a) diffèrent légèrement de celles calculées (méthode A). Ceci est dû à un effet d'interstratification que l'on rencontre fréquemment dans les composés d'intercalation constitués de petits domaines de stade  $n$  et  $n + 1$  ( $n \geq 2$ ). La position des raies de diffraction observée est en réalité moyennée par rapport à celle des raies (001) des stades  $n$  et  $n + 1$ . Par conséquent, les raies sont élargies et situées à des positions intermédiaires. Nous avons essentiellement rencontré ces phénomènes pour des composés d'intercalation de stade  $\geq 2$ , c'est-à-dire pour des fibres fluorées sous une pression de  $F_2$  de 1 bar avec une concentration en HF faible (méthode A).

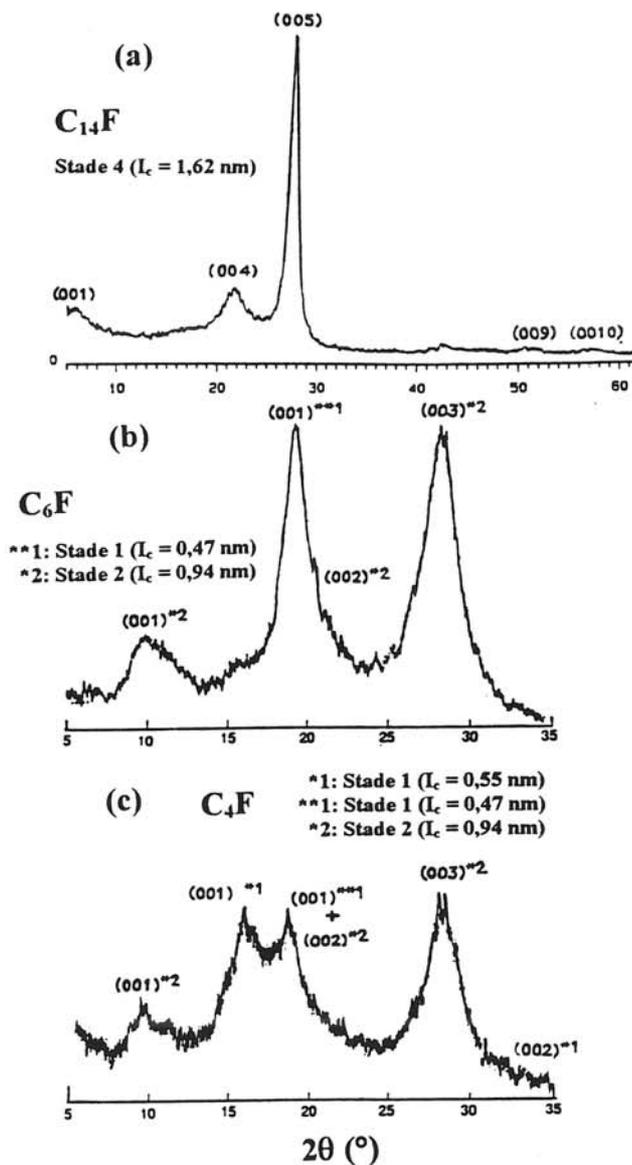
Type de fibres (traitement thermique)	Méthode de fluoration <sup>(1)</sup>	Prise de masse (%)	Composition	Caractéristiques structurales <sup>(2)</sup>		$\frac{L^*}{L_c}$ <sup>(3)</sup>
				Stade	$I_c$ ( $\pm 0,01$ nm)	
IPCL (brutes)	A, B ou C	7 à 16	C <sub>10-22</sub> F	faiblement cristallisés		-
IPCL (3100°C)	A	11	C <sub>14</sub> F	4	1,62	-
	B	25	C <sub>6</sub> F	2/1	0,94 / 0,47	0,53
	C	38	C <sub>4</sub> F	2/1	0,94 / 0,47 + 0,55	0,45
P55 (3100°C)	A	16	C <sub>10</sub> F	3	1,27	0,4
P120 (brutes)		18	C <sub>9</sub> F	3 / 2	1,27 / 0,94	0,4
P55 (brutes)		33	C <sub>4,8</sub> F	2 / 1	0,94 / 0,48	0,5
P75 (3100°C)	B	29	C <sub>5,4</sub> F	2 / 1	0,94 / 0,48 + 0,53	0,35
P55 (3100°C)		33	C <sub>4,9</sub> F	2 / 1	0,94 / 0,48 + 0,535	0,35
P75 (3100°C)		37	C <sub>4,3</sub> F	(2) / 1	(0,94) / (0,48) + 0,53	-
P120 (brutes)	C	39	C <sub>4,1</sub> F	(2) / 1	(0,94) / (0,48) + 0,545	0,3
P75 (3100°C)		54	C <sub>3</sub> F	1	0,615	0,3

(1) Méthodes de fluoration A: 1 bar F<sub>2</sub> ( $\leq 0,1\%$  HF); B: 1 bar F<sub>2</sub> + 0,1 bar HF; C: 10 bar F<sub>2</sub> + 0,1 bar HF

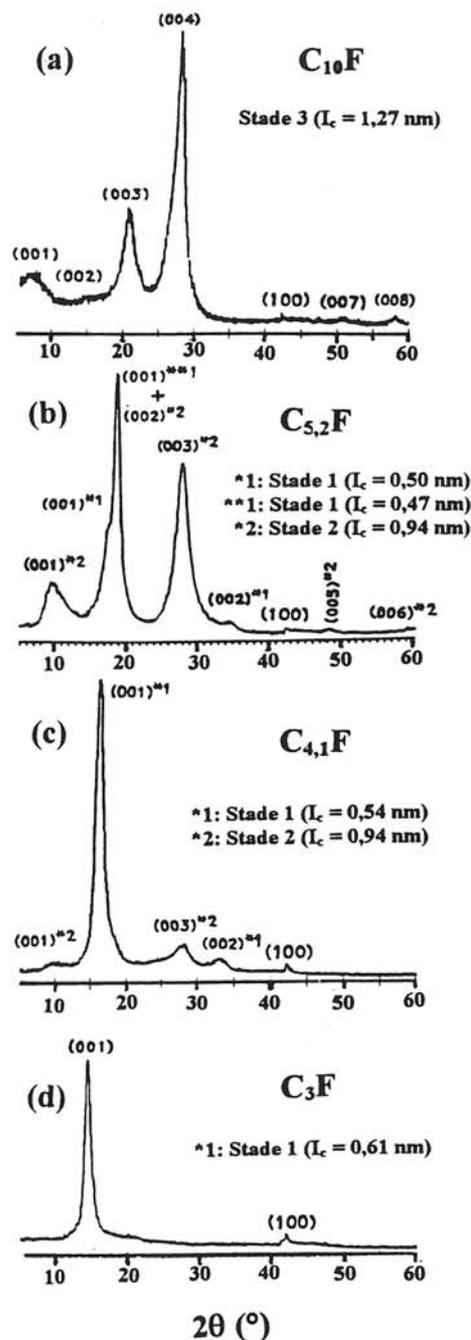
(2) Caractéristiques structurales: ( ): stade minoritaire

(3): L<sub>c</sub> et L\* sont respectivement les longueurs de cohérence estimées par diffraction X avant et après intercalation

**Tableau III.2: Caractéristiques structurales des fibres (ex-PAN et ex-brai) intercalées par le fluor.**



**Figure III.1:** Diffractogrammes X de fibres ex-PAN (IPCL THT) intercalées par le fluor à l'aide des méthodes A<sup>a)</sup>, B<sup>b)</sup> et C<sup>c)</sup>.



**Figure III.2:** Diffractogrammes X de fibres ex-brai intercalées par le fluor à l'aide des méthodes A (P120 brutes)<sup>a)</sup>, B (P120 brutes)<sup>b)</sup> ou C (P120 brutes)<sup>c)</sup>, (P75 THT)<sup>d)</sup>.

Lorsque la pression de HF est plus importante (méthode B), la cinétique d'intercalation est améliorée. Les compositions sont proches de  $C_6F$  et les diffractogrammes (Figure III.1) sont caractéristiques d'un mélange de composés de stade 2 et de stade 1 avec des périodicités  $I_c$  respectivement égales à 0,94 nm et 0,47 nm. La raie (001)\*\*<sup>1</sup> située à  $d \sim 0,47$  nm est large et dissymétrique à cause d'une composante due à la raie (002) du stade 2.

Enfin, pour 10 bar de fluor (méthode C), la quantité de fluor intercalé augmente jusqu'à une composition  $C_4F$  qui correspond à un composé constitué en plus des stades 1 et 2 décrits précédemment, d'un autre stade 1 de périodicité  $I_c = 0,55$  nm. Le diffractogramme correspondant est représenté à la figure III.1c.

Les composés d'intercalation du fluor dans les fibres ex-PAN (THT) varient donc, en fonction de la méthode de fluoration, du stade 4 à un mélange de stades 1 + 2. Dans ces derniers, la présence de stade 2 est probablement causée par la faible diffusion du fluor entre les feuillets en raison de la turbostraticité des fibres. Les valeurs  $I_c$  des stades 1 dépendent fortement de la quantité d'espèces fluorées intercalées et sont comprises entre 0,47 et 0,55 nm. De telles valeurs ont déjà été observées pour des composés d'intercalation  $C_xF$  à base de HOPG [I.41].

### III.3.3. Fibres ex-brai

De même que pour les fibres ex-PAN, les spectres de diffraction X des composés de stades élevés obtenus à partir de fibres ex-brai sont généralement caractérisés par des phénomènes d'interstratification. C'est le cas par exemple des composés  $C_{9-15}F$  de stade 2 et de stade 3 synthétisés à l'aide de la méthode A. Un diffractogramme typique d'un stade 3, correspondant à  $C_{10}F$ , est représenté à la figure III.2a. Pour des pressions de HF élevées (méthode B), des mélanges de stades 1 ( $I_c = 0,47$  à  $0,55$  nm) + 2 ( $I_c = 0,94$  nm) sont mis en évidence. La comparaison des figures III.2b, c et d montre sans ambiguïté l'évolution de la périodicité  $I_c$  des stades 1 (0,47; 0,55 et 0,61 nm) en fonction de la teneur en fluor ( $C_{5,2}F$ ,  $C_{4,1}F$  et  $C_3F$ ).

Sous 10 bar de  $F_2$ , des compositions  $C_xF$ :  $C_4F$  à  $C_{2,5}F$  sont atteintes. Pour  $x > 3$ , une faible contribution de domaines de stade 2 persiste avec les stades 1 alors que pour  $x < 3$  des composés de stades 1 purs et de périodicité  $I_c = 0,61$  nm sont élaborés.

### III.3.4. Conclusions

A l'aide de la diffraction des rayons X, nous avons pu mettre en évidence l'influence des conditions de fluoration et du degré de graphitisation du réseau hôte sur les caractéristiques (compositions et stades) des composés  $C_xF$ .

Quel que soit le type de fibres, l'évolution des stades des fibres ex-brai (THT) (Figure III.2), en fonction des conditions expérimentales A, B ou C, indique clairement que le processus d'intercalation s'explique par le passage d'un stade  $n$  à un stade  $(n-1)$  (stades 3, 2 et 1) avec l'existence de composés intermédiaires de stades mixtes  $n + (n-1)$  et que la cinétique d'intercalation est améliorée par la présence de HF et pour des pressions de fluor élevées.

D'après Bartlett et al. [I.29], l'additif HF utilisé forme par combinaison avec le fluor des entités mobiles  $[(HF)_nF]^-$  qui sont intercalées spontanément en formant un composé d'intercalation  $C_x^{\delta+}HF_2^{\delta-}$ . Les espaces interfoliaires sont ainsi ouverts. Les atomes de fluor peuvent y accéder plus facilement et s'intercalent par réaction d'échange pour former le composé  $C_xF_{1-\delta}(HF)_\delta$ .

La nature de la fibre de départ est également un paramètre décisif puisqu'une plus grande organisation structurale va favoriser la diffusion du fluor entre les feuillets. En effet, le stade 2 persiste en présence du stade 1 dans les fibres ex-PAN (THT) (Figure III.1c) alors qu'un stade 1 pur est obtenu pour des fibres ex-brai (THT) qui présentent une meilleure organisation structurale (Figure III.2d). Cette étude a montré également que les composés  $C_xF$  de stades supérieurs à 2 évoluent au cours du temps. On peut penser que le passage d'un stade  $n$  à  $(n+1)$ , observé essentiellement pour des stades élevés, est provoqué par les réactions d'échange avec l'atmosphère.

Il nous a donc semblé utile de compléter les informations structurales par des données de microscopie électronique en transmission qui permet de rendre compte de l'organisation structurale à l'échelle nanométrique.

### **III.4. Structure locale et désordre des fibres de carbone intercalées par le fluor**

#### **III.4.1. Introduction**

Ces dernières années, l'étude des modifications induites par l'intercalation du fluor sur les propriétés physiques et structurales des fibres de carbone et spécialement l'effet du désordre a été principalement développée sur des fibres de carbone VGCF à l'aide de techniques variées comme la diffraction des rayons X, les propriétés de transport, la diffusion Raman et la spectroscopie de photoélectrons (XPS) [III.3 - III.5]. Cependant, ces techniques ne donnent pas d'informations à l'échelle atomique.

Les études antérieures de MET entreprises sur les F-CIG traitaient des fibres VGCF [III.6 - III.8]. Quel que soit le stade d'intercalation, seules des images correspondant aux domaines graphitiques et de stade 1 ont été détectées. Ces informations permettaient de différencier les composés  $C_xF$  des autres CIG accepteurs en particulier à base de fluorures métalliques dans lesquels des domaines de stade  $\geq 2$  ont été clairement révélés [III.9, III.10]. Oshida et al. [III.8] corrélaient l'augmentation du désordre avec la teneur en fluor intercalé.

#### **III.4.2. Structure locale des fibres de carbone non fluorées**

Les images de MET des fibres ex-PAN et ex-brai non fluorées sont représentées respectivement aux figures III.3a et b. Le pic de la transformée de Fourier (TF) des fibres ex-PAN (THT) est représentatif d'une dispersion angulaire (voir tableau III.3) confirmée sur l'image MET qui laisse apparaître une désorientation des plans graphènes très marquée.

La distance interfeuillet de 0,335 nm (voir tableau III.3) est beaucoup plus régulière pour les fibres ex-brai (THT) (Figure III.3b) puisque le pic (TF) est étroit. Toutefois, nous observons sur l'image MET quelques défauts qui peuvent être occasionnés par la présence de fissures ou de pores en forme d'aiguilles. Par conséquent, même après un traitement thermique à 3100°C, le degré d'ordre structural est moins important pour les fibres ex-PAN que pour les fibres ex-brai. Ces informations structurales sont également confirmées par les clichés de diffraction d'électrons (Figures III.4a et d) qui présentent des arcs de cercles, caractéristiques d'une turbostraticité, beaucoup plus étendus pour les fibres ex-PAN (Figure III.4d).

Ces observations, en très bon accord avec la diffraction des rayons X, nous ont permis de compléter nos informations sur les matériaux de départ à une échelle nanométrique.

### III.4.3. Structure locale des composés d'intercalation $C_xF$

#### *\* Les composés $C_xF$ de stades élevés ( $\geq 2$ )*

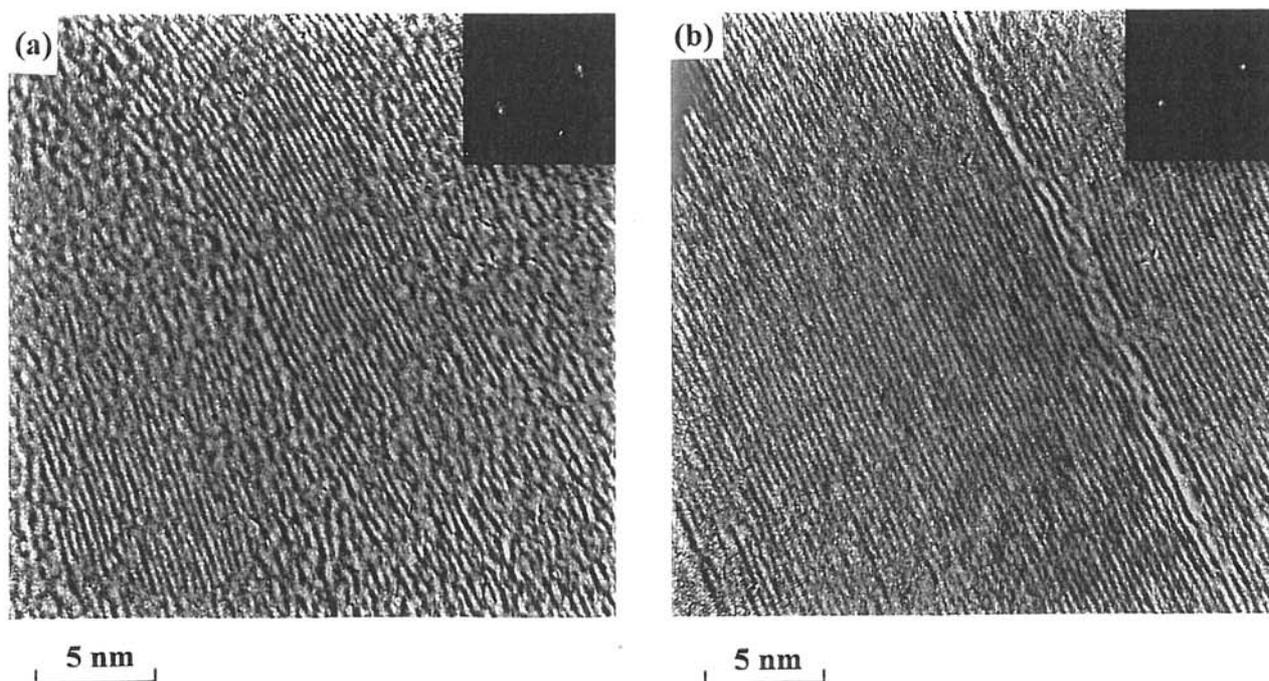
L'image de MET d'une fibre  $C_{10}F$  (P120) de stades 2 + 3 et de périodicité  $I_c$  respectivement égales à 0,94 et 1,27 nm est présentée à la figure III.5. Les distances interfeuillettes déduites par diffraction d'électrons et par images de MET sont très proches de celle du graphite et aucun domaine de stade 2 ne peut être détecté. L'image de MET laisse apparaître de nombreux défauts et une dispersion importante des distances entre plans graphènes est observée sur la transformée de Fourier (TF) correspondante. En effet, les distances enregistrées sont comprises entre 0,335 et 0,7 nm. L'absence de domaines de stade  $\geq 2$  a pu être corrélée à l'instabilité sous vide du composé. Les analyses par MET ont montré que les composés de stade  $\geq 2$  sont instables sous ultravide et se désintercalent totalement en quelques heures. On peut noter que, dans des conditions similaires, les diffractogrammes X des stades 1 n'évoluent pas. La désintercalation partielle puis complète d'espèces fluorées est à l'origine des défauts observés dans le réseau graphitique. Il se peut également qu'une partie de ces défauts soit formée par interaction du faisceau d'électrons avec les fibres.

#### *\* Les composés $C_xF$ constitués d'un mélange de stades 1 et 2*

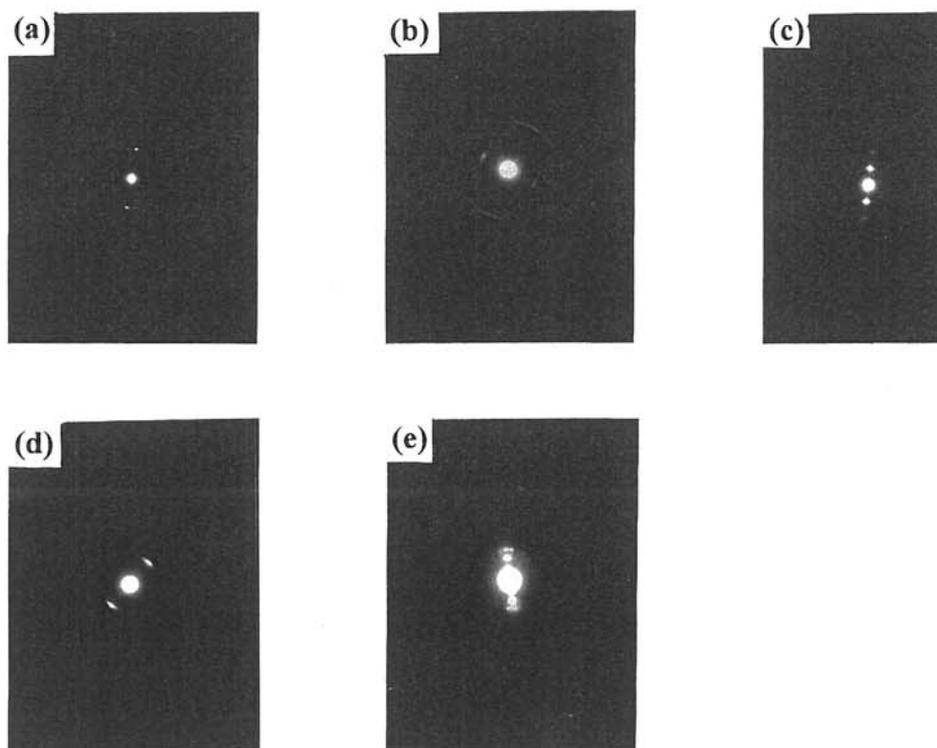
L'image de MET du composé  $C_7F$  de stades 1 + 2 est reproduite à la figure III.6. Les longueurs de périodicité  $I_c$  sont proches de 0,50 nm pour le stade 1 et 0,94 nm pour le stade 2. Deux types de domaines sont observés:

- \* des domaines intercalés avec des distances interfoliaires allant jusqu'à 0,51 nm et correspondant aux stades 1,

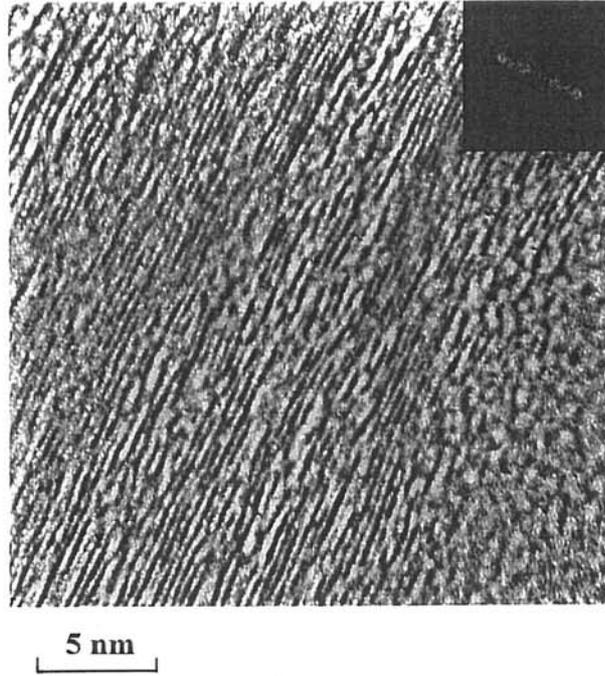
- \* des domaines graphitiques ( $d \approx 0,335$  nm). Ces derniers correspondent vraisemblablement à des domaines désintercalés puisqu'aucun domaine de stade 2 n'a été observé et que nous avons confirmé l'instabilité sous vide des stades supérieurs.



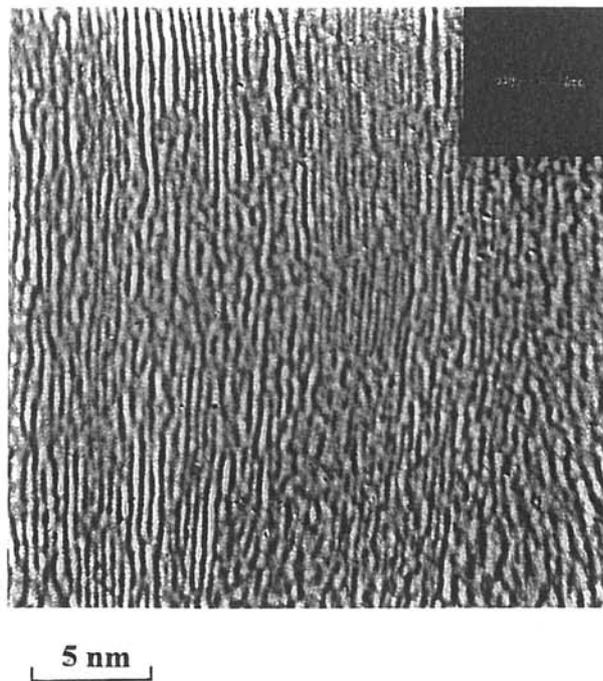
**Figure III.3:** Images de MET et transformées de Fourier correspondantes des fibres <sup>a)</sup> ex-PAN (NPL THT) et <sup>b)</sup> ex-brai (P55 THT) non fluorées.



**Figure III.4:** Clichés de diffraction d'électrons de fibres ex-brai: <sup>a)</sup> non fluorées, <sup>b)</sup> intercalées de composition  $C_{10}F$ , <sup>c)</sup> intercalées de composition  $C_4F$  et de fibres ex-PAN: <sup>d)</sup> non fluorées et <sup>e)</sup> intercalées de composition  $C_7F$ .



**Figure III.5:** Image de MET et transformée de Fourier correspondante d'une fibre ex-brai  $C_{10}F$  (P120 brute) de stades 2 + 3.



**Figure III.6:** Image de MET et transformée de Fourier correspondante de fibres ex-PAN  $C_7F$  (NPL) de stades 1 + 2.

L'observation de ces deux domaines est responsable de la dispersion observée sur la transformée de Fourier (Figure III.6).

*\* Les composés  $C_xF$  de stade 1*

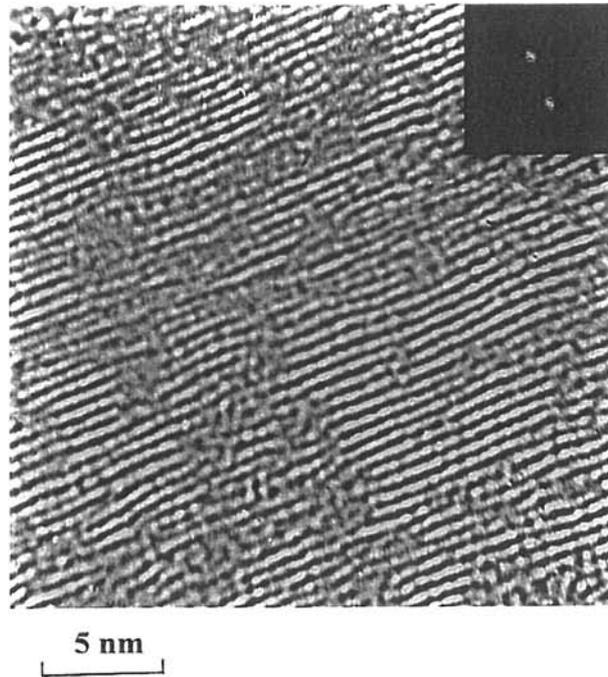
Le composé  $C_4F$  (P120, THT) de stade 1 a été caractérisé par MET (Figure III.7). Un seul type de distances  $d$  ( $0,57 \pm 0,05$  nm) est observé. Nous remarquons toutefois que les spots présentent une distribution angulaire de  $29^\circ$  (Tableau III.3) et l'image de MET montre de nombreux défauts. Les défauts observés sur les images MET de ces composés, qui sont stables sous vide, sont donc formés pendant le processus d'intercalation du fluor.

L'observation par MET après huit mois de vieillissement à l'air de fibres  $C_3F$  de stade 1, indique une diminution de la distance interfeuillet de 0,61 à 0,56 nm et une désorientation du réseau graphitique. On peut supposer que les composés  $C_xF$  subissent des réactions d'échange avec l'atmosphère qui provoquent certaines modifications.

\* En résumé, le désordre important des fibres ex-PAN (THT) non fluorées que nous observons sur les images de MET est responsable de l'inhibition du processus d'intercalation, ce qui permet d'expliquer l'existence de stade 2 caractérisé par diffraction des rayons X dans les composés de stade 1 majoritaire, même pour des pressions en  $F_2$  de 10 bar. L'aptitude à l'intercalation des fibres ex-brai (THT) est plus importante en raison de leur ordre structural qui favorise d'autant plus la diffusion du fluor.

Le désordre observé sur les images de microscopie électronique en transmission et sur les transformées de Fourier correspondantes est essentiellement corrélé à la stabilité sous vide des composés  $C_xF$ . Les composés constitués tout ou partie de stades élevés ( $\geq 2$ ) comme  $C_{10}F$  (Fibres P120) et  $C_7F$  (Fibres NPL THT) subissent sous ultravide une désintercalation complète des espèces fluorées (Figures III.5 et III.6). En effet, aucune image de MET ne présente de domaines de stade  $\geq 2$ . Le niveau élevé du désordre est particulièrement illustré sur les spots de la transformée de Fourier par une dispersion importante des distances interfeuillet. La gamme des distances  $d$  varie de 0,335 nm (valeur du graphite observée pour les domaines désintercalés) à 0,7 nm (valeur associée à la présence de défauts), en passant par des valeurs comprises entre 0,51 et 0,61 nm pour les stades 1. En outre, la cassure de l'alignement à longue distance des plans graphènes est souvent observée et plus particulièrement pour les fibres ex-brai très bien graphitées (Figures III.3 et III.5). Pour les composés  $C_4F$  (P120) et  $C_3F$  (P75), seuls des domaines de stade 1 sont visibles sur les images de MET. Bien que la teneur

en fluor soit beaucoup plus élevée que pour les composés  $C_{10}F$  et  $C_7F$ , le désordre n'est pas plus marqué.



**Figure III.7:** Image de MET et transformée de Fourier correspondante de fibres ex-braie  $C_4F$  (P120) de stades 1.

	Fibres ex-braie					Fibres ex-PAN	
	Non fluorées (P55 THT)	$C_{10}F$ (P120)	$C_4F$ (P120)	$C_3F$ (P75 THT)	$C_3F$ (vieillies 8 mois)	Non fluorées (NPL THT)	$C_7F$ (NPL THT)
<b>Largeur à mi-hauteur de la transformée de Fourier (°)</b>	18,7	20,5	28,8	28,6	29,8	23,5	25,2
<b>Distances interfeuillettes (nm)</b>	0,335	{ 0,335 0,5 < < 0,7	0,57 (± 0,05)	0,61 (± 0,02)	0,61 (± 0,05)	0,335	{ 0,335 0,51

**Tableau III.3:** Etude de microscopie électronique de fibres de carbone avant et après intercalation par le fluor.

Oshida et al. [III.8] ont étudié par MET des fibres de carbone obtenues par croissance en phase vapeur (VGCF). Ils ont, contrairement à notre étude, observé une augmentation du désordre lorsque la teneur en fluor intercalé augmente de  $C_9F$  (stade 2) à  $C_{4,5}F$  (stade 1). Ils ont par ailleurs attribué la large distribution des distances à des inhomogénéités des liaisons C-F (semi-covalentes et covalentes). Contrairement à notre étude, ces auteurs n'ont pas envisagé l'instabilité des composés d'intercalation de stade supérieur ou égal à 2 sous vide.

Le désordre dans les stades 1 est créé par un effondrement des feuillets pendant l'intercalation.

Par conséquent, le processus d'intercalation induit dans les composés  $C_xF$  une désorganisation structurale qui est amplifiée sous l'effet de la désintercalation. Ce second phénomène a été rencontré pour les composés constitués de domaines de stades élevés ( $\geq 2$ ), dans lesquels les espèces fluorées, très mobiles, sont susceptibles de réagir en bordure des plans graphènes pour former des liaisons C-F covalentes (voir étude XPS: III.5.).

Le degré de graphitisation des fibres de carbone doit également être pris en considération pour expliquer l'origine du désordre. En effet, la largeur à mi-hauteur de la transformée de Fourier augment lorsque l'on passe d'une fibre ex-brai à ex-PAN.

### III.4.4. Conclusions

La microscopie électronique en transmission est une technique qui nous a permis de réaliser une très bonne caractérisation des composés  $C_xF$  de stade 1. Les distances interfeuillettes déduites des transformées de Fourier sont en très bon accord avec celles obtenues par la diffraction des rayons X. Les fibres  $C_xF$  de stade 1 possèdent une morphologie constituée de nombreux défauts. Ce désordre est exclusivement causé lors des processus d'intercalation et de réactions d'échange avec l'atmosphère.

La caractérisation des composés de stades mixtes  $1+2$  ou  $\geq 2$  est rendue plus difficile en raison de la mobilité des espèces fluorées qui est responsable de leur instabilité sous atmosphère humide ou sous ultravide. Ainsi, les domaines de stades  $\geq 2$  ne peuvent pas être observés sur les images de MET.

Quel que soit le composé  $C_xF$ , plusieurs facteurs sont à l'origine du désordre caractérisé par MET:

- \* le degré d'ordre structural des fibres de carbone,
- \* la mobilité des espèces intercalées (réaction avec des atomes de carbone, destruction du réseau graphène pendant le processus de désintercalation),
- \* les mécanismes d'échange avec l'atmosphère.

Enfin, la différence de comportement sous vide ou ultravide des composés  $C_xF$  en fonction de leurs stades, peut s'expliquer par une localisation plus marquée du fluor dans les composés de stade 1 autrement dit par une nature de liaison carbone-fluor différente. C'est ce que nous proposons de définir par spectroscopie de photoélectrons.

### III.5. Nature des liaisons carbone-fluor: étude par spectroscopie de photoélectrons

Après avoir étudié la structure des fibres intercalées par le fluor à l'aide de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique en transmission, il nous a paru essentiel de déterminer la nature des interactions carbone-fluor mises en jeu dans ces composés. Par conséquent, nous avons choisi la spectroscopie de photoélectrons XPS (voir annexe B) qui permet notamment d'obtenir des informations sur les états de liaison des atomes par détermination des énergies de liaison ( $E_b$ ) des électrons des niveaux de coeur avec le noyau. L'aspect semi-quantitatif de la spectroscopie de photoélectrons nous permettra par ailleurs d'étudier l'influence du degré d'organisation structurale des fibres et des conditions de fluoration sur la nature et les proportions relatives des divers types de liaisons C-F présentes dans ces matériaux.

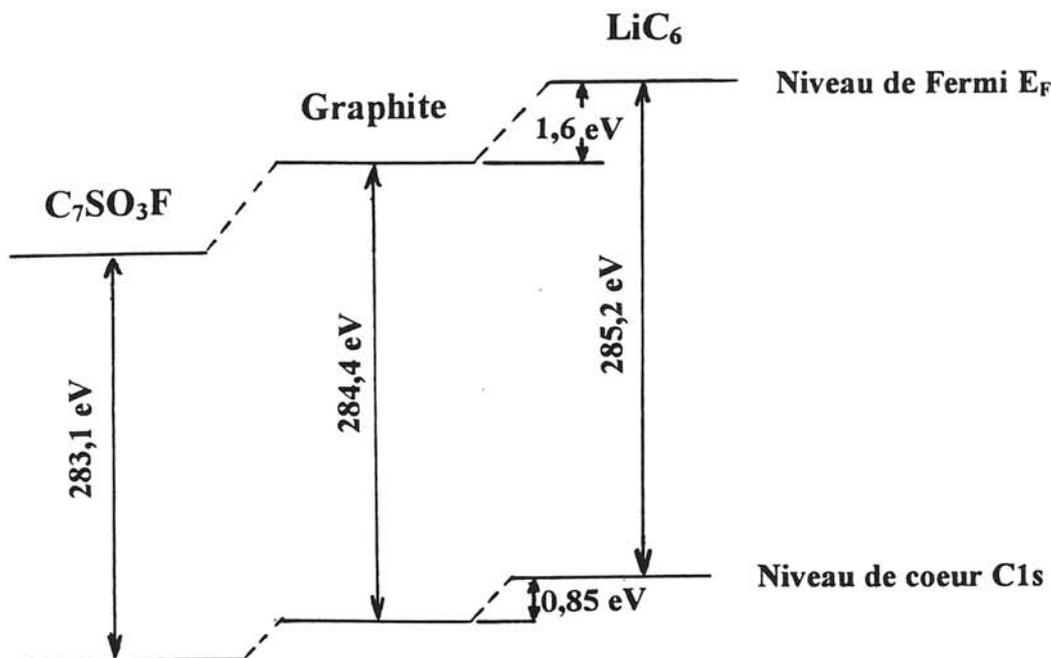
Toutefois, puisque les énergies de liaison  $E_b$  sont définies par la différence énergétique entre les niveaux de coeur de l'élément considéré et le niveau de Fermi du spectromètre qui est égal à celui de l'échantillon, les valeurs de  $E_b$  mesurées dépendent de la position en énergie du niveau fondamental de coeur après intercalation. Dans la plupart des cas, cette position est corrélée à la charge électronique de l'élément.

Wertheim et al. [III.11] ont montré que les niveaux de Fermi  $E_F$  et de coeur du carbone C1s dans les CIG donneurs, étaient respectivement décalés de 1,6 et 0,85 eV vers des énergies supérieures par rapport aux niveaux du graphite (HOPG) pour  $\text{LiC}_6$  (Figure III.8). Le déplacement de 1,6 eV ( $E_F$ ) fournit une mesure direct du décalage de  $E_F$  dans  $\text{LiC}_6$  causé par le remplissage de la bande  $\pi$  du graphite en raison du transfert de charge. L'intercalation de donneurs modifie également la densité d'état de la bande  $\sigma$ . Par contre, les effets causés par des espèces acceptrices, qui conduisent à un abaissement du niveau de Fermi du fait de la diminution de densité électronique des couches graphitiques [III.12, III.13], sont moins prononcés [III.14].

L'ordre de grandeur du décalage de  $E_F$  dans les CIG acceptrices n'a pas été déterminé avec précision. Cependant, Xia et al. [III.13] ont récemment observé pour des CIG acceptrices comme  $\text{C}_x\text{SO}_3\text{F}$ ,  $\text{C}_x\text{SO}_3\text{CF}_3$  et  $\text{C}_x\text{SbF}_6$ , un décalage, de 1,3 eV par rapport au graphite, des énergies de liaison  $E_b$  du niveau C1s vers des énergies plus faibles (Figure III.8).

Les composés d'intercalation de fluorures métalliques dans lesquels la charge transférée est délocalisée sur un groupe fluoré, possèdent un pic C1s situé à  $E_b = 283,8$  eV légèrement inférieur à celle du graphite [III.15].

Dans les F-CIG ( $C_xF$ ), il apparaît que le décalage de  $E_b$  ( $C1s$ ) est beaucoup plus limité, conduisant à des valeurs très proches de celle du graphite. Pour les composés  $C_{1,3}F$  et  $C_{2,5}F$  préparés à partir de HF liquide ou gazeux, une légère augmentation de  $E_b$  à 284,6 eV a même été observée [I.37, I.41]. Par opposition, pour des composés  $C_xF$  ( $2,7 \leq x \leq 4,4$ ) obtenus en présence de AgF [III.2] et pour la série de composés  $C_4F$  à  $C_{20}F$  synthétisés sous  $F_2$  pur par Palchan [III.16], une diminution d'environ 0,5 eV de l'énergie  $E_b$   $C1s$  (284,1 eV) est observée par rapport à celle de HOPG.



**Figure III.8:** Energies de liaison (eV) des niveaux de coeur  $C1s$  du graphite (HOPG), de  $LiC_6$  [III.11] et de  $C_7SO_3F$  [III.13].

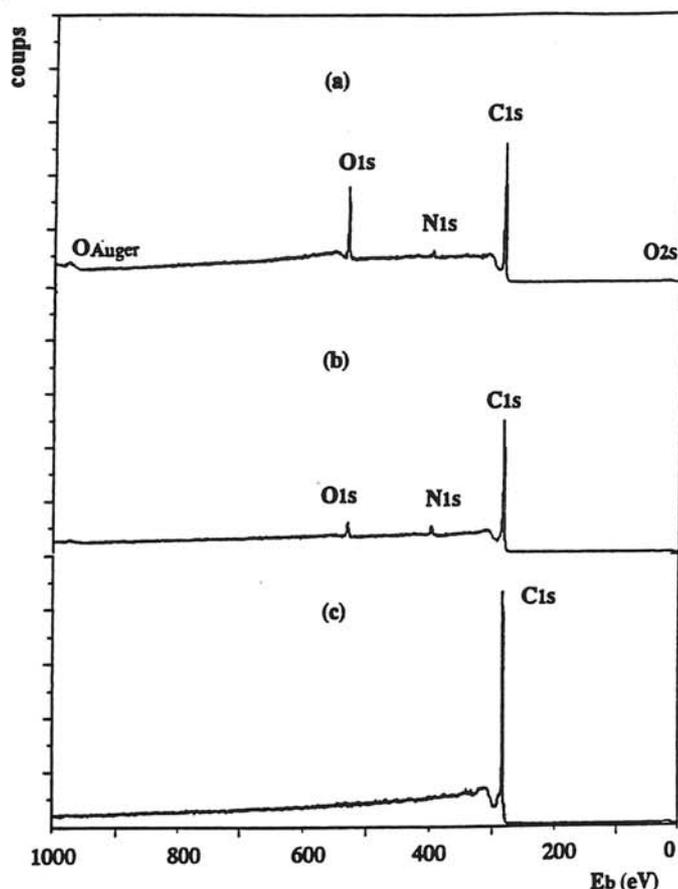
### III.5.1. Composition de surface des fibres de carbone non fluorées

#### III.5.1.1. Influence du traitement thermique à haute température sur la composition chimique de surface.

Afin de faciliter l'analyse des spectres XPS des F-CIG, nous avons enregistré les spectres de chaque type de fibres avant leur fluoration.

Les spectres XPS des fibres ex-PAN brutes reproduits à la figure III.9, mettent en évidence la présence de deux éléments à côté du carbone: l'oxygène et l'azote. En fonction de l'origine commerciale des fibres, la contribution de ces éléments est différente. En effet, les analyses XPS révèlent la présence de 14% (atomique) d'oxygène et de 3 % d'azote pour les

fibres IPCL (Figure III.9a) et de 5% O et 6% N pour les fibres NPL malgré le fait qu'elles soient obtenues à partir du même précurseur polymérique (PAN). Ces différences sont également observées sur les spectres XPS C1s et N1s (Figures III.10 et III.11).



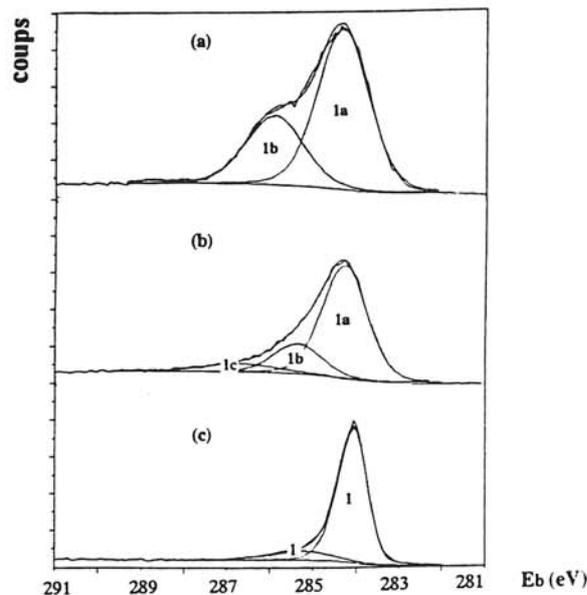
**Figure III.9:** Spectres XPS généraux de fibres <sup>a)</sup> ex-PAN (IPCL) brutes, <sup>b)</sup> ex-PAN (NPL) brutes et <sup>c)</sup> traitées à haute température.

La composante principale (284,4 eV) des spectres C1s de la figure III.10 correspond aux carbones aromatiques d'hybridation  $sp^2$  des feuillets graphènes. La composante à 286 eV qui peut être attribuée aux liaisons C-O, C-N et / ou C=N est plus intense pour les fibres IPCL que celle des fibres NPL (Figures III.10a et b). Le spectre XPS de ces dernières est constitué d'une troisième composante à  $E_b = 286,8$  eV relative aux groupes carbonyle. Les enveloppes C1s obtenues sont donc, en raison de leur forme (dissymétrique et large), caractéristiques d'un matériau carboné turbostratique. La différence des composantes de surface est encore plus marquée sur les spectres N1s, représentés à la figure III.11. L'enveloppe N1s des fibres IPCL a pu être déconvoluée en deux composantes alors qu'une déconvolution en quatre est nécessaire pour les fibres NPL. Les attributions des composantes sont rassemblées dans le tableau III.4.

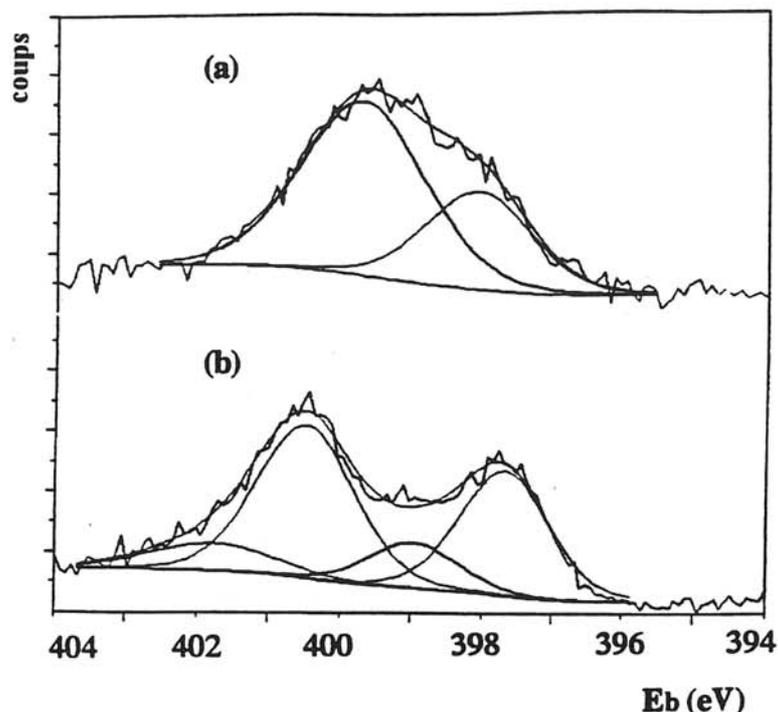
Nature des fibres	Position des composantes ( $E_b$ en eV)	Attribution	Référence
IPCL	398	Groupes nitriles	[III.17 et III.18]
	399,8	Cycles naphtyridines	
NPL	397,8	Groupes nitriles	[III.17]
	399,1	Acridine	[III.18]
		Amines aromatiques, amides ou imines	[III.19]
	400,6	Cycles acridines	[III.18]
	401,8	Amines aliphatiques	[III.19]
Amines protonées		[III.20]	

**Tableau III.4:** Hypothèses d'attribution des composantes des spectres N1s.

Après un traitement thermique à 3100°C, le degré de graphitisation est considérablement amélioré et les teneurs en oxygène et en azote deviennent proches de zéro (Figure III.9c). Le spectre C1s, présenté à la figure III.10c, est typique du graphite. En effet, le pic est étroit avec une largeur à mi-hauteur de 0,81 eV et une asymétrie vers les énergies de liaison  $E_b$  supérieures. Cette asymétrie, commune aux matériaux conducteurs, est due aux interactions entre les trous positifs induits par l'émission d'un électron et les électrons de conduction qui donnent lieu à des transitions discrètes causant une perte d'énergie (énergie cinétique plus faible). Par conséquent, l'enveloppe C1s est déconvoluée en deux composantes (Figure III.10c).



**Figure III.10:** Spectres XPS C1s de fibres <sup>a)</sup> ex-PAN (IPCL) brutes, <sup>b)</sup> ex-PAN (NPL) brutes et <sup>c)</sup> traitées à haute température.



**Figure III.11:** Spectres XPS N1s de fibres <sup>a)</sup> ex-PAN (IPCL) brutes et <sup>b)</sup> ex-PAN (NPL) brutes.

### III.5.2. Les liaisons C-F dans les fibres de carbone intercalées par le fluor

#### III.5.2.1. Fibres de carbone traitées à haute température

L'étude par spectroscopie de photoélectrons a tout d'abord été entreprise sur une série de composés  $C_xF$  ( $3 \leq x \leq 10$ ) obtenus par fluoration gazeuse (méthodes A, B et C décrites au chapitre I) de fibres ex-PAN et ex-brai traitées à haute température. Les énergies de liaisons des photoélectrons des niveaux de coeur obtenues par XPS sont rassemblées dans le tableau III.5. Les informations semi-quantitatives sont indiquées entre parenthèse et correspondent aux pourcentages relatifs. Les attributions de chaque composante ainsi que leur numérotation sont également résumées dans ce tableau.

Les spectres XPS C1s et F1s des composés  $C_xF$ , répertoriés dans le tableau III.5, sont reproduits respectivement aux figures III.12 et III.13. Après le traitement de fluoration gazeuse, des changements notables sont observés sur les spectres C1s en raison des nouvelles contributions à des énergies de liaison  $E_b$  plus élevées. Nous remarquons que la composante 1 du pic C1s, attribuée aux atomes de carbone aromatiques, est légèrement décalée de 0,1 à 0,3 eV vers les énergies de liaison plus faibles. Comme indiqué au début de ce paragraphe, ce décalage est caractéristique d'un composé d'intercalation accepteur. Afin de traduire son

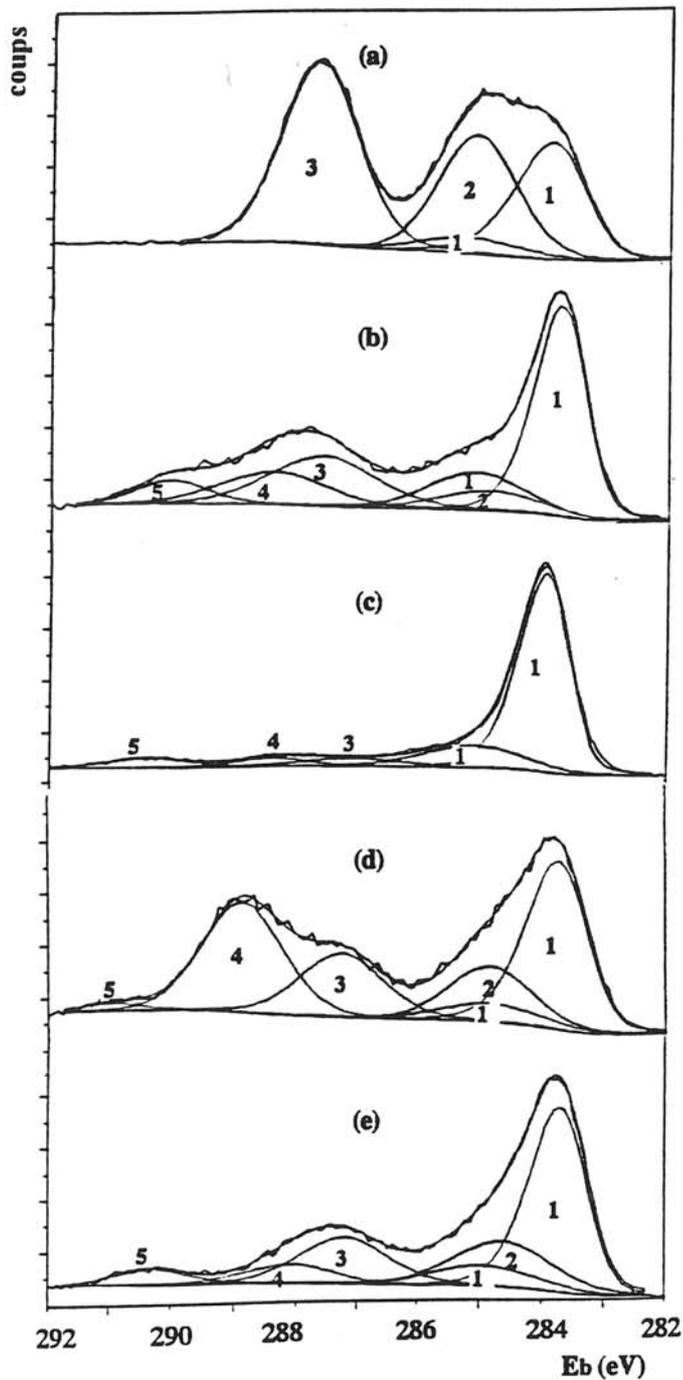
asymétrie naturelle, cette composante est déconvoluée en deux parties (voir III.5.1.1.). La composante 2 située entre 284,7 et 285,2 eV est associée non seulement aux liaisons C-C d'hybridation  $sp^3$  et C-H provoquées par une pollution de surface après la fluoration mais également aux atomes de carbone qui possèdent comme premier voisin un atome de carbone lié à un atome de fluor. En raison de son électronégativité, cet atome de fluor induit sur ses deuxièmes voisins une légère charge positive qui provoque un déplacement de la composante d'environ 0,7 eV par rapport à une liaison C-C  $sp^2$  "classique". Ce phénomène peut être appelé effet inductif d'un atome de fluor. On dit également que l'atome de carbone considéré ( $\underline{C}$ -CF) est en position  $\alpha$  d'un atome de carbone lié à un atome de fluor.

*\* Les liaisons C( $sp^2$ )-F semi-covalentes:*

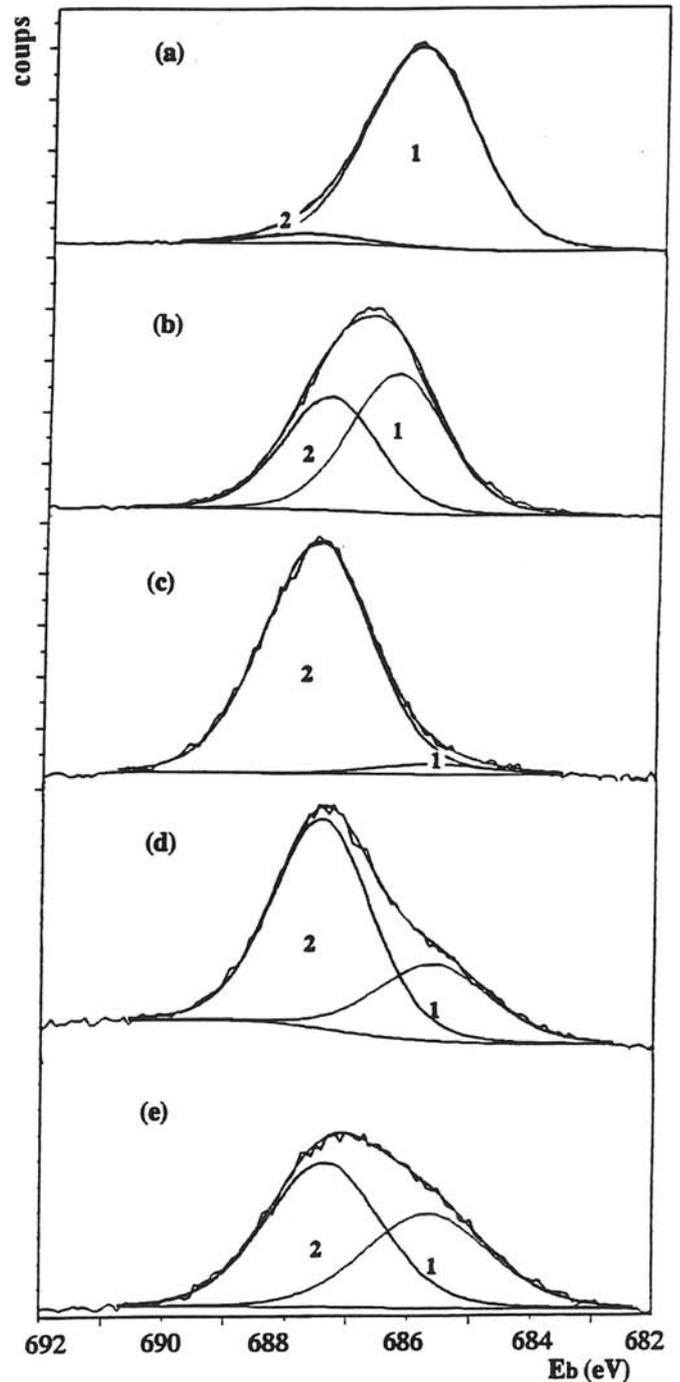
Le spectre C1s présente également une composante située à  $287,5 \pm 0,3$  eV dont la correspondance sur le spectre F1s est localisée à  $686,0 \pm 0,3$  eV. Les énergies de liaison de ces composantes sont intermédiaires entre celles des liaisons covalentes C( $sp^3$ )-F des fluorures de graphite (CF)<sub>n</sub> et (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub> égales à 290,5 eV pour C1s et 689,5 eV pour F1s et celles des liaisons à caractère ionique très marqué comme les fluorures alcalins (la composante du spectre F1s du LiF par exemple est positionnée à 684,5 eV). C'est la raison pour laquelle Bartlett et al. [I.37] ont appelé semi-ioniques ce type de liaisons. Nous préférons les appeler semi-covalentes pour tenir compte du taux de covalence qui est toujours présent dans les composés iono-covalents.

Cette composante 3 est donc attribuée aux liaisons C( $sp^2$ )-F semi-covalentes formées entre les atomes de fluor intercalés entre les plans graphènes et les atomes de carbone d'hybridation  $sp^2$  de ces plans. Comparativement aux liaisons C-F ioniques, les liaisons C-F semi-covalentes mettent en jeu un recouvrement des orbitales pz des atomes de carbone et sp des atomes de fluor [I.35]. Dans les composés C<sub>x</sub>F, ce type de liaison crée une charge positive sur les atomes de carbone, plus importante que dans le cas d'une liaison C-C aromatique, qui est responsable du déplacement observé du niveau de coeur C1s vers des énergies de liaison supérieures. Ceci se traduit également par une délocalisation moins marquée des électrons  $\pi$ .

Touhara et al. [III.21] ont détecté des liaisons C-F ioniques ( de type Li-F par exemple) dans le composé C<sub>6,4</sub>F (HOPG, F<sub>2</sub> pur) de stade 2 et semi-covalentes dans le composé C<sub>5,6</sub>F (HOPG, F<sub>2</sub> pur) de stades 1 + 2. Par ailleurs, Palchan et al. [III.16] ont montré, par étude XPS de composés C<sub>6,4</sub>F à C<sub>4</sub>F (plaquettes de HOPG traitées sous fluor pur à température



**Figure III.12:** Spectres XPS C1s de fibres  $C_xF$  intercalées: <sup>a)</sup>  $C_3F$  (P75 THT), <sup>b)</sup>  $C_5F$  (P55 THT), <sup>c)</sup>  $C_{10}F$  (P55 THT), <sup>d)</sup>  $C_4F$  (IPCL THT) et <sup>e)</sup>  $C_7F$  (NPL THT).



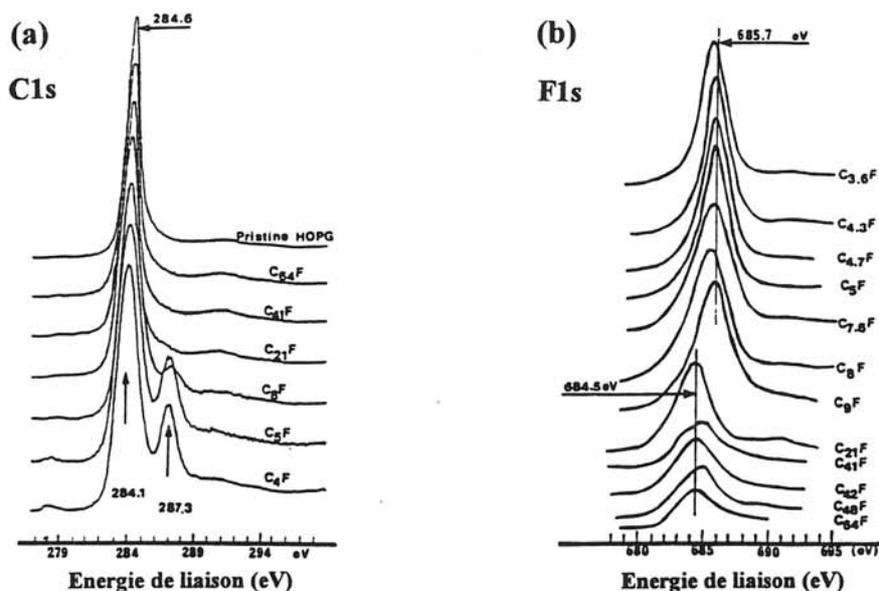
**Figure III.13:** Spectres XPS F1s de fibres  $C_xF$  intercalées: <sup>a)</sup>  $C_3F$  (P75 THT), <sup>b)</sup>  $C_5F$  (P55 THT), <sup>c)</sup>  $C_{10}F$  (P55 THT), <sup>d)</sup>  $C_4F$  (IPCL THT) et <sup>e)</sup>  $C_7F$  (NPL THT).

	Fibres THT (P75, P55, IPCL)	C <sub>3</sub> F [C]	C <sub>5</sub> F [B]	C <sub>10</sub> F [A]	C <sub>4</sub> F [C]	C <sub>7</sub> F [B]	Numérotation et attribution des composantes	
		(P75 THT) (ST 1) a	(P55 THT) (ST 1 + 2) b	(P55 THT) (ST 3) c	(IPCL THT) (ST 1 + 2) d	(NPL THT) (ST 1 + 2) e		
C1s	284,1	284,0 20%	283,8 31%	284,0 69%	283,8 24%	283,8 38	1	C graphitique
		285,2 19%	285,2 8%		284,9 9%	284,7 13%	2	C-C, C-H et C-CF
		287,8 30%	287,7 13%	287,2 4%	287,3 11%	287,3 12%	3	C(sp <sup>2</sup> )-F semi-covalente
			288,5 8%	288,5 4%	288,9 17%	288,2 5%	4	C-F covalente de bordure
				290,1 4%	290,5 4%	291,0 1%	290,4 3%	5
F1s		686,1 28%	686,4 14%	685,8 1%	685,7 11%	685,7 10%	1	F-C semi- covalente
		688,0 1%	687,5 12%	687,6 14%	687,5 25%	687,4 14%	2	F-C covalente
O (%)		2	10	4	2	4		
C / F		2,4	2,5	5,6	1,7	3,0		

**Tableau III.5:** Energies de liaisons C1s et F1s, quantités relatives de C, F et O (%) et rapports C / F de fibres traitées à haute température avant et après fluoration; les numéros des composantes et les lettres a - e correspondent à celles des figures III.12 et 13; entre crochets est indiquée la méthode de fluoration avec laquelle a été synthétisé le composé C<sub>x</sub>F.

ambiante), que la nature des liaisons C-F entre atomes de carbone et atomes de fluor intercalés passait de ionique à semi-covalente. Pour des teneurs en fluor faibles, C<sub>>20</sub>F correspondant à des stades supérieurs à 3, la composante des spectres F1s (Figure III.14b) apparaît à une énergie de liaison de 684,5 eV caractéristique d'une liaison ionique type LiF. Les spectres C1s (Figure III.14a) ne sont constitués que d'une seule composante à 284,6 eV. Lorsque la teneur en fluor intercalé s'accroît,  $x < 10$ , les spectres F1s sont décalés vers des énergies de liaison

plus élevées. Ce décalage traduit un caractère covalent des liaisons C-F plus marqué. La composante des spectres F1s, située à 685,7 eV, correspond en fait aux liaisons C-F semi-covalentes. Dans le cadre de notre étude, en raison de l'instabilité sous vide des composés d'intercalation de stade supérieur ou égal à 2, nous n'avons pas détecté les liaisons C-F ioniques.



**Figure III.14:** Evolution des spectres XPS C1s et F1s en fonction de la teneur en fluor intercalée de composés  $C_xF_y$  obtenus par fluoration de HOPG, d'après Palchan et al. [III.16].

Les liaisons C-F ioniques caractérisent donc les composés dont le stade est supérieur ou égal à 2 alors que les liaisons C-F semi-covalentes sont détectées lorsque les composés d'intercalation sont constitués de domaines de stade 1.

**\* Les liaisons C-F covalentes:**

Les autres composantes situées aux énergies  $E_b$  supérieures à 288 eV correspondent aux liaisons C-F covalentes. La composante C1s (4), située à 288,5 eV, est caractérisée par un déplacement chimique d'environ 4,7 eV par rapport à la composante graphitique (1). Cadman et al. [III.22] ont également observé une composante décalée de la même valeur sur le spectre C1s de plaquettes de HOPG fluorées par décharge micro-onde de  $SF_6$ . Ces auteurs ont attribué cette composante aux groupements CF covalents. En conséquence, la composante C1s (4) peut être attribuée à des liaisons C-F covalentes formées par réaction du fluor avec les atomes de carbone des zones désorganisées assurant la jonction entre les plans graphènes. Ces liaisons

covalentes peuvent être formées par substitution d'un atome de fluor à un atome d'hydrogène en périphérie des plans graphitiques, l'atome de carbone considéré conservant sa configuration électronique  $sp^2$ . On peut également envisager une addition du fluor sur un atome de carbone  $sp^3$  assurant la connexion des plans graphènes. Enfin, le dernier pic (5) à  $290,5 \pm 0,5$  eV peut être associé aux groupements  $CF_2$  covalents situés en bordure. La correspondance de ces deux composantes sur le spectre F1s est située à  $687,7 \pm 0,3$  eV. Notons enfin que l'absence sur le spectre F1s de composantes aux énergies  $E_b$  supérieures à 689 eV indique clairement que la fluoration des fibres de carbone à température ambiante ne conduit pas à la formation de liaisons  $C(sp^3)-F$  covalentes trouvées pour les fluorures de graphite à structure polyalicyclique plissée (voir V.3.1.2.a.).

Les résultats, obtenus après 6 minutes de décapage sous faisceau d'ions  $Ar^+$ , ne sont donnés qu'à titre indicatif puisque ces ions peuvent causer un décapage préférentiel des fibres. Les données XPS, obtenues après ce traitement et résumées dans le tableau III.6, permettent toutefois de tirer quelques informations. Après un décapage de 6 minutes, la teneur en oxygène a considérablement diminuée dans la plupart des cas: la couche de pollution est donc pratiquement entièrement détruite.

La contribution du graphite (composante 1) augmente et atteint des pourcentages relatifs supérieurs à 50%. Cette évolution peut être corrélée à celle du rapport C/F qui a tendance à augmenter pendant le décapage.

	$C_3F$ [C] (P75 THT) (ST 1)	$C_5F$ [B] (P55 THT) (ST 1 + 2)	$C_4F$ [C] (IPCL THT) (ST 1 + 2)	$C_7F$ [B] (NPL THT) (ST 1 + 2)	Numérotation et attribution	
C1s	284,0 (51%)	283,8 (55%)	284,0 (56%)	284,0 (69%)	1	C graphitique
	284,8 (15%)	284,6 (23%)	284,9 (12%)	284,7 (9%)	2	C-C( $sp^3$ ), C-H, C-O et C-CF
	287,0 (15%)	286,8 (9%)	286,8 (14%)	286,6 (11%)	3	C( $sp^2$ )-F semi-covalente
	289,3 (4%)	288,9 (3%)	289,0 (5%)	288,6 (3%)	4	C-F covalente
F1s	686,0 (14%)	686,0 (9%)	686,0 (14%)	685,9 (9%)	1	F-C semi-covalente
O (%)	0,4	1,4	0,3	0,2		
C/F	6	10,5	6,4	10,5		

**Tableau III.6:** Energies de liaison C1s et F1s, quantités relatives de C, F et O (%) et rapport C/F de fibres de carbone (THT) fluorées après décapage pendant 6 minutes sous faisceau d'ions  $Ar^+$ .

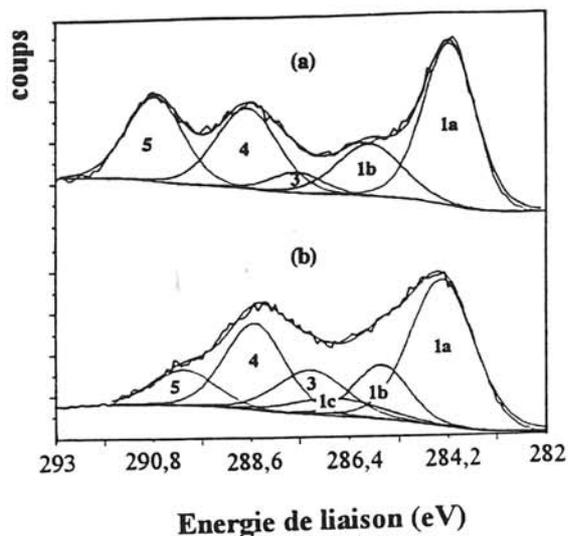
La composante relative aux liaisons C-F semi-covalentes est plus importante aussi bien sur les spectres C1s que F1s. Par contre, les liaisons C-F covalentes ne sont détectées que sur le spectre C1s, à un taux très faible; les groupes  $CF_n$  ne sont plus observés. Ces espèces ne sont donc présentes qu'à l'extrême surface des fibres. Le décapage des fibres a pour autre effet de former des défauts et d'ouvrir de nombreuses galeries facilitant la désintercalation d'espèces fluorées. Les quelques liaisons covalentes détectées après décapage peuvent être formées par réaction de ces espèces avec ces défauts.

### III.5.2.2. Fibres de carbone ex-PAN brutes

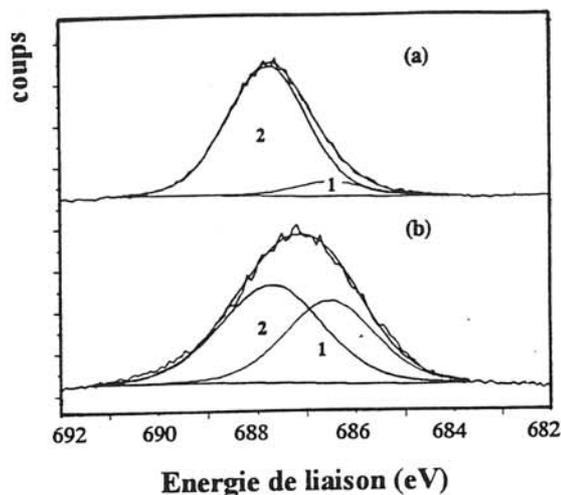
Les enveloppes des spectres C1s et F1s des fibres brutes après fluoration sont reproduites aux figures III.15 et III.16. En raison de la faible organisation structurale des fibres ex-PAN brutes, aucun stade d'intercalation n'est réellement mis en évidence par diffraction des rayons X après leur fluoration. Comme l'indique le tableau III.7, la contribution des atomes de carbone aromatiques, composante 1a située à  $284,3 \pm 0,1$  eV, est fortement réduite après la fluoration. Notons que les spectres C1s ont été déconvolués en conservant les composantes 1b et 1c observées sur les spectres C1s des fibres de départ (voir III.5.1.1.). Ces composantes 1b et 1c situées à  $285,8 \pm 0,2$  eV et à  $286,7 \pm 0,2$  eV sont attribuées à C-OH, C-O-C et C=N et aux groupes C=O. Toutefois, les groupes C-CF (effet inductif) peuvent également contribuer à la composante 1b.

La contribution de la composante relative aux liaisons C-F semi-covalentes (3), située à  $E_b = 287,45 \pm 0,15$  eV, est très faible (voir Tableau III.7). Très peu d'espèces fluorées ont donc été intercalées entre les feuillets graphitiques. Ces indications corroborent les informations déduites des spectres de rayons X (voir III.3.1.). La comparaison des spectres F1s (Figures III.16a et b), pour la même composition  $C_{10}F$ , révèle une contribution des liaisons C-F semi-covalentes plus élevée pour les fibres NPL que pour IPCL.

Les spectres C1s sont constitués de deux autres composantes (4 et 5) localisées à  $288,5 \pm 0,5$  eV et  $290,5 \pm 0,3$  eV attribuées aux liaisons C-F covalentes et plus particulièrement aux groupes CF et  $CF_2$  dont les pourcentages relatifs sont importants (Tableau III.7). Leur contribution est plus marquée pour les fibres IPCL que pour les NPL. Sur le spectre F1s, la composante correspondant aux groupements CF et  $CF_2$  apparaît à environ 687,8 eV.



**Figure III.15:** Spectres XPS C1s de fibres C<sub>10</sub>F (ex-PAN brutes): <sup>a)</sup> IPCL et <sup>b)</sup> NPL.



**Figure III.16:** Spectres XPS F1s de fibres C<sub>10</sub>F (ex-PAN brutes): <sup>a)</sup> IPCL et <sup>b)</sup> NPL.

	IPCL brutes	NPL brutes	C <sub>10</sub> F (IPCL)	C <sub>10</sub> F (NPL)	Numérotation et Attribution des composantes	
C1s	284,4 (56%)	284,4 (63%)	284,2 (19%)	284,4 (24%)	1a	C graphitique
	286,0 (27%)	285,4 (18%)	286,0 (7%)	285,7(7%)	1b	Asymétrie de la composante graphitique, COH, COC, C=N
				286,7 (4%)	1c	C=O
			287,6 (2%)	287,3 (8%)	3	C(sp <sup>2</sup> )-F semi-covalente
			288,5 (11%)	288,6 (13%)	4	C-F covalente de bordure
F1s			290,8 (10%)	290,2 (6%)	5	CF <sub>2</sub>
			686,6 (4%)	686,6 (10%)	1	F-C semi-covalente
			687,8 (36%)	687,8 (14%)	2	F-C covalente, CF <sub>2</sub>
N (%)	3	6	1	3		
O (%)	14	5	9	12		
C / F			1,2	2,5		

**Tableau III.7:** Energies de liaisons C1s et F1s, quantités relatives de C, F et O (%) et rapports C/F de fibres ex-PAN brutes avant et après fluoruration; les numéros des composantes correspondent à ceux des figures III.15 et III.16.

Puisque les fibres ex-PAN brutes sont constituées de nombreux défauts de surface (degré de graphitisation faible), le fluor va préférentiellement réagir avec les atomes de carbone présents à ce niveau pour former ces liaisons C-F covalentes. Lorsque celles-ci sont formées, l'accès aux espaces interfeuilletés est obturé et l'intercalation devient très réduite.

### III.5.3. Discussion

La composition de la surface externe des fibres a pu être estimée grâce aux résultats de l'analyse XPS. Les teneurs en carbone, fluor et oxygène, reportées dans les tableaux III.5 et III.7, varient respectivement de 60 à 80% (atomique), de 15 à 36% et de 2 à 10%. Les rapports C/F déduits de ces pourcentages sont compris entre 1,2 et 5,6. Ces valeurs sont nettement inférieures aux compositions globales ( $C/F = x$ ) obtenues par prise de masse. La teneur en fluor à la surface est en générale plus élevée que celle au coeur de la fibre. Palchan et al. [III.16] ont publié des résultats identiques obtenus pour des échantillons de HOPG traités sous 1 bar de  $F_2$  pur. Cependant, dans ces conditions de fluoration, la cinétique de réaction était très lente puisque la plupart des composés d'intercalation présentent un rapport C/F très élevé allant jusqu'à 64.

La différence des rapports C/F entre la prise de masse et les résultats XPS est d'autant plus marquée que les fibres de carbone contiennent des défauts de surface. C'est le cas des fibres  $C_{10}F$  (ex-PAN brutes) dont les rapports  $(C/F)_{XPS}$  sont similaires voire inférieurs à ceux des fibres  $C_{3-5}F$  (ex-brai THT) (voir les tableaux III.5 et III.7). La composition des fibres  $C_{3-5}F$  reste pratiquement constante de la surface jusqu'au coeur puisque leur degré de graphitisation est élevé (teneur en défauts de surface faible).

La comparaison des rapports des pourcentages des liaisons C-F semi-covalentes sur celui des liaisons C-F covalentes en fonction de la nature des fibres et des conditions de fluoration (présence de HF, pression de  $F_2$ ) est un paramètre qui permet d'évaluer l'importance des deux types de réactions entre F et C, d'une part l'intercalation (liaisons C-F semi-covalentes) et d'autre part les réactions de surface avec les défauts (C-F covalentes).

Ce rapport  $\frac{C - F(\text{semi-covalent})}{C - F(\text{covalent})}$ , reporté dans le tableau III.8, augmente lorsque

l'on passe des fibres ex-PAN brutes aux fibres ex-PAN THT puis aux fibres dérivées du brai THT et montre clairement que l'intercalation du fluor est d'autant plus importante que le degré de graphitisation de la fibre est élevé.

	ex-PAN				ex-brai	
	C <sub>10</sub> F (IPCL brutes)	C <sub>10</sub> F (NPL brutes)	C <sub>4</sub> F (IPCL THT)	C <sub>7</sub> F (NPL THT)	C <sub>5</sub> F (P55 THT)	C <sub>3</sub> F (P75 THT)
$\frac{C - F(\text{semi-covalent})}{C - F(\text{covalent})}$	0,1	0,7	0,4	0,7	1,2	28,0

**Tableau III.8: Evolution des rapports  $\frac{C - F(\text{semi-covalent})}{C - F(\text{covalent})}$  en fonction de la nature et**

**la composition des fibres de carbone.**

Les fibres P75 THT fluorées (C<sub>3</sub>F) sont constituées d'atomes de fluor liés de façon semi-covalente avec les atomes de carbone des plans graphènes. Les liaisons C-F covalentes de surface ne sont détectées qu'à l'état de traces. Par contre, pour les fibres P55 THT fluorées (C<sub>5</sub>F) qui ont subi le même traitement de haute température, les quantités relatives de ces deux types de liaisons sont du même ordre de grandeur. La différence observée entre ces deux composés peut s'expliquer comme suit: en admettant que les deux types de fibres aient le même degré d'ordre structural, les seules différences que l'on peut trouver après fluoration concernent donc la teneur en espèces intercalées (évolution des stades) et nous pourrions alors supposer que la formation des liaisons C-F covalentes dans le cas du deuxième type de fibres est causée par une réaction post-fluoration. Les fibres C<sub>5</sub>F sont constituées de mélange de stade 1 et de stade 2. Comme observé lors de l'analyse par MET, les domaines de stade  $\geq 2$  se désintercalent sous ultraviolette en provoquant la formation de nombreux défauts. Lors de la désintercalation, certaines espèces fluorées sont susceptibles de réagir avec ces défauts pour former les liaisons C-F covalentes qui sont observées sur les spectres C1s et F1s.

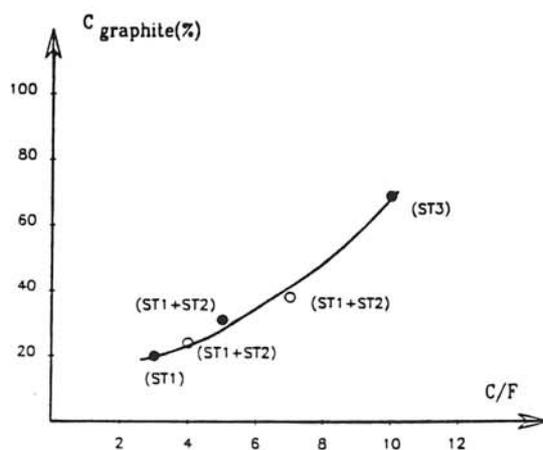
Pour les fibres constituées de nombreux défauts, comme celles dérivées de polyacrylonitrile, le fluor réagit avec les atomes de carbone de ces défauts pour former des liaisons C-F covalentes. Comme l'indique le tableau III.8, le rapport  $\frac{C - F(\text{semi-covalent})}{C - F(\text{covalent})}$  est plus important pour les fibres NPL que pour les fibres IPCL. Ceci est corrélé à la quantité en atomes de carbone aromatique en surface qui est plus élevée pour les fibres NPL (voir tableau III.7).

Cependant, les rapports  $\frac{C - F(\text{semi-covalent})}{C - F(\text{covalent})}$  des fibres C<sub>10</sub>F (ex-PAN brutes) et C<sub>7</sub>F (ex-PAN THT) sont égaux à 10 / 14 soit 0,7 (voir tableau III.8). A la surface des fibres

$C_{10}F$ , les liaisons C-F covalentes sont formées par réaction du fluor avec les défauts. Puisque les fibres ex-PAN THT contiennent beaucoup moins de défauts en surface, on peut supposer qu'une partie des liaisons C-F covalentes détectées à la surface des fibres  $C_7F$  sont formées par réaction post-fluoration.

L'augmentation de la quantité relative des liaisons C-F semi-covalentes (Tableau III.8) peut être directement reliée à l'augmentation de la quantité de domaines de stade 1 que nous avons observé sur les images de MET (voir III.5.).

Quel que soit le taux de fluoration des fibres THT, le signal relatif aux atomes de carbone  $sp^2$  est toujours détecté par XPS. La proportion de cette composante (figure III.17) peut être corrélée au stade d'intercalation obtenu: la teneur en C  $sp^2$  aromatique augmente lorsque l'on passe d'un composé de stade 1 à 2 puis 3. Cette observation est en bon accord avec la désintercalation d'espèces fluorées des domaines d'intercalation de stade supérieur ou égal à 2 qui, comme observé sur les images de MET, se transforment en domaines graphitiques sous vide.



**Figure III.17:** Teneur en carbone graphitique en fonction du rapport C/F (dédit de la prise de masse) dans des fibres THT.

### III.5.4. Conclusions

Les changements observés sur les enveloppes XPS C1s et F1s des fibres intercalées par le fluor, nous ont permis d'obtenir des informations sur la nature des liaisons C-F mises en jeu dans ces composés C<sub>x</sub>F. Trois types de composantes ont été détectées:

\* Le déplacement de la composante C1s du graphite (1) vers les énergies plus faibles est caractéristique des composés d'intercalation accepteurs. Ce décalage est corrélé à un abaissement du niveau de coeur C1s et du niveau de Fermi.

\* L'intercalation du fluor entre les feuillets graphènes conduit à la formation de liaisons C(sp<sup>2</sup>)-F semi-covalentes. On peut supposer que ces dernières se forment dès lors que les électrons π acquièrent, au fur et à mesure que la teneur en fluor intercalé augmente, une localisation critique. Ce changement d'interactions C-F provoque une diminution de la distance carbone-fluor (intercalé) qui est responsable de la réduction des longueurs I<sub>c</sub> (I<sub>c</sub> < 6 nm) (voir III.3.) pour des domaines de stade 1.

\* Enfin, des liaisons C-F covalentes sont également détectées. Elles sont formées à l'extrême surface par réaction du fluor avec les atomes de carbone des défauts.

Remarquons également que les liaisons C(sp<sup>3</sup>)-F caractérisées dans les fluorures de graphite, ne sont pas détectées dans les fibres de carbone intercalées par le fluor.

La quantité relative des deux types de liaisons C-F dépend de la nature des fibres de carbone et plus particulièrement de leur degré de graphitisation. D'après l'évolution du rapport  $\frac{C - F(\text{semi-covalent})}{C - F(\text{covalent})}$ , meilleur est le degré de graphitisation, meilleure est l'intercalation.

L'aptitude à l'intercalation des fibres varie de la façon suivante: Ex-PAN (IPCL brutes) < Ex-PAN (NPL brutes) < Ex-PAN (THT) < Ex-brai (THT).

La stabilité des composés C<sub>x</sub>F de stade 1, observé par diffraction des rayons X (vieillessement à l'air) et par MET et XPS (stabilité sous vide), est liée à la nature des liaisons C-F. Dans les domaines de stade 1, les liaisons C-F ont été caractérisées par XPS comme étant semi-covalentes. Elles mettent en jeu, comparativement aux liaisons ioniques, un recouvrement des orbitales atomiques p<sub>z</sub> du carbone et sp du fluor ainsi qu'une localisation plus marquée des électrons π près des atomes de fluor.

L'intercalation du fluor qui agit comme accepteur modifie donc les charges électroniques localisées sur les atomes de carbone, conduisant à d'importantes modifications des propriétés de transport. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéressons à la corrélation entre les caractéristiques structurales des composés C<sub>x</sub>F et leurs conductivités électriques.

## III.6. Modification de la conductivité électrique des fibres de carbone

### III.6.1. Introduction

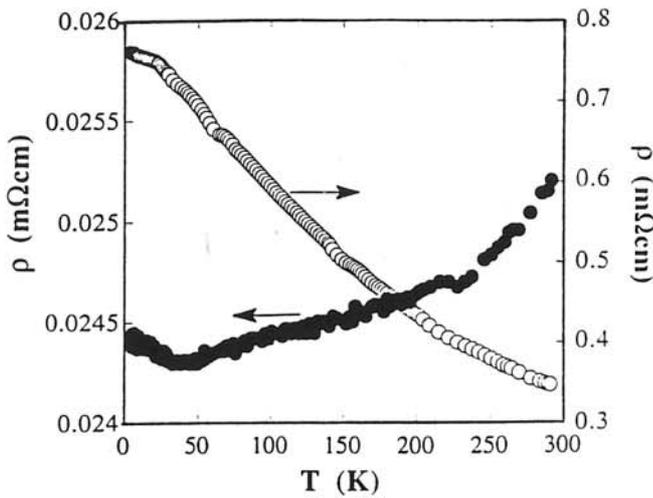
Des études antérieures entreprises sur l'intercalation d'espèces acceptrices comme des chlorures ou fluorures métalliques [III.14] ont montré que le processus d'intercalation, accompagné d'un transfert de charge du carbone vers le fluor, conduit à une augmentation conséquente de la conductivité électrique du composé. Par exemple, la conductivité à température ambiante des composés  $C_x^+HF_2^-$  est une fois et demi supérieure, pour un stade 2 de composition  $C_{12}^+HF_2^-$ , et quatre fois, pour  $C_{18}^+HF_2^-$  de stade 3, à celle du graphite HOPG de départ [I.37]. Un comportement similaire a été observé pour les composés d'intercalation du fluor dans le graphite [I.27, III.7, III.14, III.23]. Notre étude a été focalisée sur le comportement de composés  $C_xF$  en fonction de leur structure et de la nature des fibres d'origine.

### III.6.2. Evolution du comportement électrique des fibres de carbone intercalées par le fluor.

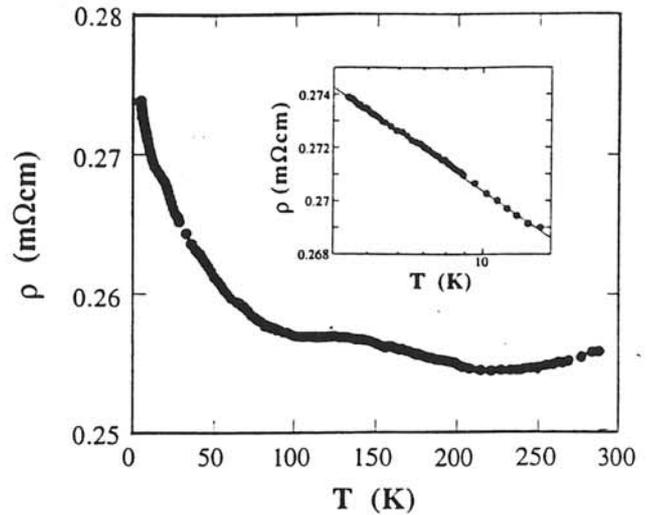
Avant de s'intéresser à l'évolution des propriétés de transport des fibres fluorées, il n'est pas inutile de rappeler que les résistivités, à 4K ou 300K, des fibres de carbone de départ sont notablement différentes. Elles varient, à température ambiante, de  $1880 \mu\Omega.cm$  pour les fibres ex-PAN (IPCL) brutes à  $340 \mu\Omega.cm$  pour les fibres ex-brai (P55) THT (voir tableau III.1). La résistivité électrique diminue quand le degré de graphitisation de la fibre augmente (voir III.2.1.).

La variation de la résistivité des fibres  $C_{10}F$  (ex-brai P55 THT) de stade 3 en fonction de la température est représentée à la figure III.18. A 300K, la résistivité, de la fibre  $C_{10}F$  est de  $25,2 \mu\Omega.cm$  contre  $340 \mu\Omega.cm$  pour la fibre d'origine soit treize fois et demi inférieure. La résistivité diminue modérément de 4K à 40K puis augmente jusqu'à 300K.

Pour des teneurs en fluor intercalé supérieures, les propriétés des fibres sont modifiées. La courbe  $\rho = f(T)$  d'un composé  $C_5F$  de stade 1 + 2 (P55 THT), reproduite à la figure III.19, est pratiquement similaire à celle de la fibre P55 THT de départ, avec des résistivités à 300K du même ordre de grandeur (voir le tableau III.9). Cette valeur est dix fois supérieure à celle du composé  $C_{10}F$  de stade 3.



**Figure III.18:** Résistivité électrique de fibres ex-braï P55 THT en fonction de la température: (○) non fluorées et (●) C<sub>10</sub>F de stade 3.



**Figure III.19:** Résistivité électrique de fibres C<sub>5</sub>F de stades 1 + 2 (ex-braï P55 THT) en fonction de la température.

	ex-braï (P55)					ex-PAN (IPCL)				
	brute	THT	C <sub>10</sub> F	C <sub>5</sub> F	C <sub>3</sub> F	brute	THT	C <sub>11</sub> F	C <sub>6</sub> F	C <sub>4</sub> F
$\rho_{4K}$ ( $\mu\Omega.cm$ )	1200	760	24,4	272	2680	1980	800	104,5	185	1175
$\rho_{300K}$ ( $\mu\Omega.cm$ )	1070	340	25,2	255	4420	1880	520	104	160	970
$\frac{\rho}{\rho_{0\ 300K}}$	/	/	0,07	0,75	13	/	/	0,2	0,3	1,9

**Tableau III.9:** Evolution des résistivités électriques à 4K et à 300K en fonction des compositions C<sub>x</sub>F.  $\rho_0$  est la résistivité de la fibre non intercalée.

Les courbes  $\rho = f(T)$  que nous avons enregistrées sont semblables à celles reportées par Piraux [III.3] pour des fibres VGCF intercalées. Nous avons identifié et défini deux anomalies:

- D'une part, l'augmentation de  $\rho$  lorsque la température diminue (pour T faible) est typique d'un système bidimensionnel (2D) à faible désordre. Ce comportement est considéré par les physiciens travaillant sur ces systèmes 2D comme la signature d'un phénomène quantique causé par un effet de localisation faible et d'interactions électron-électron [III.3]. Les électrons font, en fait, l'objet de nombreuses rétrodiffusions élastiques par les défauts entre deux collisions inélastiques (interaction électron - phonon). Ils deviennent alors partiellement

localisés et ne participent donc plus à la conduction. Lorsque le comportement est lié à un effet de faible localisation, la diffusion inélastique semble seule gouverner la conduction à haute température alors qu'à suffisamment basse température, un mécanisme de diffusions élastiques (interactions électron - défaut) joue un rôle important. Par conséquence, l'effet de faible localisation va favoriser pour des températures décroissantes les interactions élastiques au détriment des interactions inélastiques et entraîner une augmentation de la résistivité du composé, ce que nous observons pour des températures inférieures à 40K sur les figures III.18 et III.19.

- D'autre part, une irrégularité apparaît vers 150K que nous avons tenté d'attribuer à une transition de phase ordre-désordre [III.21]. A cette température, la diffraction des rayons X n'a toutefois pas indiqué de transition structurale.

L'évolution du logarithme de  $\rho / \rho_0$  à 300K en fonction du rapport  $C/F = x$  ( $C_xF$ ) est représentée à la figure III.20.  $\rho$  et  $\rho_0$  sont respectivement les résistivités à température ambiante des fibres intercalées par le fluor et des fibres de départ.

*\* Composés  $C_xF$  à faible teneur en fluor ( $x > 5$ ,  $stade \geq 2$ ):*

Pour des compositions avec  $x$  supérieur à 5, la résistivité des fibres intercalées est plus faible que celle des fibres d'origine ( $\text{Log } \rho / \rho_0 < 0$ , voir figure III.20). La diminution observée sur la figure III.20 pour  $x$  compris entre 14 et 10 est principalement due à une augmentation de la concentration en porteurs créés lors de l'intercalation du fluor. La résistivité atteint ensuite un minimum ( $25,2 \mu\Omega.cm$ ) pour les fibres  $C_{10}F$  (ex-brai P55 THT) de stade 3 correspondant à une amélioration de la conductivité de plus d'un ordre de grandeur ( $\rho_0 = 340 \mu\Omega.cm$ ). L'intercalation du fluor entre les plans graphènes s'accompagne d'un transfert de charge du carbone vers le fluor provoquant la création de trous dans la bande de valence du réseau graphitique. La conduction, assurée par ces trous, peut être assimilée à la conduction d'un gaz (two-dimensional hole gas). Des comportements similaires aux nôtres ont été observés par Palchan et al. [III.25] sur des composés  $C_xF$  synthétisés par fluoration ( $F_2$  pur) de plaquettes de HOPG. Ils ont enregistré, pour un composé de stades 3 + 4, une résistivité électrique 11 fois inférieure à celle du HOPG d'origine. Nakajima et al. [III.10, III.24] ont également observé une diminution des résistivités des fibres ex-PAN, ex-brai et VGCF fluorées en présence de  $LiF$  ou  $CuF_2$ . Dans le tableau III.10, nos résultats sont comparés à ceux de Nakajima et al. Nous remarquons que les propriétés de transport dépendent fortement de la

nature et la cristallinité des fibres de départ et de la méthode de synthèse des composés  $C_xF$ . Ces résultats indiquent par ailleurs que la diminution de la résistivité est généralement plus marquée lorsque la cristallinité du matériau carboné d'origine est plus importante.

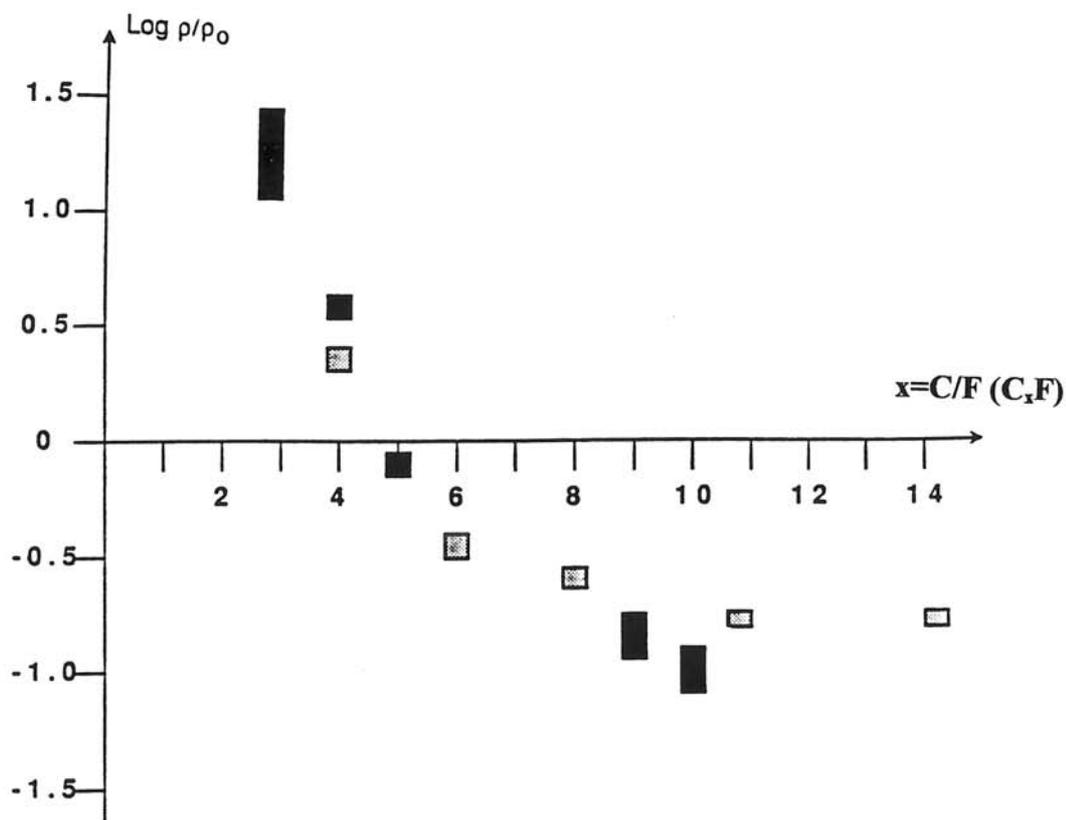
*\* Composés  $C_xF$  à teneur en fluor élevée ( $x \leq 5$ , stade 1 + 2 ou 1):*

Au fur et à mesure que la teneur en fluor intercalé croît, la résistivité augmente et devient pour le composé  $C_5F$  quasiment égale à celle des fibres de départ. La résistivité des fibres  $C_3F$  de stade 1 est supérieure à celle des fibres d'origine de plus d'un ordre de grandeur. Comme l'a montré Piraux [III.3] au vu de l'évolution du pouvoir thermoélectrique de fibres  $C_xF$  (VGCF), ce phénomène est lié à une diminution de la mobilité des porteurs plutôt qu'à une densité de charge faible. Deux effets sont principalement responsables de cette localisation des porteurs. Les images de MET ont montré que l'intercalation du fluor provoquait la formation de nombreux défauts dans le réseau graphitique. Les porteurs interagissent avec ces défauts causant ainsi une réduction de leur mobilité. Par ailleurs, l'étude XPS indique que la nature des liaisons C-F devient semi-covalente pour des domaines de stade 1 qui apparaissent généralement pour des compositions inférieures ou égales à 5 (voir III.5.2.). Le recouvrement des orbitales ainsi que la localisation (près du fluor) plus marquée des électrons  $\pi$  mis en jeu dans ces interactions C-F semi-covalentes, peuvent également expliquer la faible mobilité des porteurs (localisation) et par conséquent l'augmentation de la résistivité.

Nature des fibres	Caractéristiques structurales			Résistivité électrique ( $\mu\Omega.cm$ )			Auteurs
	THT ( $^{\circ}C$ )	$d_{(002)}$ (nm)	$L_c$ (nm)	Fibres non fluorées ( $\rho_o$ )	Minimum enregistré ( $\rho$ ) [ $C_xF$ , catalyseurs]	$\rho_o / \rho$	
ex-PAN	2800	0,341	10	830	143 [ $C_{18}F$ , $CuF_2$ ]	5,8	Nakajima
	3000	0,339	12	520	100 [ $C_{11}F$ , $HF_g$ ]	5,2	*
ex-brai	2800	0,338	34	400	50 [ $C_{12}F$ , $LiF$ et $CuF_2$ ]	8	Nakajima
	3000	0,337	30	340	25,2 [ $C_{10}F$ , $HF_g$ ]	13,5	*
VGCF	3000	0,335	> 100	70	9 [ $C_{18}F$ , $CuF_2$ ]	7,8	Nakajima

\*: Nos travaux

**Tableau III.10:** Influence de la nature des fibres sur les propriétés de transport des composés  $C_xF$ . Comparaison avec les résultats de Nakajima et al. [III.7 et III.24] obtenus sur les mêmes types de fibres intercalées en présence de  $LiF$  ou  $CuF_2$ .



**Figure III.20:** Log ( $\rho/\rho_o$ ) en fonction de la composition x de fibres  $C_xF$ : (■) dérivées du brai et (□) ex-PAN, où  $\rho$  et  $\rho_o$  sont respectivement les résistivités à température ambiante des fibres intercalées et des fibres d'origine.

### **III.7. Etude du processus de désintercalation du fluor par analyse thermique**

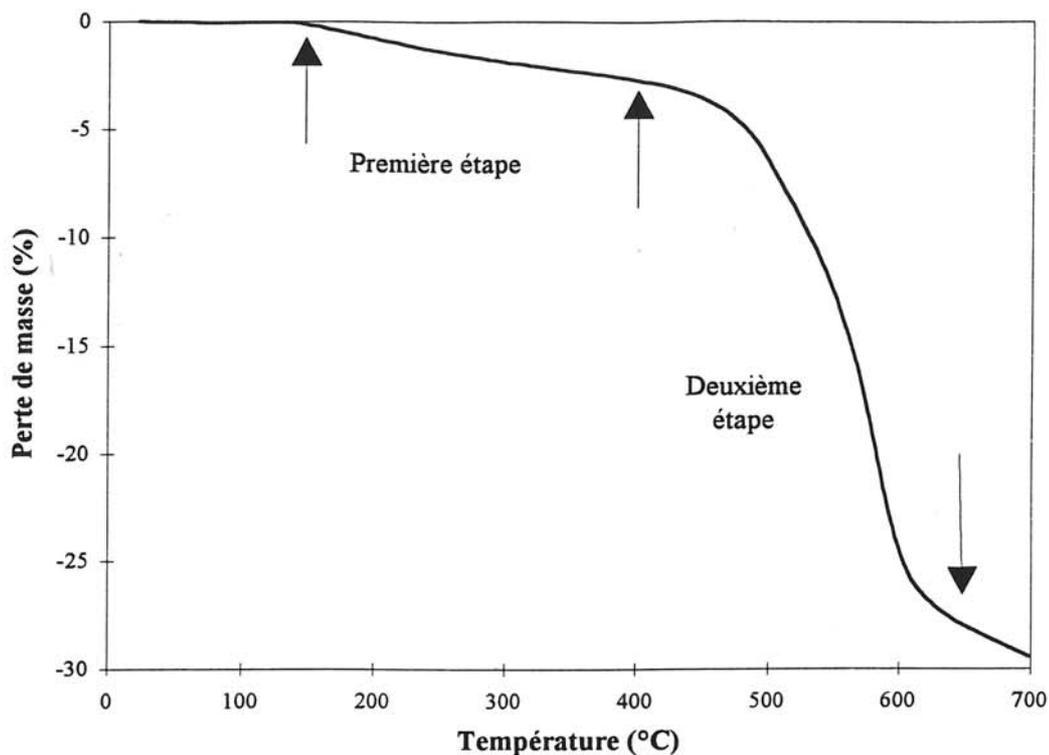
Une des propriétés les plus attractives des composés d'intercalation  $C_xF$  est, comme nous venons de l'indiquer, l'amélioration de la conductivité électrique. Par ailleurs, ces composés sont susceptibles de délivrer par un processus de désintercalation dans des conditions définies de pression et de température un débit de fluor ou de gaz fluoré déterminé. Ces matériaux peuvent présenter un intérêt en vue du stockage et du transport du fluor. Il nous a donc semblé essentiel d'étudier par analyse thermique le processus de désintercalation des fibres de carbone intercalées par le fluor.

#### **III.7.1. Etude analytique de la décomposition des fibres de carbone intercalées par le fluor**

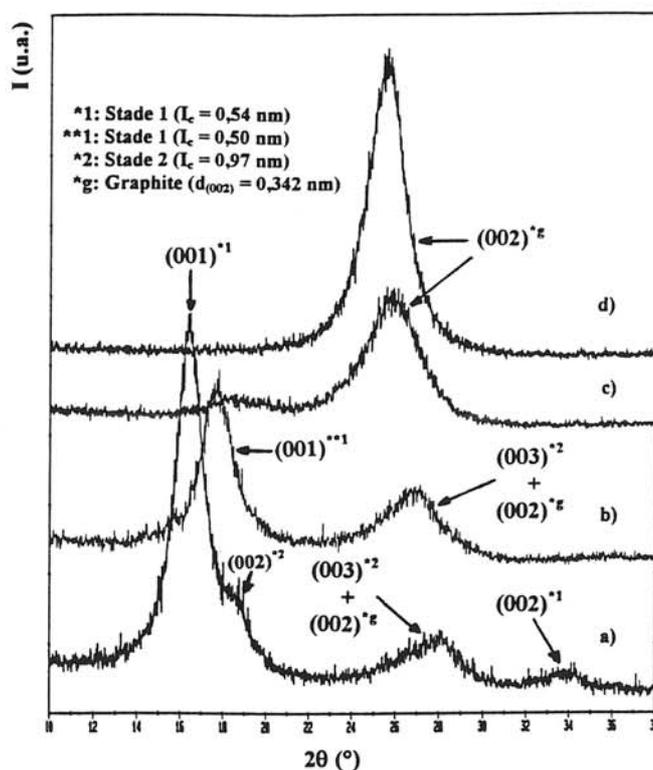
##### **III.7.1.1. Analyse thermogravimétrique**

Nous nous sommes, dans un premier temps, investis dans une analyse thermogravimétrique de fibres les mieux graphitées, c'est-à-dire ex-brai THT intercalées par le fluor. Parmi les fibres de type P75, nous avons choisi la composition la plus riche en fluor c'est-à-dire  $C_4F$  majoritairement sous la forme d'un stade 1. Cette analyse a été réalisée sur un faisceau de fibres de 20 mg en montée linéaire de température ( $200^\circ\text{C/h}$ ) jusqu'à  $700^\circ\text{C}$  sous courant d'azote à pression atmosphérique. L'évolution de la perte de masse en fonction de la température, représentée à la figure III.21, laisse apparaître deux étapes de décomposition, respectivement entre 150 et  $400^\circ\text{C}$  et entre 400 et  $620^\circ\text{C}$ .

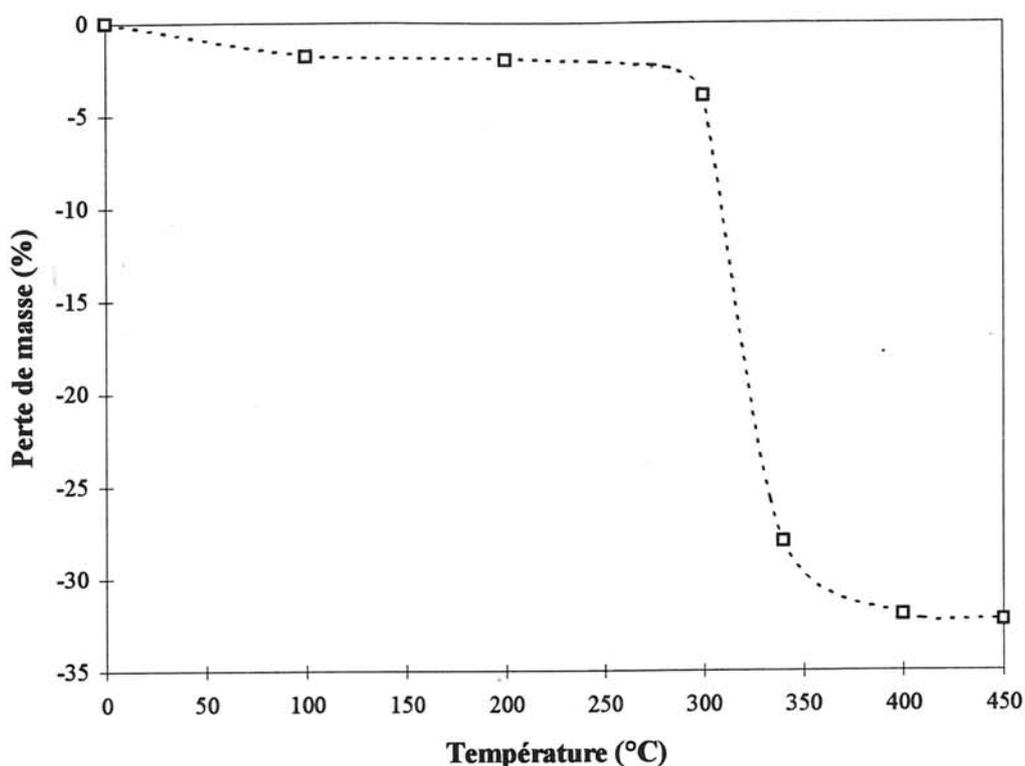
Afin de corréler les résultats d'ATG à l'évolution structurale intervenant dans ce domaine de températures, la variation des diffractogrammes de rayons X des fibres étudiées [ex-brai (P75 THT) de composition  $C_4F$ ] a été suivie sous une atmosphère d'azote entre 20 et  $550^\circ\text{C}$  ( $200^\circ\text{C/h}$ ). Les spectres de rayons X obtenus à quatre températures différentes sont représentés à la figure III.22. A température ambiante, le composé d'intercalation  $C_4F$  correspond à un stade 1 ( $I_c = 0,54 \text{ nm}$ ) très majoritaire avec toutefois la présence de quelques domaines de stade 2 ( $I_c = 0,94 \text{ nm}$ ). Le spectre X obtenu à  $350^\circ\text{C}$  est toujours caractéristique d'un composé d'intercalation; la raie (001) est déplacée vers  $2\theta \approx 18^\circ$  ( $I_c \approx 0,5 \text{ nm}$ ) indiquant que la désintercalation du fluor semble avoir débuté. D'autre part, le déplacement de la raie



**Figure III.21:** Courbe d'ATG (montée linéaire de température: 200°C/h) du composé C<sub>4</sub>F (P75 THT).



**Figure III.22:** Evolution des diffractogrammes de rayons X de fibres C<sub>4</sub>F (P75 THT):  
a) 20°C, b) 350°C, c) 450°C, d) 550°C.



**Figure III.23:** Evolution des pertes de masse obtenues par analyses isothermes à 100, 200, 300, 340, 400 et 450 °C de fibres C<sub>4</sub>F (P75 THT).

située à  $2\theta \approx 27^\circ$  vers des valeurs de  $2\theta$  plus faibles traduit l'apparition de stades supérieurs et / ou de graphite. Watanabe et al. [III.26] avaient également observé une diminution de l'espace interfeuilletts après avoir porté un composé C<sub>2,05</sub>FH<sub>0,18</sub> à 140°C sous vide pendant deux jours. Ces auteurs attribuaient cette contraction au départ de HF contenu entre les plans graphènes. La première étape d'ATG (entre 150 et 400°C) peut donc correspondre à un départ de HF. Le diffractogramme obtenu à 450°C présente une composante correspondant au graphite ( $2\theta \approx 26,4^\circ$ ), le composé étant quasiment désintercalé. Cette désintercalation est complète à 550°C puisque seule la raie (002) du graphite subsiste. La deuxième étape de décomposition du composé d'intercalation C<sub>4</sub>F observée par ATG entre 400 et 620°C, correspond donc à la désintercalation totale du fluor. Comme l'indique la position de la raie (002) sur le diffractogramme de rayons X (Figure III.22), le processus de désintercalation provoque une exfoliation des fibres de carbone. En effet, la distance interfoliaire et la longueur de cohérence  $L_c$  déduite de la largeur de raie après désintercalation sont respectivement égales à 0,342 et 4,5 nm alors qu'à l'origine les caractéristiques structurales des fibres,  $d_{(002)}$  et  $L_c$  étaient respectivement égales à 0,337 et 30 nm.

Afin de déterminer de façon plus précise la température à laquelle est initiée la désintercalation du fluor, nous avons entrepris des analyses isothermes à diverses températures: 100, 200, 300, 340, 400 et 450°C. Pour des températures inférieures à 300°C, les pertes de masse enregistrées (Figure III.23) sont de l'ordre de quelques %. Au-dessus de 300°C et ce sur un intervalle de 50°C, une désintercalation des espèces fluorées a lieu et à 350°C, la perte de masse est d'environ 30%. Remarquons que la perte de masse est supérieure à la teneur en fluor théorique de 28% calculée à partir de la formule  $C_4F$ . L'allure de la courbe relative aux analyses isothermes est semblable à celle obtenue en montée linéaire. On retrouve les deux étapes de décomposition. Toutefois, en raison des vitesses de décomposition plus lentes par analyse isotherme, l'étape de désintercalation est mieux définie.

Les analyses thermogravimétriques nous ont donc permis de mettre en évidence deux étapes de décomposition des fibres  $C_4F$ . Les analyses isothermes montrent qu'il est nécessaire de décomposer les fibres  $C_xF$  à faible vitesse pour définir plus précisément l'étape principale relative à la désintercalation. Dans ces conditions, la désintercalation du fluor débute à une température proche de 300°C. L'analyse par diffraction des rayons X indique que les deux étapes semblent respectivement correspondre à un départ de HF et à une désintercalation totale du fluor. Toutefois, afin de confirmer ces hypothèses et d'identifier précisément les étapes, il est nécessaire d'analyser la phase gazeuse formée lors de la décomposition.

### III.7.1.2. Analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée couplée à un spectromètre de masse

Dans le but de maîtriser la décomposition thermique des fibres de carbone intercalées par le fluor par une meilleure connaissance des espèces gazeuses formées, nous avons entrepris une analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée (ATVC).

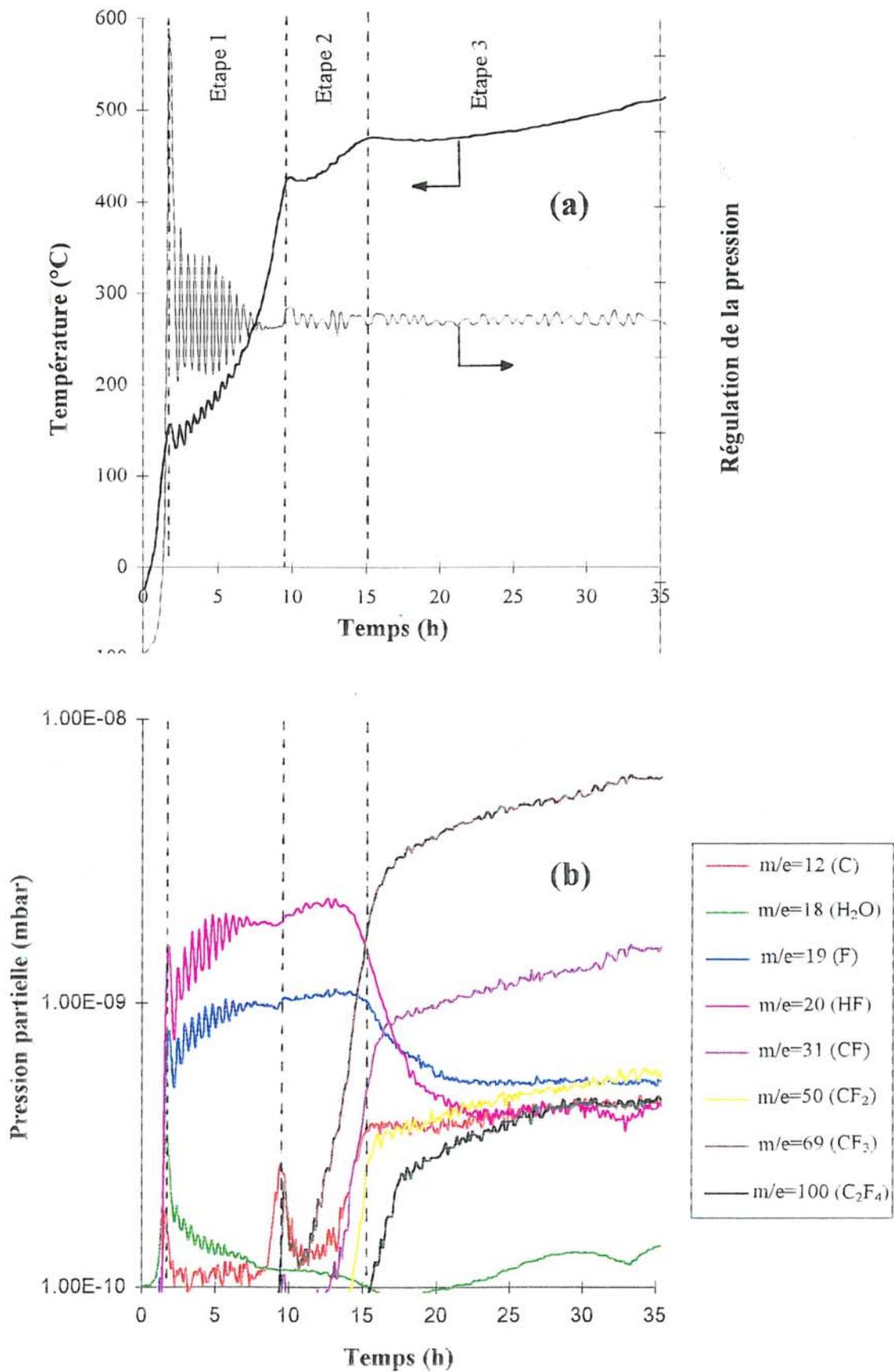
D'après son principe (voir II.4.2.), la méthode d'ATVC permet de contrôler la vitesse de décomposition d'un échantillon en la rendant aussi faible que possible (conditions proches d'un quasi-équilibre), ce qui permet d'obtenir une meilleure séparation des étapes mises en jeu. D'autre part, le couplage de cette méthode à un spectromètre de masse quadripolaire permet d'associer chaque étape au départ d'une (ou de plusieurs) espèce(s) gazeuse(s).

L'ATVC a été entreprise sur des fibres de carbone ex-brai traitées à haute température. Nous avons sélectionné 23 mg de fibres P120 THT fluorées sous 10 bar  $F_2$  + 0,2 bar HF de composition  $C_{3,4}F$ . L'étude radiocristallographique avait montré qu'il s'agissait d'un composé de stade 1 majoritaire contenant un faible taux de stade 2 ( $I_c$  égales à 0,54 et 0,94 nm). La décomposition, réalisée sous pression totale maintenue constante et égale à  $10^{-2}$  mbar, a été effectuée à une vitesse de décomposition globale d'environ  $0,03 \text{ h}^{-1}$ . Le thermogramme obtenu, représenté à la figure III.24a, présente 3 étapes de décomposition. Les espèces gazeuses produites lors de la thermolyse ont été analysées par spectrométrie de masse pour des masses moléculaires relatives ( $m/e$ ) comprises entre 1 et 100. Les signaux relatifs aux espèces gazeuses formées sont représentés à la figure III.24b. Avant même le début de l'expérience, une pression partielle d'eau égale à environ  $4 \cdot 10^{-9}$  mbar a été détectée. De manière à ne représenter que la contribution propre à la décomposition du composé d'intercalation  $C_{3,4}F$ , nous avons retranché cette valeur à l'ensemble du signal ( $m/e=18$ ).

Lors de l'expérience d'ATVC, on observe entre  $-30$  et  $150^\circ\text{C}$  c'est-à-dire avant d'atteindre le début de la première étape, une augmentation brutale du pic relatif à  $H_2O$  ( $m/e = 18$ ). Notons que la fragmentation de  $H_2O$  dans le spectromètre de masse provoque la formation d'espèces OH ( $m/e = 17$ ) et O ( $m/e = 16$ ) (non représentées à la figure III.24b) dont les signaux respectifs présentent la même allure que celui de  $H_2O$  dans des rapports de pressions partielles égaux à 3 ( $p_{H_2O}/p_{OH}$ ) et 10 ( $p_{H_2O}/p_O$ ). Ce départ d'eau peut correspondre à la déshydratation des fibres  $C_{3,4}F$  par désorption de molécules d'eau adsorbées en surface par contact avec l'atmosphère après fluoration. Notons que l'analyse élémentaire des fibres  $C_{3,4}F$  (P120 THT), réalisée au Service Central d'Analyse du CNRS, indique clairement que la teneur en eau contenue dans ce composé est inférieure à 0,1% (massique).

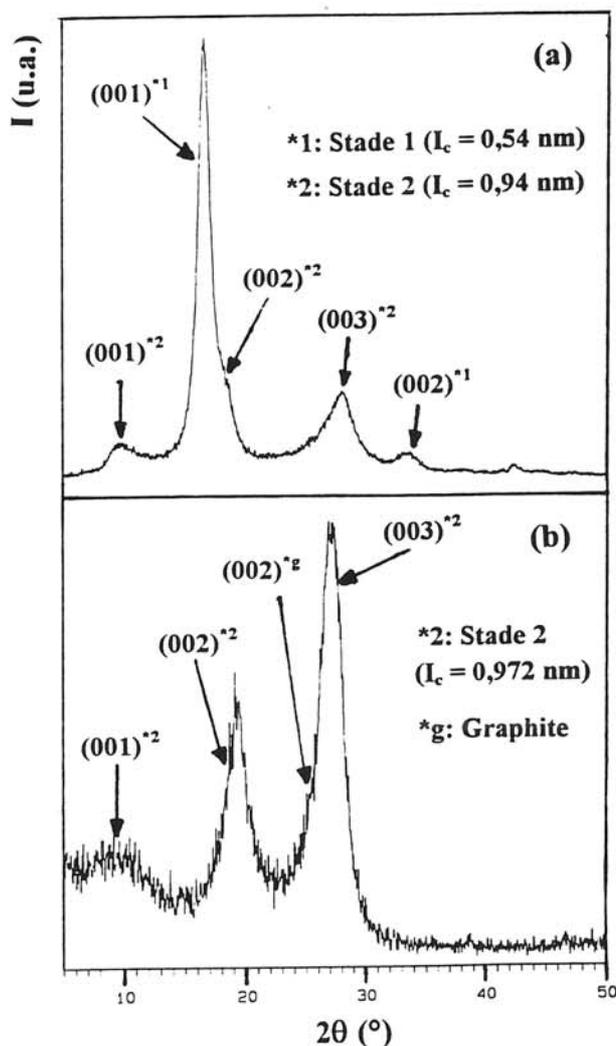
#### \* Première étape

La première étape de décomposition entre  $150$  et  $430^\circ\text{C}$  (Figure III.24a) laisse apparaître un départ simultané de fluor atomique ( $m/e = 19$ ) et du fluorure d'hydrogène HF ( $m/e = 20$ ). Cette étape correspond donc à la désintercalation des espèces fluorées et notamment du fluor. Les intensités relatives des espèces gazeuses formées au cours de cette étape sont reportées au tableau III.11. Notons que le fluor moléculaire  $F_2$  ( $m/e = 38$ ) est entièrement dissocié dans le spectromètre. C'est la raison pour laquelle seul le fluor atomique ( $m/e = 19$ ) est observé (Figure III.24b).



**Figure III.24:** Analyse Thermique à Vitesse de transformation Contrôlée (ATVC) du composé  $C_{3,4}F$  (P120 THT) sous pression totale égale à  $10^{-2}$  mbar: a) thermogramme, b) analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse.

Le diffractogramme de rayons X du composé obtenu après cette première étape de désintercalation est typique d'un composé d'interstratification (entre un stade 2 et des stades supérieurs) avec la présence de domaines graphitiques (Figure III.25). En effet, les distances  $d_{(001)}$ ,  $d_{(002)}$  et  $d_{(003)}$  respectivement égales à 0,972; 0,466 et 0,327 nm diffèrent légèrement de celles d'un stade 2 pur (0,935; 0,467 et 0,312 nm). De plus, la largeur importante des raies (00 $l$ ) indique que ce produit de décomposition est caractérisé par des cristallites de plus petites tailles que ceux du composé de départ C<sub>3,4</sub>F. En effet, la dimension de ces cristallites le long de l'axe c, calculée à l'aide de la relation de Scherrer (voir III.2.1.), est égale à 2,5 nm alors que celle du composé C<sub>3,4</sub>F est de 5,6 nm. La désintercalation partielle du fluor provoque donc une exfoliation du composé C<sub>3,4</sub>F, confirmant l'hypothèse de la formation de désordre structural par rupture des plans graphènes.



**Figure III.25:** Diffractogrammes de rayons X du composé C<sub>3,4</sub>F (P120 THT) <sup>a)</sup> avant et <sup>b)</sup> après analyse ATVC à 430°C.

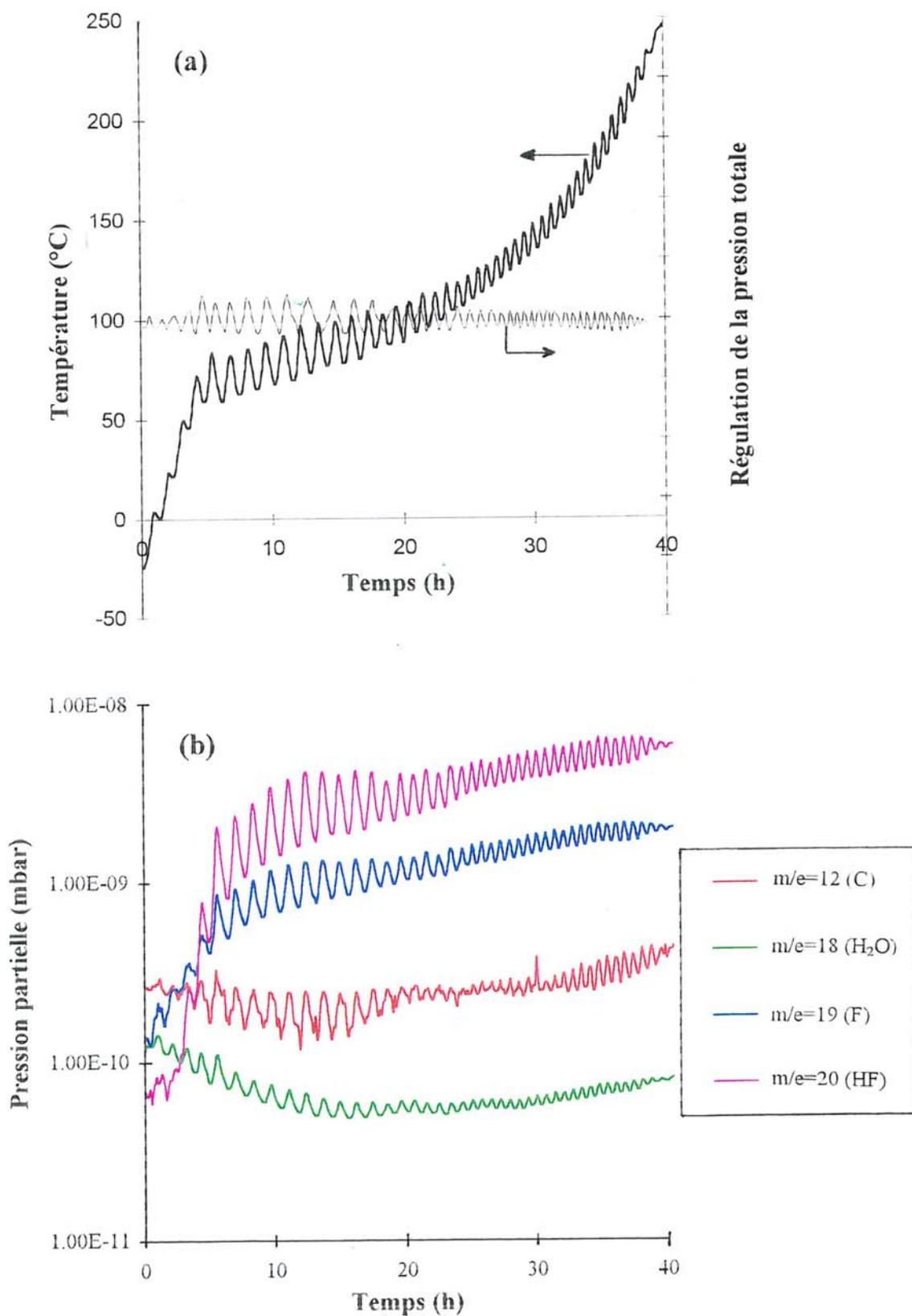
### *\* Deuxième étape*

La décomposition se poursuit par une deuxième étape entre 430 et 460°C au cours de laquelle les contributions de HF et F sont similaires à celles de la première étape. A la fin de cette deuxième étape, l'intensité du pic de HF diminue brutalement et devient inférieure à une pression partielle de  $10^{-10}$  mbar, se situant au niveau du bruit de fond. Le pic du fluor suit la même évolution avec toutefois une diminution moins brutale.

Notons que lors de l'ensemble des deux premières étapes (étapes de désintercalation) la quantité de HF détectée par spectrométrie de masse est supérieure à celle du fluor. D'après la composition  $C_{3,4}F_{1-\delta}(HF)_\delta$  avec  $\delta$  compris entre 3,4/10 et 3,4/15 (voir III.3), la teneur en HF contenue dans ce composé est largement inférieure à celle du fluor. La majorité de HF détecté est donc formée par une réaction après désintercalation du fluor. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé une analyse thermique (ATVC) du graphite naturel traité sous fluor ne contenant que des traces de HF. Le composé  $C_{10}F$  obtenu, caractérisé par un stade d'intercalation supérieur à 3 mal défini, ne contient donc pas de HF (ou éventuellement quelques traces). Notons que nous avons choisi le graphite naturel en raison de son organisation structurale qui favorise l'intercalation. Le thermogramme obtenu par ATVC jusqu'à 250°C est représenté à la figure III.26a et présente entre 60 et 250°C une étape principale de désintercalation. Comme pour le composé  $C_{3,4}F$ , on remarque à la figure III.26b que le signal relatif à HF ( $m/e=20$ ) est majoritaire (les intensités relatives sont rassemblées au tableau III.11). Etant donné que le composé  $C_{10}F$  ne contient pas (ou très peu) de HF, cette observation montre que l'essentiel de HF détecté est formé par une réaction parasite entre le fluor produit lors de la désintercalation et les traces d'eau qui sont présentes initialement dans l'appareillage ( $p_{H_2O} \approx 4.10^{-9}$  mbar) et également produites par désorption de la surface du matériau.

### *\* Troisième étape*

La troisième étape qui débute à 460°C se traduit par l'apparition des signaux relatifs aux fluorocarbones  $CF_3$  ( $m/e = 69$ ),  $CF_2$  ( $m/e = 50$ ),  $CF$  ( $m/e = 31$ ) et  $C_2F_4$  ( $m/e = 100$ ) et au carbone ( $m/e = 12$ ). Les pourcentages relatifs des espèces gazeuses détectées pendant cette étape sont données au tableau III.11. Nous avons observé lors de l'étude par MET des composés de stade 2 (voir III.4.3.) que le processus de désintercalation provoquait un désordre structural induisant la création de nombreux défauts. Lorsque le fluor se désintercale, il peut

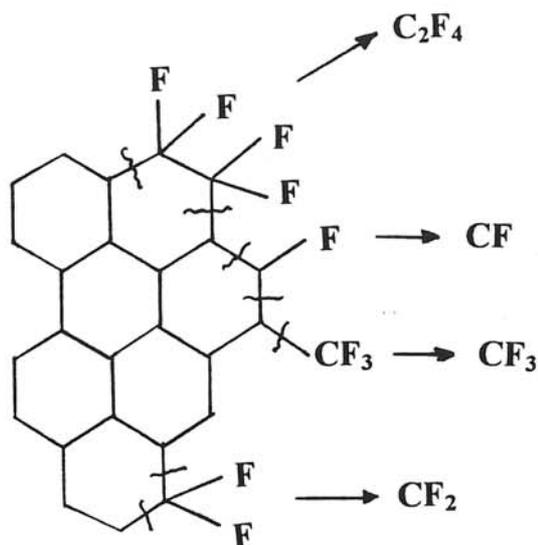


**Figure III.26:** Analyse Thermique à Vitesse de transformation Contrôlée (ATVC) du composé  $C_{10}F$  (Graphite naturel) sous pression totale égale à  $10^{-2}$  mbar: a) thermogramme, b) analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse.

réagir avec les atomes de carbone de ces défauts pour former des groupements  $CF_x$  ( $1 \leq x \leq 3$ ) covalents. La décomposition se poursuit durant la troisième étape par le départ de ces groupements par rupture de liaisons C-C (voir schéma à la figure III.27). Ces entités forment par recombinaison des molécules stables  $CF_4$ . Les espèces  $C_2F_4$  sont également formées par ruptures de liaisons C-C. On peut également envisager la formation de  $C_2F_6$  et  $C_3F_8$  bien que ces espèces ne soient pas détectées par le spectromètre en raison de leur masse relative supérieure à 100. Comme il a été montré par Eiceman [III.27] et Kay [III.28], ces espèces sont dissociées en groupements  $CF_x$  ( $1 \leq x \leq 3$ ) et en fluor atomique F dans le spectromètre de masse. En conséquence, cette troisième étape peut correspondre à la dégradation du composé par formation de  $CF_4$  et  $C_2F_4$  et présente donc des similitudes avec la décomposition des fluorures de graphite  $(CF)_n$  et  $(C_2F)_n$  puisque Kamarchik [III.29] et Watanabe [III.30] ont montré par infrarouge que ces composés se décomposaient avec formation de  $CF_4$  et  $C_2F_4$ .

Type de composé	Nature de l'étape de décomposition	F	HF	$CF_4$	$CF_3$	$CF_2$	CF	C	$C_2F_4$	$H_2O$
$C_{3,4}F$ (P120 THT)	Première étape de désintercalation (entre 150 et 430°C)	53	100	0	3,3	1,8	4,1	6,7	2,8	7,8
	Deuxième étape de désintercalation (entre 430 et 460°C)	48	100	0	7,8	2,4	3,3	5,6	1,5	5
	Etape de dégradation (entre 460 et 510°C)	8,6	7	0	100	9,7	25,3	7	7,5	2,2
$C_{10}F$ (Graphite naturel)	Première étape de désintercalation	36	100	0	0	0	0	7,4	0	1,6
Fragmentation de $CF_4$ [III.29]		5,7	0	0	100	14,5	3,7	9,4	0	0
Fragmentation de $CF_4$ [III.30]		2,24	0	0	100	9,55	3,31	1,95	0	0

**Tableau III.11:** Comparaison des intensités relatives des espèces gazeuses formées au cours des étapes de décomposition des fibres  $C_{3,4}F$  (P120 THT) et du composé de référence  $C_{10}F$  (graphite naturel,  $F_2$  pur). Nous indiquons également les intensités relatives des espèces formées par fragmentation de  $CF_4$  dans un spectromètre de masse.



**Figure III.27:** Schématisation de la formation des espèces  $CF_x$  ( $1 \leq x \leq 3$ ) et  $C_2F_4$  par rupture de liaisons C-C (troisième étape relative à la dégradation du composé).

Pour des temps  $t$  supérieurs à 35 heures, aucune nouvelle contribution n'apparaît et la pression partielle des espèces est de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar, c'est-à-dire identique à celle du bruit de fond. En conséquence, contrairement aux résultats d'ATG sous courant d'azote à pression atmosphérique, qui ne présente qu'une étape (principale) de décomposition entre 400 et 600°C, l'étude par ATVC de la décomposition des fibres  $C_{3,4}F$  a montré que celle-ci s'effectuait en trois étapes:

- \* deux étapes de désintercalation au cours desquelles les quantités de fluor désintercalé sont du même ordre de grandeur (en raison des durées des deux étapes et des pressions partielles de F et HF pratiquement égales),

- \* une troisième étape de dégradation du composé avec formation de  $CF_4$  et  $C_2F_4$  qui se dissocient dans le spectromètre en espèces  $CF_x$  ( $1 \leq x \leq 3$ ).

La mise en évidence et la séparation de ces trois étapes nous permet d'entreprendre une étude cinétique de la décomposition des fibres intercalées par le fluor.

### III.7.2. Etude cinétique de la décomposition des fibres de carbone intercalées par le fluor

#### III.7.2.1. Mesure des énergies d'activation par la méthode des créneaux de vitesse

La détermination des énergies d'activation relatives à chacune des étapes a été réalisée par la méthode des créneaux de vitesse (voir II.4.2) [III.31].

Au cours d'une expérience d'ATVC, la vitesse de réaction d'une décomposition  $v$  est maintenue constante. On peut donc écrire:

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{t_f - t_0} \quad (\text{III.2}) \quad \text{avec } \alpha = \frac{t - t_0}{t_f - t_0}$$

où  $\alpha$  est le degré d'avancement de la réaction,  $t$ ,  $t_0$  et  $t_f$  sont respectivement les temps à l'instant  $t$ , le temps initial du début de l'étape de décomposition et le temps final correspondant à la fin de l'étape.

En admettant que l'influence de la température sur la vitesse s'exerce selon une loi d'Arrhénus, la vitesse  $v$  peut être exprimée par la relation suivante:

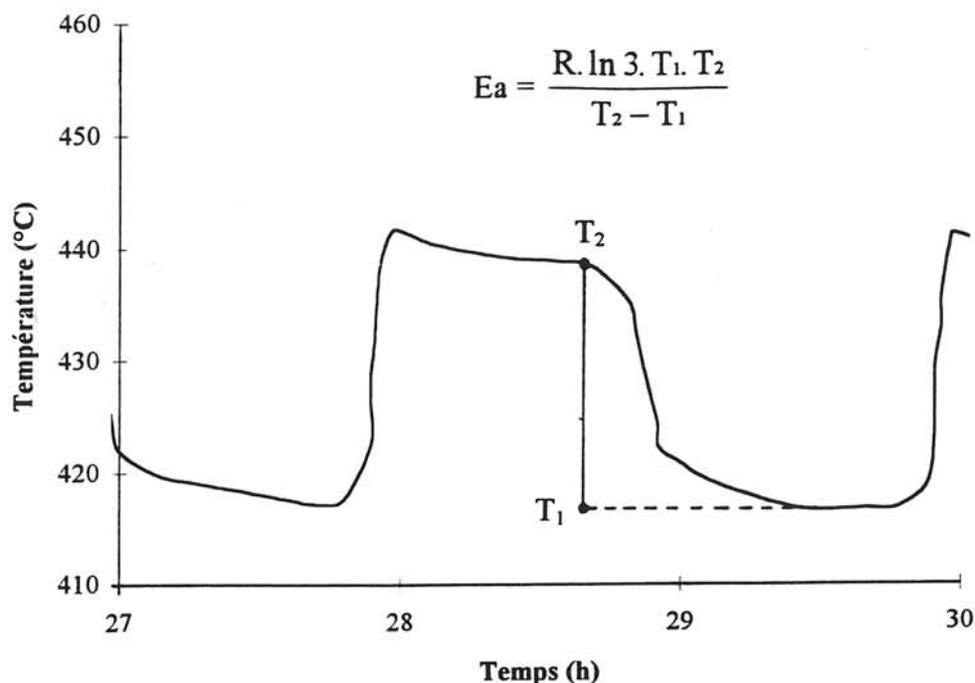
$$v = \frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad (\text{III.3})$$

où  $f(\alpha)$  est une fonction qui traduit le mécanisme de réaction,  $E_a$  est l'énergie d'activation et  $A$  est le facteur préexponentiel d'Arrhénus. La méthode d'ATVC permet de décomposer un échantillon alternativement à deux vitesses  $v$  et  $V$  différentes (dans notre cas,  $V/v = 3$ ) maintenues constantes (méthode des créneaux de vitesse [III.31]). Ainsi, on peut facilement calculer l'énergie d'activation relative à une étape du processus de décomposition sans aucune estimation du degré d'avancement de la réaction, ni supposition du mécanisme:

$$\frac{V}{v} = 3 = \frac{f(\alpha) \cdot A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{f(\alpha) \cdot A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} \quad \text{d'où} \quad E_a = \frac{R \cdot \ln 3 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (\text{III.4})$$

avec  $T_2 > T_1$

Les créneaux de vitesse de décomposition imposés à un échantillon se traduisent par des créneaux de températures sur le thermogramme (Figure III.28) qui permettent de déterminer les températures  $T_1$  et  $T_2$ .

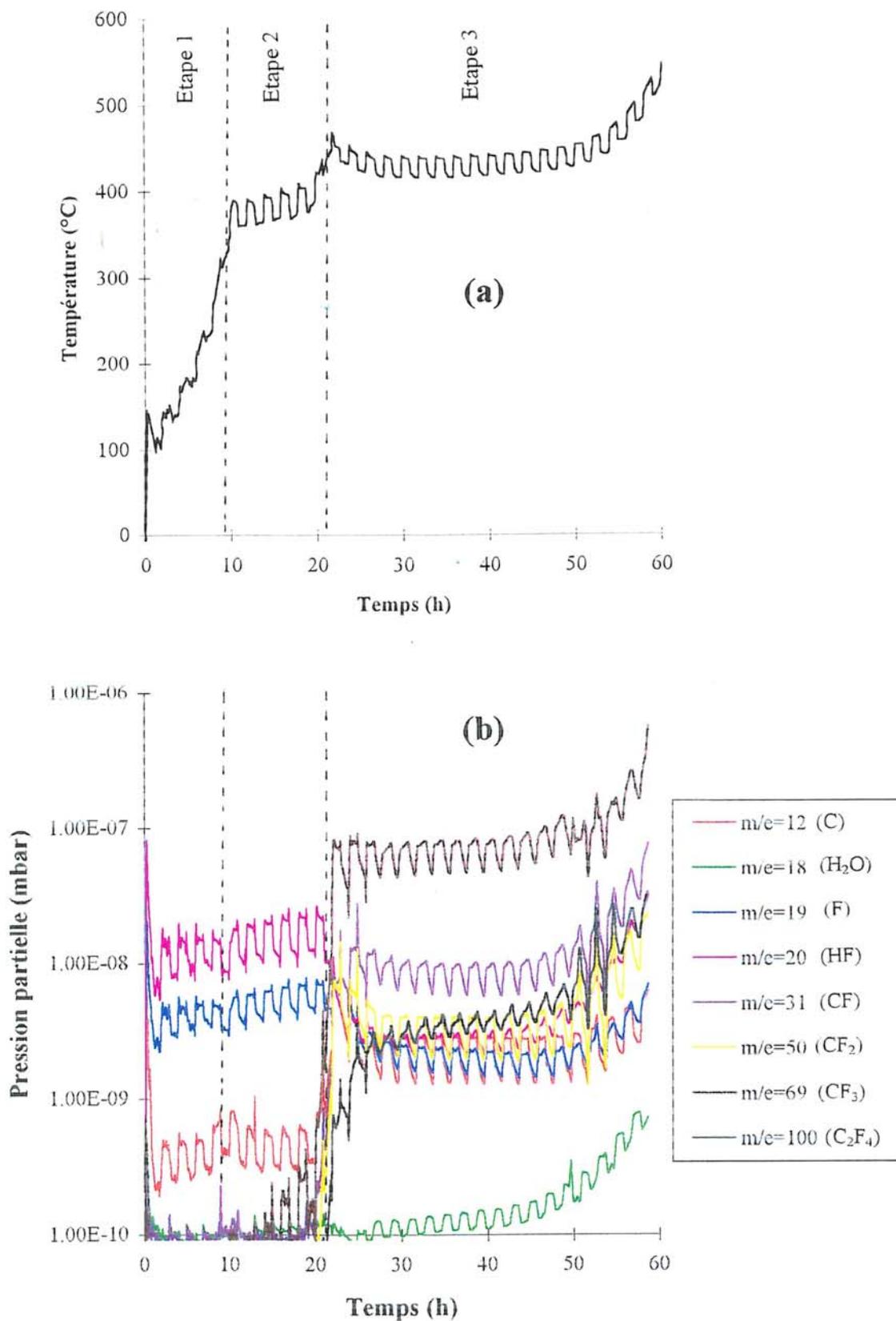


**Figure III.28:** Principe du calcul de l'énergie d'activation par la méthode des créneaux de vitesse.

La courbe d'ATVC du composé  $C_{3,8}F$  (P120 THT) obtenue par la méthode des créneaux de vitesse ( $V/v = 3$ ), représentée à la figure III.29a, présente la même allure que celle du composé  $C_{3,4}F$  (Figure III.24a). On retrouve les trois étapes de décomposition qui sont associées aux mêmes espèces gazeuses (Figure III.29b) que celles définies précédemment. Les intensités relatives déduites du signal de spectrométrie de masse, représenté à la figure III.29b, sont rassemblées au tableau III.12.

	F	HF	CF <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub>	CF	C	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
Première étape de désintercalation (entre 100 et 360°C)	29	100	0	0,23	0,4	0,6	5	0,3	0,75
Deuxième étape de désintercalation (entre 360 et 420°C)	33	100	0	0,8	0,3	0,5	2,7	0,1	0,7
Etape de dégradation par formation de CF <sub>4</sub> et C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> (entre 420 et 550°C)	2,7	3,7	0	100	6,5	10,5	3,3	5	0,2

**Tableau III.12:** Intensités relatives des espèces gazeuses détectées par spectrométrie de masse au cours de la décomposition thermique du composé  $C_{3,8}F$  (P120 THT) par la méthode des créneaux de vitesse.



**Figure III.29:** Analyse Thermique à Vitesse de transformation Contrôlée (ATVC) par la méthode des créneaux de vitesse du composé  $C_{3,8}F$  (P120 THT) sous pression totale égale à  $10^{-2}$  mbar: <sup>a)</sup> thermogramme, <sup>b)</sup> analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse.

Le thermogramme obtenu par ATVC du composé  $C_{3,8}F$  (Figure III.29a) présente des créneaux de température bien définis qui nous ont permis de calculer les énergies d'activation qui sont reportées au tableaux III.13, III.14 et III.15. Les énergies d'activation moyennes  $Ea_1$ ,  $Ea_2$  et  $Ea_3$  sont respectivement égales à  $90 \pm 22$ ,  $140 \pm 14$  et  $240 \pm 12$  kJ.mol<sup>-1</sup>. Les erreurs ont été déduites du calcul des incertitudes  $\left[ \frac{\Delta Ea}{Ea} \leq \frac{\Delta T_1}{T_1} + \frac{\Delta T_2}{T_2} + \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{T_2 - T_1} \right]$  en estimant l'erreur de lecture des températures  $T_1$  et  $T_2$  en fonction de la forme du créneau. Les calculs aboutissent à 25%, 10% et 5% d'erreur pour  $Ea_1$ ,  $Ea_2$  et  $Ea_3$  respectivement.

Etant donné la complexité de la phase gazeuse formée par la décomposition et l'existence d'une réaction parasite, il est nécessaire de vérifier que les énergies d'activation mesurées correspondent à celles relatives à la désintercalation du fluor et à la dégradation du composé.

Vérifions dans un premier temps que le rapport des vitesses de décomposition ( $V/v = 3$ ) est imposé à la décomposition des fibres  $C_{3,8}F$  (désintercalation et dégradation) et non pas à la réaction parasite. Les intensités relatives, rassemblées au tableau III.12, indiquent que la phase gazeuse est majoritairement composée d'espèces fluorées F et HF pour les deux étapes de désintercalation et de  $CF_3$  pour l'étape de dégradation du composé. De plus, lorsque l'on passa de V à v et inversement au cours d'une même étape, la composition de la phase gazeuse ne varie pas. En conséquence, par le contrôle de la pression totale, on impose donc au débit de fluor un rapport égal à 3. Le même rapport est donc imposé à la vitesse de décomposition de l'échantillon.

Dans un deuxième temps, vérifions que l'étape parasite entre le fluor désintercalé et l'eau n'est pas l'étape limitante, c'est-à-dire l'étape dont on mesurerait l'énergie d'activation. Si cette réaction parasite qui est homogène était l'étape limitante, on observerait du fait de l'absence d'interface réactionnelle propre aux réactions hétérogènes et de la constance des pressions partielles des différents gaz, un thermogramme parfaitement isotherme. Puisque le thermogramme (Figure III.29a) n'est pas caractéristique d'une isotherme, les énergies d'activation calculées correspondent donc à celles des étapes de décomposition propres au composé d'intercalation  $C_{3,8}F$ .

Temps (h)	T <sub>2</sub> (K)	T <sub>1</sub> (K)	E <sub>a</sub> (kJ/mol)
3,0	421,9	404,8	91,27
4,8	457,8	437,2	89,14
6,6	514,2	488,5	89,48
9,0	597,9	563,8	90,08
<b>Moyenne</b>			<b>Ea<sub>1</sub>=90,00</b>

Temps (h)	T <sub>2</sub> (K)	T <sub>1</sub> (K)	E <sub>a</sub> (kJ/mol)
10,8	660,5	633,4	141,02
12,6	661	634,4	143,77
14,4	666,1	639,5	146,11
16,8	669,9	641,88	140,26
18,7	677,8	650,7	148,66
<b>Moyenne</b>			<b>Ea<sub>2</sub>=143,96</b>

**Tableau III.13:** Energie d'activation de la première étape de désintercalation du composé C<sub>3,8</sub>F (entre 100 et 360°C).

**Tableau III.14:** Energie d'activation de la deuxième étape de désintercalation du composé C<sub>3,8</sub>F (entre 360 et 420 °C).

Temps (h)	T <sub>2</sub> (K)	T <sub>1</sub> (K)	E <sub>a</sub> (kJ/mol)
20,5	704,9	687,3	250,70
21,7	723,7	708,4	306,29
24,7	716,0	698,3	258,65
26,5	707,6	689,9	252,65
28,9	711,8	690,0	205,39
30,7	711,4	692,1	232,75
33,1	711,0	693,3	255,08
34,9	710,1	691,6	242,6
36,7	711	691,2	227,27
38,5	712,6	695,0	256,31
40,9	713,5	694,2	234,16
42,7	715,2	695,9	235,29
44,5	717,3	697,9	236,67
46,9	719,8	699,2	223,26
48,7	723,1	702,1	220,76
51,1	726,9	706,8	232,66
53,0	737,0	714,8	216,06
54,8	751,13	730,3	240,88
57,2	774,7	749,1	207,45
59,0	802,2	775,3	211,27
<b>Moyenne</b>			<b>Ea<sub>3</sub>=237,31</b>

**Tableau III.15:** Energie d'activation de l'étape relative à la dégradation du composé par formation de CF<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (étape 3 entre 420 et 550°C).

Les énergies d'activation de  $90 \pm 22$  et  $140 \pm 14$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  relatives à la désintercalation du fluor (rupture des liaisons C-F semi-covalentes) sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Bordère et al. [III.32] pour la déshydratation de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Dans ce cas, les énergies d'activation ( $71$  et  $104$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) caractérisaient le départ de molécules d'eau de structure liées par liaisons hydrogène. Par ailleurs, les énergies correspondant aux liaisons C-F covalentes ont été précédemment évaluées à environ  $535$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [III.33], valeur largement supérieure à celle que nous obtenons pour les liaisons C-F semi-covalentes. Notons également que la cohésion des liaisons ioniques assurée par les charges électrostatiques est élevée puisque l'énergie de liaison chimique de Li-F par exemple est égale à  $575$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [III.33].

Nous avons montré lors de l'étude par XPS (voir III.5.2.) que les liaisons C-F semi-covalentes formées entre le fluor intercalé et les atomes de carbone  $\text{sp}^2$  des plans graphènes étaient de nature intermédiaire entre les liaisons ioniques type Li-F et les liaisons  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F}$  covalentes des fluorures de graphite. La comparaison des énergies d'activation relatives aux deux étapes de désintercalation avec des énergies d'activation de composés de référence, nous permet de conclure que la force des liaisons C-F semi-covalentes est beaucoup plus faible que celle des liaisons C-F covalentes et s'apparente plutôt aux liaisons faibles, comme les liaisons de type hydrogène.

L'énergie d'activation associée à l'étape de dégradation ( $240 \pm 12$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est similaire à celles calculées par Kamarchik et al. [III.29] pour la décomposition sous vide ou sous courant d'azote de fluorures de graphite en  $\text{C}_2\text{F}_4$  par rupture de deux liaisons C-C. En effet, ces auteurs obtiennent pour des composition  $(\text{CF}_x)_n$  avec  $0,61 \leq x \leq 1,12$  des énergies d'activation qui varient entre  $212,8$  et  $255$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Par ailleurs, Dixon et al. [III.34] ont calculé par une approche théorique la dissociation en radicaux du polytétrafluoroéthylène (PTFE)  $(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_n$ . Ces auteurs indiquent que l'énergie associée à la formation de  $\text{C}_2\text{F}_4$  est égale à  $230$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### III.7.2.2. Détermination des mécanismes de réaction

Nous disposons des deux expériences d'ATVC pour déterminer les mécanismes de réaction. Toutefois, on remarque que la vitesse globale de décomposition du composé  $C_{3,8}F$  (méthode des créneaux de vitesse:  $0,02 \text{ h}^{-1}$ ) est plus faible que celle relative à la décomposition du composé  $C_{3,4}F$  ( $0,03 \text{ h}^{-1}$ ). En conséquence, les étapes de décomposition du composé  $C_{3,8}F$  sont mieux définies (comparaison des figures III.24a et III.29a). C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'entreprendre cette étude à l'aide du thermogramme relatif à la décomposition du composé  $C_{3,8}F$ .

Si l'on admet que l'influence de la température s'exerce selon une loi de type Arrhénius et si l'on tient compte du principe de l'ATVC (vitesse de transformation constante), alors la température  $T$  et le degré d'avancement  $\alpha$  de la réaction sont liés par la relation suivante:

$$T = \frac{Ea}{R \left[ \ln(f(\alpha)) - \ln\left(\frac{v}{A}\right) \right]} \quad (\text{III.5}) \quad \text{où } v = \frac{1}{t_r - t_0} \text{ et } A \text{ est calculé}$$

pour un degré d'avancement  $\alpha$  donné.

Sharp [III.35] a répertorié dix fonctions  $f(\alpha)$ , rapportées au tableau III.16, qui permettent de décrire dix mécanismes de réaction. A l'aide de ces fonctions  $f(\alpha)$  et des énergies d'activation calculées, on peut donc définir les courbes théoriques relatives aux mécanismes de réaction. Ainsi, par comparaison entre courbes expérimentales et théoriques, le mécanisme de réaction associé à une étape de décomposition peut être déterminé. D'après la forme du thermogramme correspondant, ces mécanismes de réaction peuvent être classés en trois catégories:

- \* les mécanismes de germination et croissance de germes dont le thermogramme présente un minimum,

- \* les mécanismes d'avancement d'interface ou d'ordre 1 qui présentent un thermogramme caractérisé par une forme continûment croissante,

- \* enfin, les mécanismes de diffusion dont le thermogramme comprend un point d'inflexion.

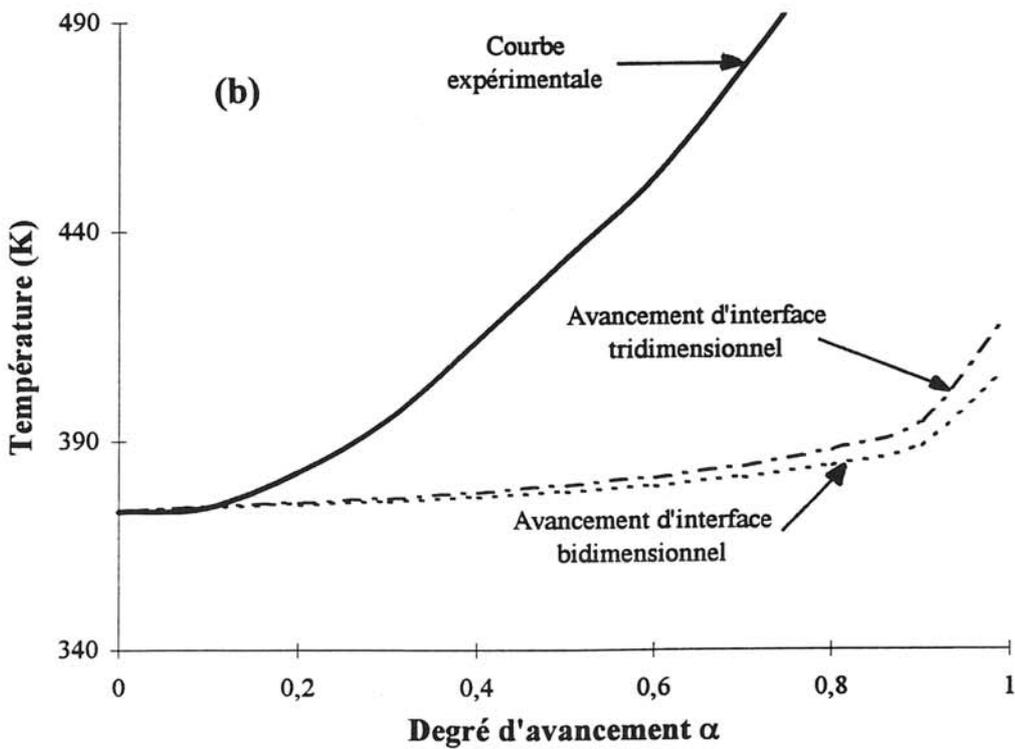
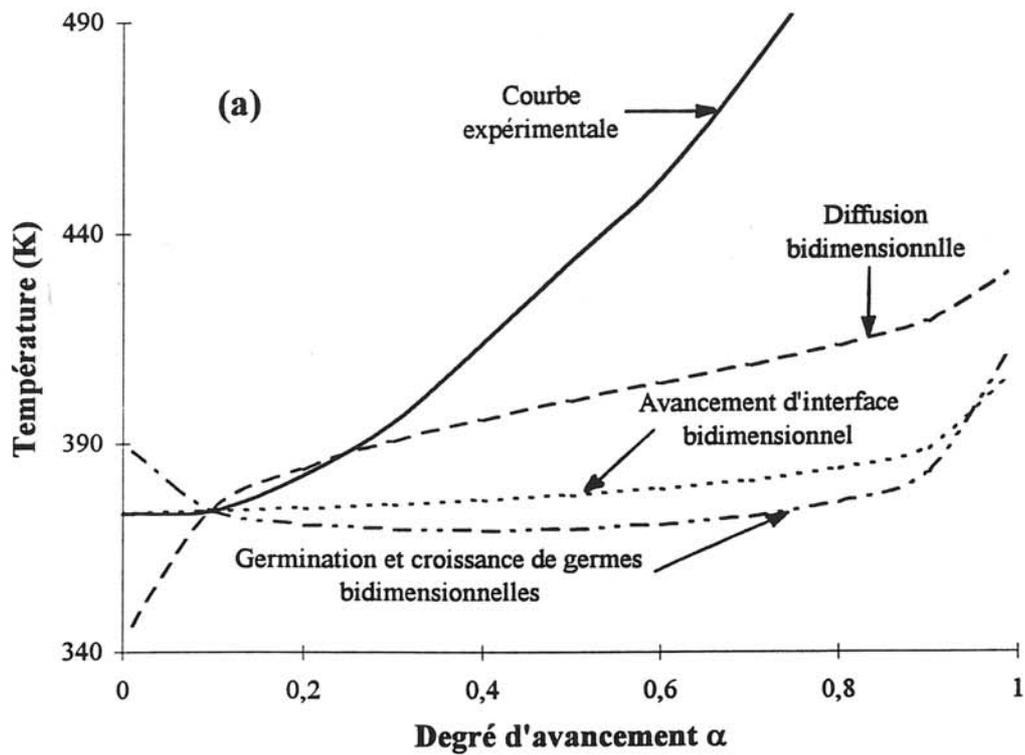
Par ailleurs, ces mécanismes peuvent présenter un ordre dimensionnel qui peut être selon le type de mécanisme uni-, bi- ou tridimensionnel (voir le tableau III.16).

Type de mécanisme		Fonction $f(\alpha)$
Mécanisme d'ordre zéro		1
Mécanisme d'ordre 1		$(1-\alpha)$
Mécanismes d'avancement d'interface	Contraction en surface (ordre bidimensionnel)	$(1-\alpha)^{1/2}$
	Contraction en volume (ordre tridimensionnel)	$(1-\alpha)^{2/3}$
Mécanismes de germination et de croissance de germes	bidimensionnel	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
	tridimensionnel	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Mécanismes de diffusion	unidimensionnel	$1/2\alpha$
	bidimensionnel	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$
	tridimensionnel	$3/2 [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1} (1-\alpha)^{2/3}$
	tridimensionnel	$3/2 [(1-\alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$

**Tableau III.16:** Fonctions  $f(\alpha)$  permettant de décrire les mécanismes de réaction en cinétique hétérogène, d'après Sharp [III.35].

*\* Première étape de désintercalation du fluor*

Ces trois formes de courbes théoriques relatives aux différents mécanismes d'ordre bidimensionnel sont comparées à la courbe expérimentale de la première étape de désintercalation (Figure III.30a). On remarque qu'aucune courbe théorique ne s'apparente avec la courbe expérimentale. Toutefois, l'allure des courbes théoriques relatives aux mécanismes d'avancement d'interface est similaire à celle de la courbe expérimentale (évolution continûment croissante). De même, la comparaison de la courbe expérimentale avec les courbes théoriques correspondant à des mécanismes d'avancement d'interface bidimensionnel et tridimensionnel (Figure III.30b) indique que le comportement observé ne s'apparente à aucune de ces deux ordres de réaction.



**Figure III.30:** Comparaison du thermogramme de la première étape de désintercalation avec les courbes théoriques issues des mécanismes classiques répertoriés par Sharp [III.35] avec  $v = 0,10 \text{ h}^{-1}$ ,  $A = 6,9 \cdot 10^9$  et  $E_a = 90 \pm 22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Si l'on émet l'hypothèse que la première étape de désintercalation du fluor s'effectue par un mécanisme d'avancement d'interface, l'écart en température entre les thermogrammes expérimental et théoriques ne peut s'expliquer que par un processus annexe à la désintercalation.

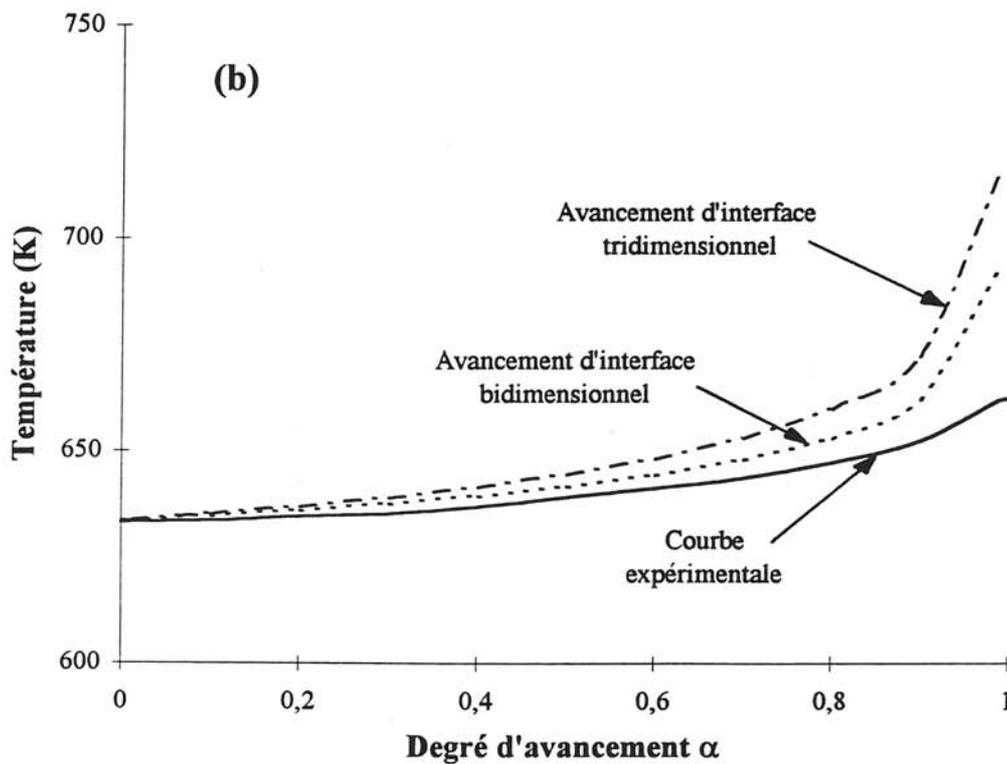
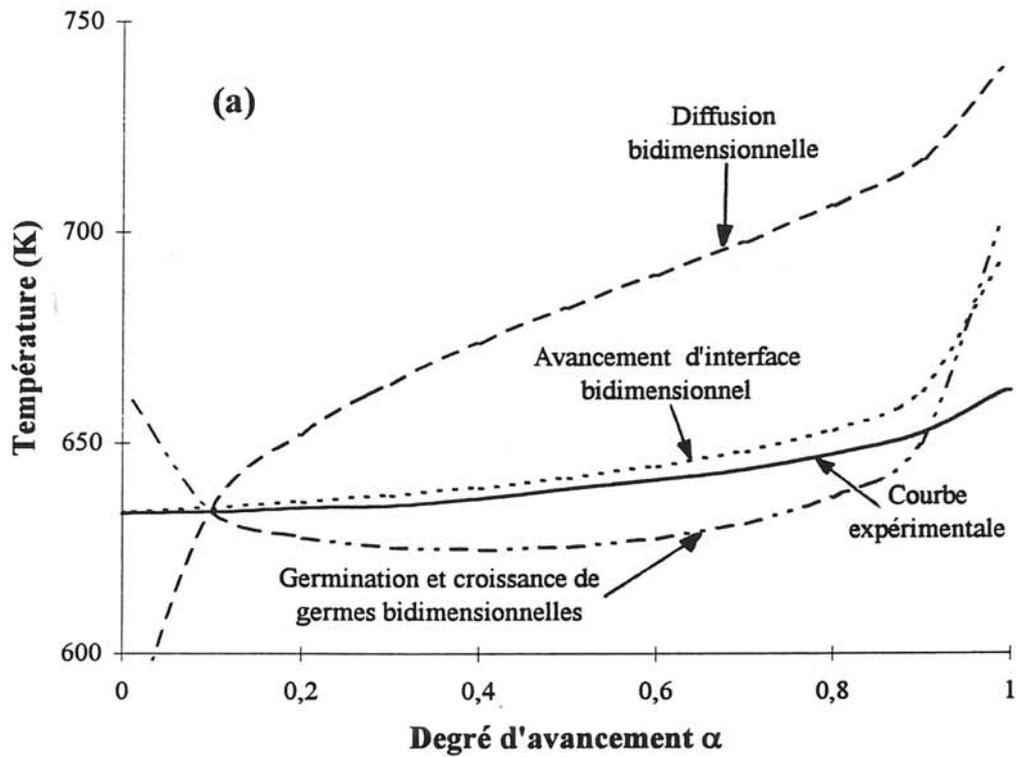
Nous avons montré lors de l'étude par MET (voir III.4.3.) que la désintercalation du fluor provoquait la formation de défauts par rupture des plans graphènes (exfoliation du composé). Le fluor qui se désintercale peut se recombinaison avec les atomes de carbone de ces défauts pour former des liaisons C-F covalentes plus stables. Au fur et à mesure que la désintercalation du fluor se poursuit, l'interface réactionnelle évolue de la surface externe vers le coeur des fibres. En conséquence, la probabilité de recombinaison du fluor avec les défauts est d'autant plus importante. C'est la raison pour laquelle l'écart de température entre les courbes expérimentale et théoriques ne cesse de croître avec le temps (Figure III.30) pour que, conformément au principe de la méthode d'ATVC, le débit soit maintenu constant.

#### *\* Deuxième étape de désintercalation du fluor*

La décomposition thermique se poursuit donc par une seconde étape de désintercalation entre 360 et 420°C. La comparaison entre données expérimentales et courbes théoriques (Figures III.31a et b) indique que la courbe expérimentale s'apparente plutôt à la courbe théorique caractéristique du mécanisme d'avancement d'interface bidimensionnel. Dans ce cas, la désintercalation s'effectue bidimensionnellement de la surface externe vers le coeur de la fibre. Notons que l'ordre réactionnel est analogue à l'ordre structural bidimensionnel de la fibre. Contrairement à la première étape, la recombinaison du fluor avec des défauts semble être très limitée et n'altère pas la désintercalation. Comme nous l'avons vu précédemment, le composé obtenu au début de cette seconde étape (ou à la fin de la première) correspond à un composé d'intercalation interstratifié caractérisé par des cristallites de plus petite taille que ceux du composé  $C_{3,8}F$  d'origine. On peut supposer qu'à l'issue de la première étape le degré d'exfoliation a atteint une limite et que les défauts sont entièrement fluorés (saturation). La recombinaison du fluor avec les défauts au cours de cette seconde étape est donc très limitée voire inexistante.

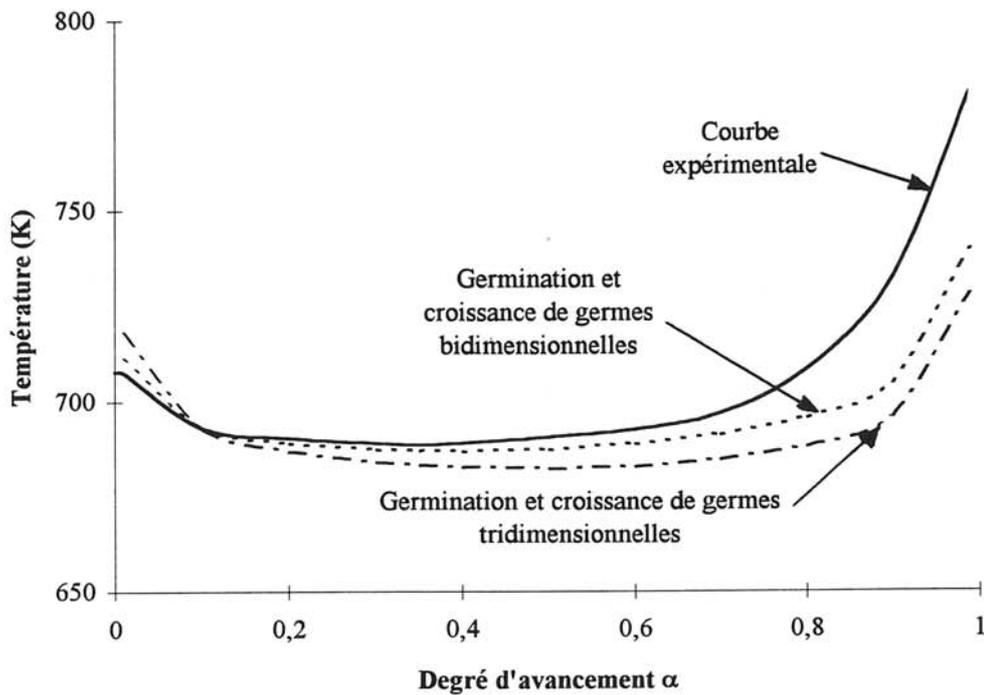
#### *\* Etape de dégradation du composé par formation de $CF_4$ et $C_2F_4$*

L'allure de la courbe expérimentale de cette troisième étape (température en fonction du degré d'avancement  $\alpha$  de la réaction) présente un minimum. Elle est typique d'un



**Figure III.31:** Comparaison du thermogramme de la deuxième étape de désintercalation avec les courbes théoriques issues des mécanismes classiques répertoriés par Sharp [III.35] avec  $\nu = 0,10 \text{ h}^{-1}$ ,  $A = 6 \cdot 10^8$  et  $E_a = 140 \pm 14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

mécanisme de germination et croissance de germes. Nous l'avons donc comparée aux deux courbes théoriques relatives à ce type de mécanisme en mode bidimensionnel et tridimensionnel (Figure III.32). Cette comparaison indiquerait que la dégradation du composé par formation de  $\text{CF}_4$  et  $\text{C}_2\text{F}_4$  est plutôt régie par un mécanisme d'ordre bidimensionnel. La dégradation est initiée par formation aléatoire de germes au coeur de la fibre, le mécanisme se poursuivant par croissance bidimensionnelle de ces germes.

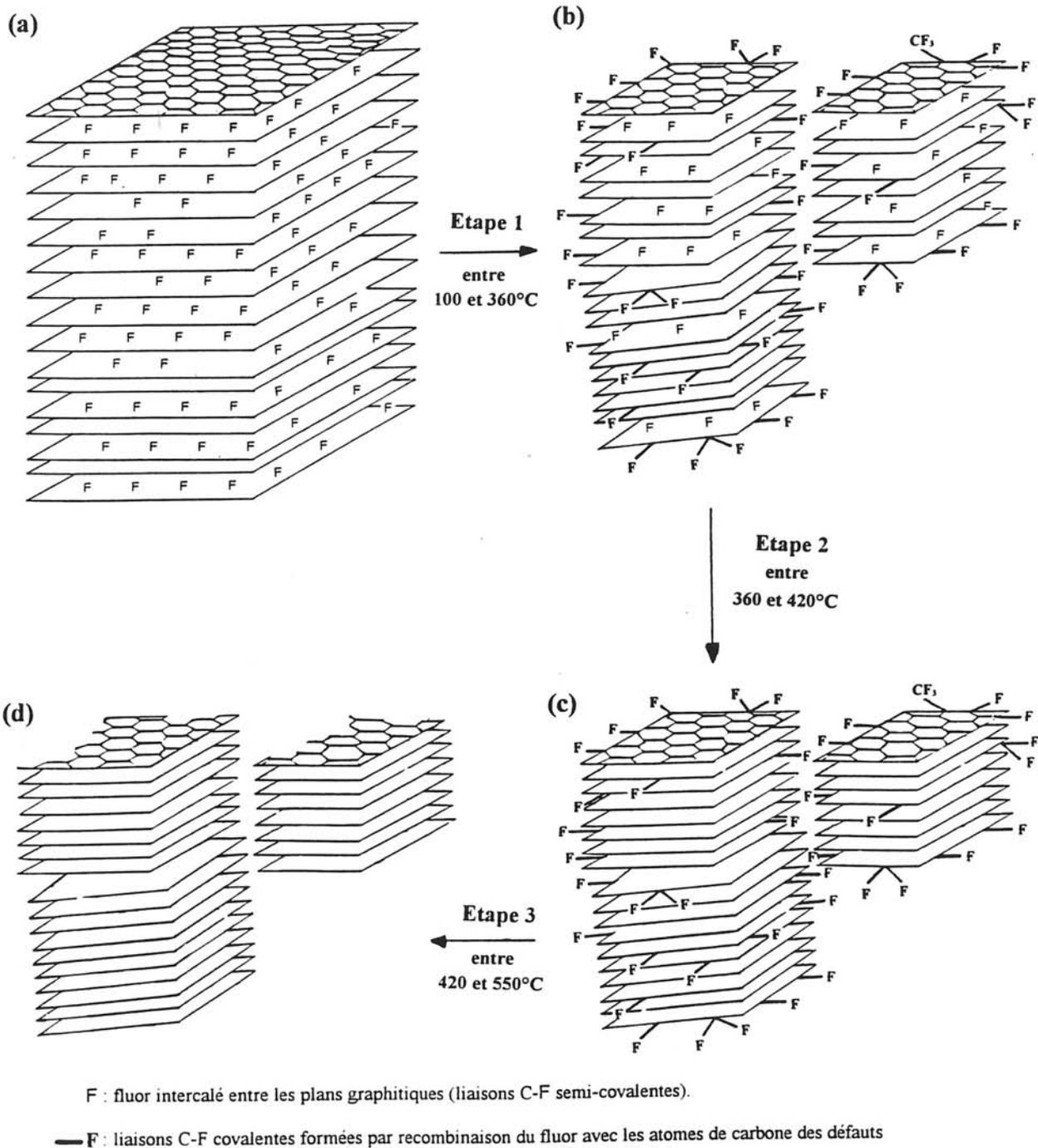


**Figure III.32:** Comparaison du thermogramme de l'étape de dégradation avec les courbes théoriques issues des mécanismes de germination et croissance de germes répertoriés par Sharp [III.35] avec  $\nu = 0,03 \text{ h}^{-1}$ ,  $A = 9,4 \cdot 10^{14}$  et  $E_a = 240 \pm 22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### III.7.3. Proposition de modélisation du mécanisme de décomposition des fibres de carbone intercalées par le fluor

L'ensemble des informations déduites des études analytiques et cinétiques de la décomposition thermique entreprises par la méthode d'ATVC nous permettent de proposer un mécanisme de décomposition des fibres de carbone intercalées par le fluor. Un mécanisme réactionnel, schématisé à la figure III.33, présente les trois étapes du processus de décomposition.

La décomposition des composés  $C_xF$  (P120 THT) de stade 1 majoritaire débute par une étape de désintercalation du fluor. Comme l'indique le spectre de diffraction X (Figure III.25), à l'issue de cette étape, les fibres de carbone sont caractéristiques d'un composé d'interstratification (entre un stade 2 et des stades supérieurs) avec la présence de domaines graphitiques (Figure III.33b). Ce composé possède une taille de cristallites selon l'axe  $c$  (2,5 nm) plus faible que celle du composé  $C_{3,4}F$  de départ (5,6 nm), indiquant que la désintercalation provoque la formation à l'échelle nanométrique d'un désordre structural semblable à l'exfoliation. A l'inverse du processus d'intercalation qui s'explique par le passage d'un stade  $n$  à un stade  $n-1$  (stades 3, 2 puis 1), le processus de désintercalation du fluor semble donc s'effectuer en passant d'un stade  $n$  à un stade  $n+1$  (dans notre cas, d'un stade 1 à un stade 2 interstratifié). Les conditions thermodynamiques correspondant à la fin de la première étape (420°C,  $10^{-2}$  mbar) peuvent donc correspondre au domaine de stabilité du composé d'interstratification obtenu. Nous avons montré lors de l'étude par MET (voir III.4.3.) que le processus de désintercalation provoquait à l'échelle nanométrique la création de nombreux défauts par rupture des plans graphènes. En conséquence, certains atomes de fluor désintercalés réagissent avec les atomes de carbone de ces défauts pour former des liaisons C-F covalentes plus stables localisées en périphérie des plans graphitiques (Figure III.33b). Au fur et à mesure de l'avancement de cette première étape (évolution de l'interface réactionnelle vers le coeur de la fibre), la probabilité de recombinaison du fluor pour former des liaisons C-F covalentes est d'autant plus élevée. Cette étape de désintercalation du fluor est caractérisée par une énergie d'activation  $E_{a1} = 90 \pm 22 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et peut être décrite par un mécanisme de réaction de type avancement d'interface bidimensionnel. Toutefois, la comparaison entre données expérimentales et théoriques montre que ce mécanisme est plus complexe que le mécanisme classique en raison de la recombinaison du fluor avec les atomes de carbone des défauts.



**Figure III.33: Schéma réactionnel de la décomposition thermique des fibres de carbone intercalées par le fluor:** <sup>a)</sup> Structure initiale des fibres  $C_xF$  de stade 1 majoritaire, <sup>b)</sup> première étape de désintercalation du fluor  $\longrightarrow$  composé d'interstratification, <sup>c)</sup> deuxième étape de désintercalation du fluor  $\longrightarrow$  cristallites graphitiques constitués en périphérie de groupements  $CF_x$  covalents et <sup>d)</sup> étape de dégradation par formation de  $CF_4$  et  $C_2F_4$   $\longrightarrow$  matériau carboné fortement désordonné.

La décomposition se poursuit par une deuxième étape de désintercalation du fluor. Le composé obtenu à la fin de cette étape est constitué de cristallites graphitiques (entièrement désintercalés) de petite taille présentant en périphérie des groupements  $CF_x$  ( $1 \leq x \leq 3$ ) covalents (Figure III.33c). Cette étape qui est caractérisée par une énergie d'activation de  $140 \pm 14 \text{ kJ.mol}^{-1}$  peut être décrite par un mécanisme d'avancement d'interface bidimensionnel classique. A la différence de la première étape, la recombinaison des atomes de fluor avec les défauts est fortement limitée voire inexistante. On peut supposer que la quasi-totalité des défauts a été fluorée à l'issue de la première étape et que le désordre structural a atteint un degré limite.

Enfin, la dernière étape du processus de décomposition correspond à la dégradation du composé par formation de  $CF_4$  et  $C_2F_4$ . La rupture de liaisons C-C conduit à la formation d'espèces  $CF_x$  ( $1 \leq x \leq 3$ ) qui se recombinent pour former  $CF_4$  et  $C_2F_4$ . Le composé obtenu en fin de décomposition est typique d'un matériau carboné fortement désordonné (Figure III.33d). En conséquence, l'intercalation-désintercalation des fibres de carbone est comparable à un processus d'exfoliation. Cette étape de dégradation du composé, caractérisée par une énergie d'activation  $E_{a3}$  égale à  $240 \pm 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , s'effectue selon un mécanisme de germination et croissance de germes bidimensionnel. La formation des germes est initiée de façon aléatoire au coeur de la fibre. Le mécanisme se poursuit ensuite par une croissance bidimensionnelle de ces germes.

### III.8. Traitements par voie plasma CF<sub>4</sub>

Comme indiqué précédemment, la fluoration gazeuse des fibres permet d'intercaler le fluor entre les plans graphènes, conduisant donc à une modification de coeur des matériaux. Contrairement à ce type de traitement, le procédé par voie plasma permet de réaliser des traitements de surface ou des dépôts de couches minces et ne concerne en conséquence que la surface du substrat. En outre, à la différence de la fluoration gazeuse, la technologie plasma permet de traiter avec simplicité et sécurité un grand nombre d'échantillons volumineux. Il nous a donc semblé intéressant d'adapter ce procédé au traitement des fibres de carbone.

#### III.8.1. Conditions de traitement

L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux modulables du plasma, que nous avons réalisée lors des traitements du graphite exfolié (voir IV.4.2.), nous a permis de définir les conditions optimales de traitement. Par conséquent, la fluoration par voie plasma des fibres de carbone ex-PAN et ex-brai (brutes ou traitées à haute température) a été réalisée sous plasma de CF<sub>4</sub> pur dans les conditions suivantes: débit de CF<sub>4</sub> 8 cm<sup>3</sup> / mn, pression totale 200 mtorr, puissance 80 W et temps de traitement 60 min.

Les traitements par voie plasma ne concernant que la surface du substrat, les effets induits par ce procédé n'engendrent donc pas de prises de masse mesurables. D'autre part, les diffractogrammes X des fibres traitées par voie plasma sont identiques à ceux des fibres de carbone de départ. Ces informations indiquent clairement que l'épaisseur de la couche fluorée formée est inférieure à la limite de détection des rayons X c'est-à-dire environ un  $\mu\text{m}$ .

La spectroscopie de photoélectrons est donc particulièrement bien adaptée à la caractérisation des couches fluorées formées car c'est une technique d'analyse de surface et d'autre part, l'électronégativité du fluor provoque des décalages élevés des photoélectrons émis des orbitales C1s.

### III.8.2. Mécanisme de fluoration des fibres de carbone par voie plasma

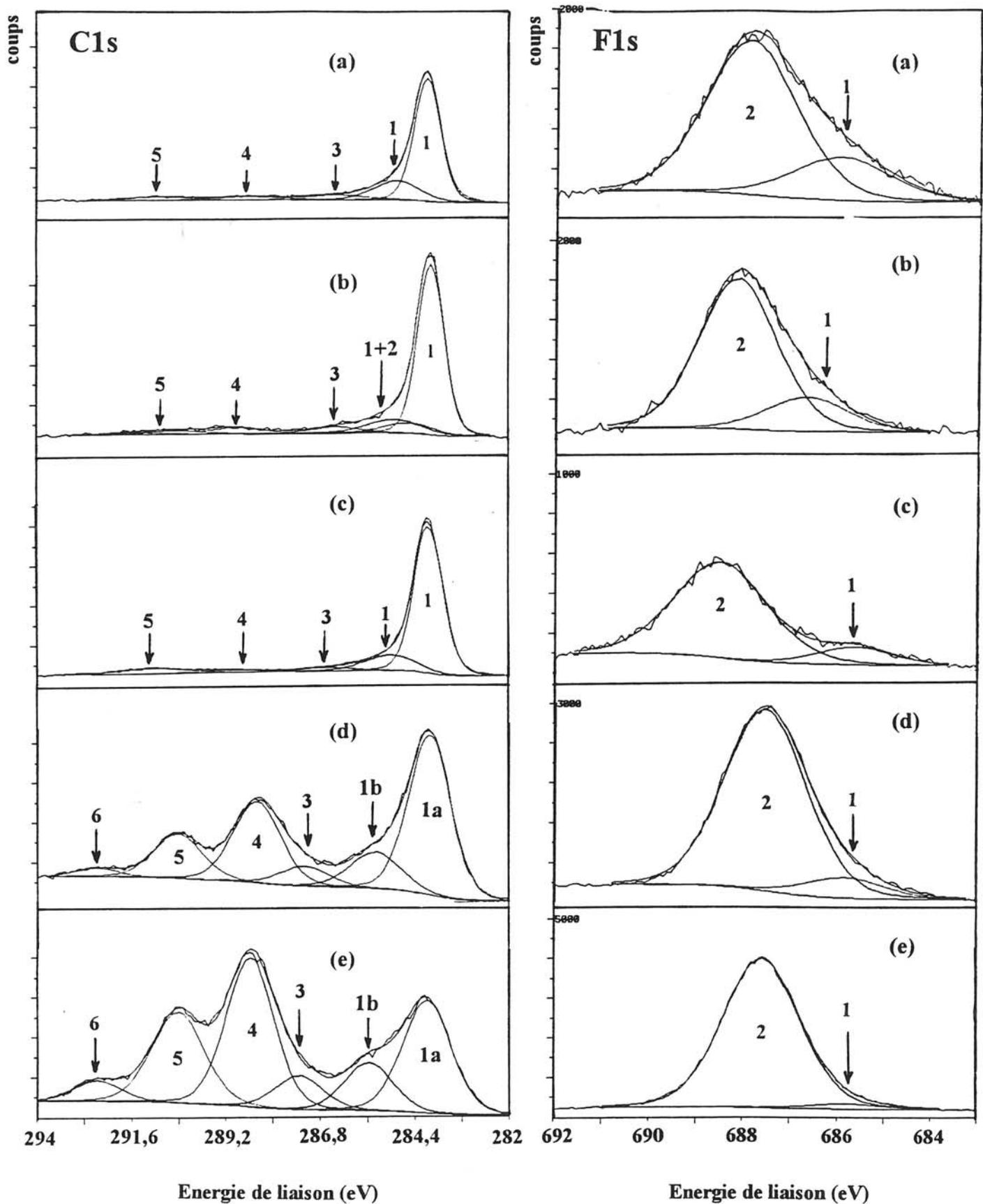
#### III.8.2.1. Etude des interactions F<sup>•</sup>-surface par spectroscopie de photoélectrons

Les spectres XPS C1s et F1s des fibres de carbone traitées par voie plasma dans les conditions optimales sont respectivement représentés à la figure III.34. Ils ont été déconvolués selon le principe décrit au paragraphe III.6. Les énergies de liaison ainsi que les pourcentages relatifs sont rapportés au tableau III.16.

	ex-brai P120 THT a	ex-PAN IPCL THT b	ex-brai P120 brutes c	ex-PAN IPCL brutes d	ex-PAN NPL brutes e	Numérotation et attribution des composantes	
C1s	284,1 (78%)	284,0 (73%)	284,2 (56%)	284,1 (26%)	284,2 (14%)	1a	C graphitique C-C, C-H et C-CF C(sp <sup>2</sup> )-F semi-covalente C-F covalente de bordure de domaines graphitiques CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
		284,6 (7%)		285,5 (7%)	285,6 (6%)	1b	
	286,5 (6%)	286,5 (4%)	287,2 (5%)	287,3 (3%)	287,4 (4%)	3	
	288,7 (5%)	289,0 (5%)	288,5 (10%)	288,5 (15%)	288,6 (19%)	4	
	290,9 (4%)	290,5 (3%)	290,5 (5%)	290,5 (8%)	290,5 (13%)	5	
		291,6 (2%)	292,1 (1%)	292,5 (1%)	292,5 (2%)	6	
F1s	686 (1%)	686,7 (1%)	686,0 (4%)	686,3 (3%)	686,0 (1%)	1	F-C semi-covalente F-C covalente
	687,9 (4%)	688,2 (4%)	687,4 (15%)	687,7 (32%)	687,7 (38%)	2	
O (%)	1,4	0,6	1,8	2,5	1,6		
F / C	0,05	0,05	0,25	0,58	0,67		

**Tableau III.16:** Energies de liaisons C1s et F1s, quantités relatives de C, F et O (%) et rapports C/F de fibres ex-brai et ex-PAN (brutes ou traitées à haute température) après traitement de fluoration par voie plasma CF<sub>4</sub> (8cm<sup>3</sup>/min, 200 mtorr, 80 W, 60 min). Les spectres XPS correspondants sont représentés à la figure III.34.

Les spectres C1s des fibres de carbone à degré de graphitisation élevé comme les fibres P120 THT, IPCL THT et P120 brutes (Figures III.34a, b et c) ne présentent pas de modifications significatives par rapport aux spectres des fibres de carbone non fluorées (voir III.5.1.). Le signal très faible observé aux énergies élevées sur les spectres C1s ne permet pas de tirer des conclusions précises quant à la nature des groupements fluorés formés en surface. Toutefois, on peut conclure que la réactivité de ces fibres de carbone vis-à-vis du plasma CF<sub>4</sub> est très réduite et limitée à l'extrême surface.



**Figure III.34:** Spectres XPS C1s et F1s de fibres <sup>a)</sup> ex-brai P120 THT, <sup>b)</sup> ex-PAN THT, <sup>c)</sup> ex-brai P120 brutes, <sup>d)</sup> ex-PAN IPCL brutes et <sup>e)</sup> ex-PAN NPL brutes traitées par plasma CF<sub>4</sub> (8cm<sup>3</sup>/min, 200 mtorr, 80 W, 60 min).

Les modifications provoquées par les interactions  $F^{\bullet}$  - surface ne deviennent significatives que pour les fibres ex-PAN brutes. En effet, les spectres C1s des fibres IPCL et NPL, représentées aux figures III.34d et e, sont constituées de contributions intenses situées aux énergies de liaison  $E_b$  élevées. Contrairement aux composés d'intercalation (voir III.5), nous remarquons tout d'abord que le pic (1) graphitique n'est pas décalé vers les énergies  $E_b$  plus faibles. Comme précédemment, ce pic est décomposée en deux composantes (284,1 et 285 eV) afin de traduire son asymétrie naturelle. Parmi les composantes C1s associées aux liaisons C-F ( $E_b > 287$  eV), la plus intense est celle située à 288,5 eV (composante 4) qui est attribuée aux groupements CF covalents. Les spectres C1s présentent également une composante à 290,5 eV qui révèle la présence de groupements  $CF_2$  en surface. Enfin, des groupements  $CF_3$  de contribution plus modeste sont également détectés. Les spectres F1s (Figure III.34) confirment l'existence de ces liaisons C-F covalentes (groupements CF,  $CF_2$  et  $CF_3$ ) par la présence de la composante F1s (2) à environ 688 eV.

Bien que la contribution relative de la composante graphitique C1s (1) diminue lorsque la réactivité des fibres augmente (Figure III.34), sa présence sur le spectre C1s indique que les domaines graphitiques ne sont pas altérés par les interactions  $F^{\bullet}$  - surface. Comme l'indique Merfeld [III.36] pour le graphite, les sites les plus réactifs se situent en bordure des plans graphènes où l'ordre structural est interrompu. En outre, le fluor réagit préférentiellement avec ces sites réactifs [III.37]. Par conséquent, les liaisons C-F covalentes sont formées en périphérie des plans graphènes par interactions du fluor atomique avec les atomes de carbone des défauts de surface. On peut alors proposer deux phénomènes d'interaction. D'une part, les radicaux  $F^{\bullet}$  peuvent interagir avec les groupements fonctionnels et se substituer à un hétéroatome (O, H ou N), nous parlerons alors d'un processus de substitution qui aboutit à la formation de liaisons  $C(sp^2)$ -F covalentes en bordure des domaines graphitiques. D'autre part, le fluor atomique peut réagir avec des atomes de carbone d'hybridation  $sp^3$  situés dans des zones désorganisées assurant la jonction entre les plans graphènes. Il s'agit dans ce cas d'un processus d'addition.

La formation des groupements  $CF_2$  ne peut s'expliquer que par la rupture d'une double liaison C=O ou C=N, par une double substitution sur un même atome de carbone ou par la rupture d'une liaisons C-C (rupture d'un cycle non aromatique). Ce dernier cas peut être expliqué comme suit: A la surface des fibres de carbone faiblement graphitées, les zones désorganisées sont constituées en partie de cycles non aromatiques. Lorsque la réaction du fluor atomique avec les atomes de carbone qui constituent ces cycles atteint une saturation

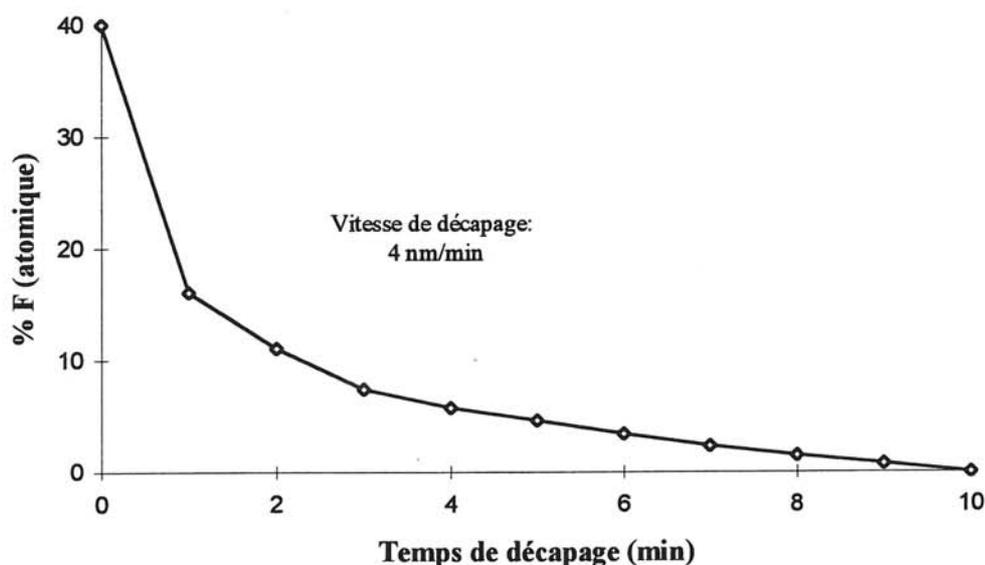
(perfluoration du cycle par formation de groupements CF covalents), le mécanisme peut se poursuivre par la rupture du cycle fluoré qui rend les groupements CF de nouveau réactifs et susceptibles de former des groupements CF<sub>2</sub> voire CF<sub>3</sub>.

Les spectres C1s présentent également une composante peu intense à environ 287 eV attribuée aux liaisons C-F semi-covalentes. Les spectres F1s confirme l'existence de ces liaisons par la présence de la composante F1s (1) à environ 686 eV. Par conséquent, certaines espèces fluorées réactives parviennent à s'intercaler entre les plans graphènes. Compte tenu de la contribution très faible de cette composante, le processus d'intercalation est très limité. Cette limitation est liée à la réaction des radicaux F<sup>•</sup> avec les atomes de carbone des défauts de surface pour former des liaisons C-F covalentes localisées en bordure des plans graphènes, réduisant d'autant plus l'accessibilité aux espaces interfeuillet.

Après deux minutes de décapage sous faisceau d'ions Ar<sup>+</sup> des fibres ex-PAN brutes traitées par voie plasma, le fluor n'est détecté qu'à l'état de traces (< 1% atomique). Les rapports C/F augmentent considérablement (> 80). Le fluor atomique ne diffuse donc pas à l'intérieur des fibres de carbone. Cette hypothèse est confirmée par le profil en profondeur de la concentration de fluor obtenu par spectroscopie d'électrons Auger (Figure III.35) qui indique que l'épaisseur de la couche fluorée à la surface des fibres ex-PAN brutes (NPL) est d'environ 40 nm. La fluoration par voie plasma des fibres de carbone est donc limitée en surface par l'interaction des radicaux F<sup>•</sup> avec les sites les plus réactifs (défauts de surface) présents en bordure des plans graphènes.

Nous avons par ailleurs étudié la cinétique de fluoration par voie plasma des fibres ex-PAN brutes (NPL) qui semblent être les plus réactives en raison du nombre élevé de défauts de surface. Les spectres XPS C1s et F1s de ces fibres traitées par voie plasma CF<sub>4</sub> (8 cm<sup>3</sup>/min, 200 mtorr et 80 W) pendant 15, 60 et 240 minutes sont respectivement représentés à la figure III.36 et les énergies de liaison correspondantes sont collationnées au tableau III.17. L'évolution des spectres C1s montre que la contribution des liaisons C-F covalentes augmente avec le temps de traitement au détriment de la contribution des atomes de carbone sp<sup>2</sup> (composante graphitique 1). Les spectres F1s correspondant sont constitués essentiellement d'une composante F1s (2) située à 687,9 eV attribuée aux liaisons C-F covalentes. On note également la présence d'une composante F1s (1) à 686,2 eV peu intense associée aux liaisons C-F semi covalentes. L'intensité de cette composante diminue très rapidement avec le temps de traitement. On remarque par ailleurs l'absence de composante F1s située à des énergies supérieures à 689 eV. Les interactions entre espèces fluorées actives et la surface des fibres ne

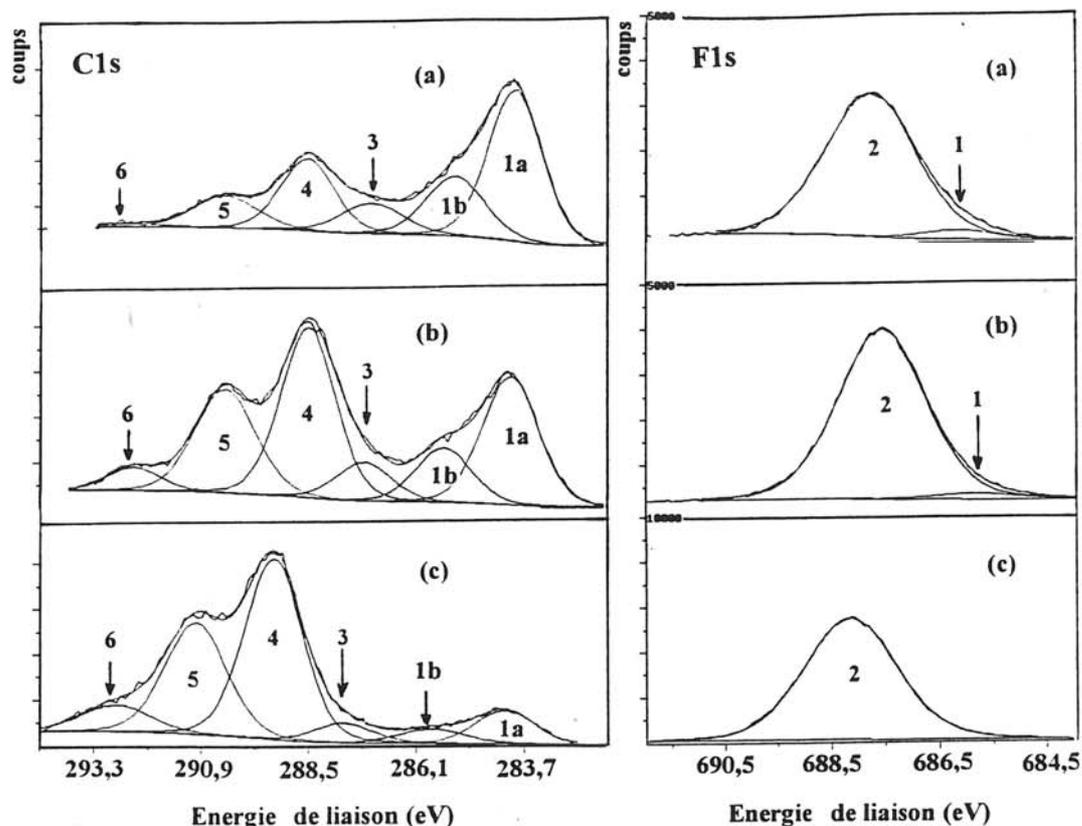
conduisent donc pas à la formation de liaisons  $C(sp^3)-F$  covalentes similaires à celles des fluorures de graphite  $[(CF)_n$  et  $(C_2F)_n$  à structure aliphatique plissée] qui auraient pu être associées à la fluoration des domaines graphitiques. En conséquence, le fluor atomique réagit uniquement avec les atomes de carbone des défauts de surface (zones désorganisées) pour former des liaisons C-F covalentes.



**Figure III.35:** Profil de concentration de fluor à partir de la surface d'une fibre ex-PAN brute (NPL) traitée par plasma  $CF_4$  ( $8cm^3/min$ , 200 mtorr, 80 W, 60 min).

Pour un temps de traitement de 60 minutes, on note l'apparition de la composante  $C1s$  (6) relative aux groupements  $CF_3$  et on remarque également que la composante  $C1s$  (4) devient majoritaire. Lorsque la durée du traitement est de 240 minutes, la contribution relative des zones fluorées est de plus en plus élevée au détriment des domaines graphitiques. Ces îlots fluorés possèdent un caractère isolant très élevé qui provoque des effets de charge qui ne sont que partiellement compensés par les électrons de conduction. C'est pourquoi, on observe sur les spectres  $C1s$  et  $F1s$  un décalage des composantes relatives aux liaisons C-F d'environ 0,4 eV.

Le fluor réagit essentiellement avec les atomes de carbone les plus réactifs pour former des groupements  $CF$ ,  $CF_2$  et  $CF_3$  covalents. La fluoration se poursuit jusqu'à ce que la surface des fibres soit saturée c'est-à-dire lorsque la totalité des atomes de carbone des défauts de surface est fluorée. En outre, le fluor ne diffuse pas vers l'intérieur de la fibre (voir profil Auger à la figure III.35). En conséquence, les interactions  $F^*$ -surface sont limitées et contrôlées par la réaction de surface avec les défauts.



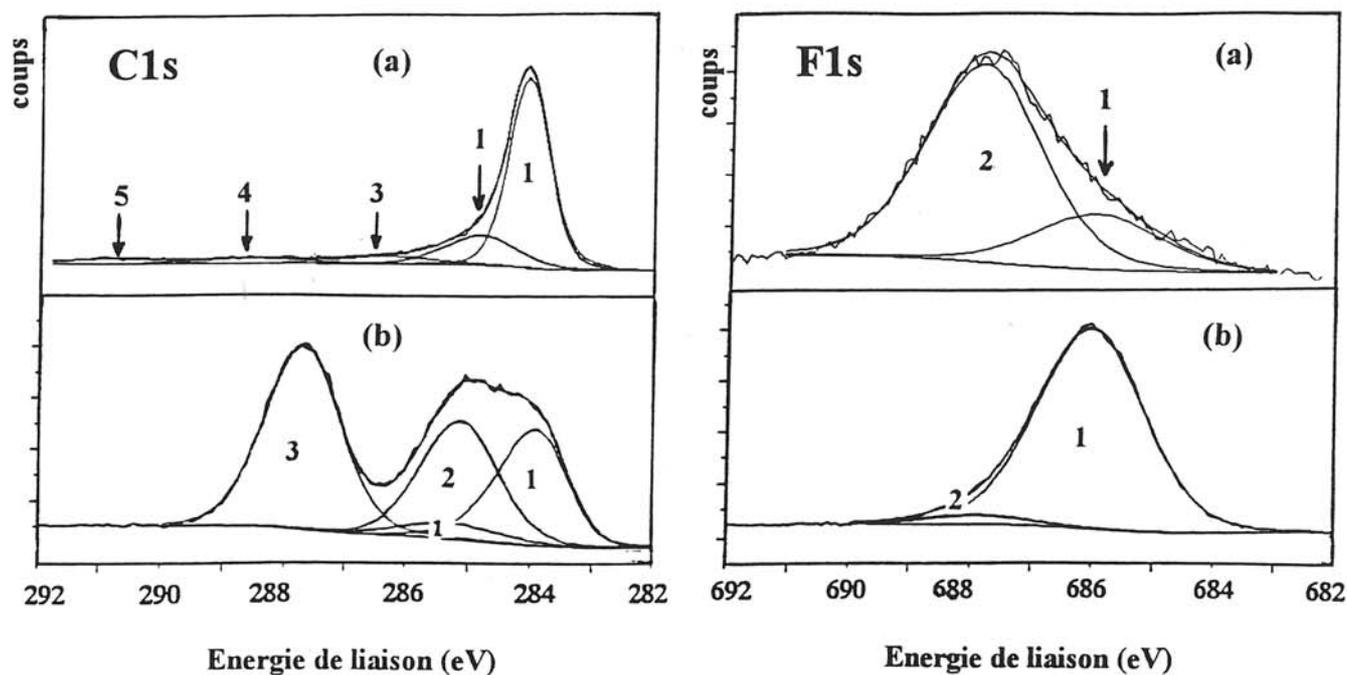
**Figure III.36:** Spectres XPS C1s et F1s de fibres ex-PAN brutes (NPL) traitées par voie plasma CF<sub>4</sub> (8cm<sup>3</sup>/min, 200 mtorr, 80 W) pendant <sup>a)</sup> 15, <sup>b)</sup> 60 et <sup>c)</sup> 240 minutes.

	ex-PAN NPL brutes traitées par plasma CF <sub>4</sub> pendant:			Numérotation et attribution des composantes	
	15 minutes (a)	60 minutes (b)	240 minutes (c)		
C1s	284,3 (27%)	284,2 (14%)	284,2 (4%)	1a	C graphitique
	285,6 (12%)	285,6 (6%)	285,8 (2%)	1b	C-C, C-H et C-CF
	287,4 (6%)	287,4 (4%)	287,8 (2%)	3	C(sp <sup>2</sup> )-F semi-covalente
	288,9 (13%)	288,6 (19%)	289,3 (22%)	4	C-F covalente de bordure de domaines graphitiques
	290,7 (7%)	290,5 (13%)	291,1 (15%)	5	CF <sub>2</sub>
	292,9 (1%)	292,5 (2%)	292,9 (4%)	6	CF <sub>3</sub>
F1s	686,2 (1%)	686,0 (1%)		1	F-C semi-covalente
	687,9 (24%)	687,7 (38%)	688,2 (48%)	2	F-C covalente
O (%)	3	1,6	2		
N (%)	4	-	-		
F / C	0,05	0,67	1		

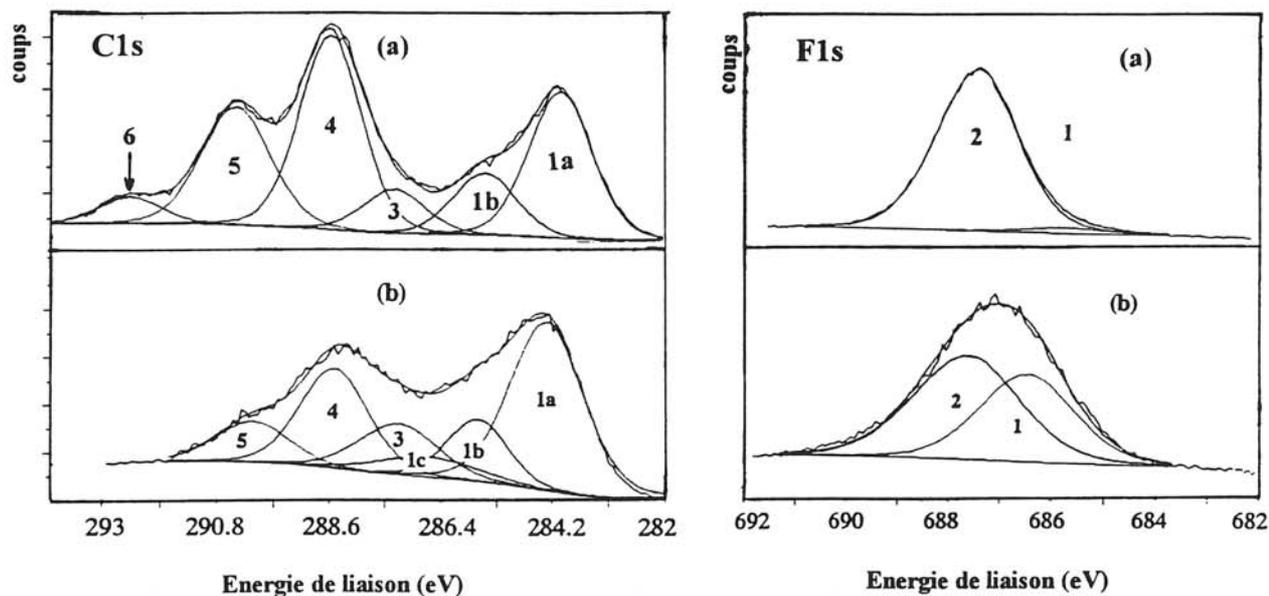
**Tableau III.17:** Energies de liaisons C1s et F1s, quantités relatives de C, F et O (%) et rapports C/F de fibres ex-PAN brutes (NPL) traitées par voie plasma CF<sub>4</sub> (8cm<sup>3</sup>/min, 200 mtorr, 80 W) pendant 15, 60 et 240 minutes. Les spectres XPS correspondants sont représentés à la figure III.36.

### III.8.3. Comparaison entre traitements de fluoration par voie plasma et par voie gazeuse

Les spectres XPS C1s et F1s des fibres ex-brai THT et ex-PAN brutes traitées par voie plasma et par voie gazeuse sont respectivement comparés aux figures III.37 et III.38. Compte tenu du mécanisme de fluoration que nous venons de décrire, la réactivité des fibres de carbone sous plasmas fluorés est liée à la densité de défauts de surface. Ainsi, les fibres de carbone à degré de graphitisation élevé qui ne contiennent que peu de ces défauts, ne réagissent que très faiblement avec le fluor atomique. Ceci est confirmé par l'absence sur les spectres C1s relatifs à ce type de fibres (par exemple fibres ex-brai THT) traitées par voie plasma (Figure III.37a) de composantes aux énergies de liaison élevées. Au contraire, les fibres de carbone ex-PAN brutes (Figure III.38a) sont caractérisées par une teneur en défauts importante puisque la longueur de cohérence des domaines graphitiques est réduite. Ainsi, possèdent-elles une réactivité élevée traduite par la formation de zones fluorés constituées de nombreux groupements  $CF_x$  ( $1 \leq x \leq 3$ ) covalents. A l'inverse de la fluoration gazeuse, la réactivité des fibres de carbone par traitements par voie plasma est donc d'autant plus importante que le degré de graphitisation est faible. De plus, comme l'indique les spectres XPS C1s et F1s des fibres de carbone traitées par voie gazeuse (Figures III.37b et III.38b), les liaisons C-F formées sont essentiellement semi-covalentes avec néanmoins, une contribution des liaisons C-F covalentes qui peut devenir importante pour les fibres à degré de graphitisation réduit (cas des fibres ex-PAN). Contrairement aux composés d'intercalation obtenus par fluoration gazeuse, les fibres traitées par voie plasma sont constituées majoritairement de liaisons C-F covalentes (groupements CF,  $CF_2$  et  $CF_3$ ). Par ailleurs, en raison de la limitation de la réaction à l'extrême surface par absence de diffusion, les propriétés de coeur des fibres de carbone ne sont pas modifiées. Bien que la couche fluorée formée en surface possède un caractère isolant marquée et un effet de protection (passivation), la conductivité électrique des fibres de carbone reste inchangée. Enfin, notons qu'un essai préliminaire a montré que le mouillage de filaments de SiC recouverts de pyrocarbone par l'aluminium liquide est considérablement amélioré lorsque ces filaments sont préalablement traités par voie plasma  $CF_4$ . On peut supposer qu'une réaction du fluor avec la pellicule d'alumine permet d'améliorer l'adhérence avec l'aluminium métallique. Des propriétés similaires peuvent être envisagées pour les fibres de carbone.



**Figure III.37:** Spectres XPS C1s et F1s de fibres ex-brai THT fluorées <sup>a)</sup> par voie plasma  $\text{CF}_4$  ( $8\text{cm}^3/\text{min}$ , 200 mtorr, 80 W, 60 min.) et <sup>b)</sup> par voie gazeuse (10 bar  $\text{F}_2$  + 0,1 bar HF).



**Figure III.38:** Spectres XPS C1s et F1s de fibres ex-PAN brutes fluorées <sup>a)</sup> par voie plasma  $\text{CF}_4$  ( $8\text{cm}^3/\text{min}$ , 200 mtorr, 80 W, 60 min.) et <sup>b)</sup> par voie gazeuse (10 bar  $\text{F}_2$  + 0,1 bar HF).

### III.9. Conclusions

La réactivité des fibres de carbone vis-à-vis des traitements de fluoration par voie gazeuse et par voie plasma radiofréquence a été étudiée, en s'attachant tout particulièrement à identifier le rôle des conditions de fluoration et celui de l'organisation structurale des fibres de départ.

L'étude de la fluoration par  $F_2$  gazeux en présence du fluorure d'hydrogène HF à température ambiante a montré que ce type de traitement permettait d'obtenir des composés d'intercalation du fluor (notés  $C_xF$ ). La caractérisation par diffraction des rayons X des composés  $C_xF$  indique que leurs caractéristiques (compositions et stades d'intercalation) dépendent fortement des conditions de fluoration (concentration en HF et pression de fluor) et du degré de graphitisation des fibres de départ. L'évolution des stades d'intercalation montre clairement que le processus d'intercalation s'explique par le passage d'un stade  $n$  à un stade  $(n-1)$  (stades 3, 2 puis 1) avec l'existence de composés intermédiaires caractérisés par un mélange de stade  $n$  et  $(n-1)$ . **Nous avons montré également que la cinétique d'intercalation est considérablement améliorée par la présence de HF et par l'utilisation de pressions de fluor élevées. D'autre part, l'organisation structurale favorise la diffusion du fluor entre les plans graphènes, améliorant ainsi l'intercalation.**

L'analyse par microscopie électronique en transmission (MET) des composés  $C_xF$  nous a permis de mettre en évidence la formation d'un désordre structural causé par l'intercalation du fluor. Pour les composés  $C_xF$  de stade supérieur ou égal à 2, l'observation exclusive de domaines graphitiques sur les images de MET a mis en évidence l'instabilité sous vide de ces composés d'intercalation. Dans ces composés, la mobilité des espèces fluorées favorise la désintercalation dont la cinétique est amplifiée sous vide. Quel que soit le composé  $C_xF$ , trois facteurs peuvent être à l'origine du désordre structural observé:

- \* le degré d'ordre structural des fibres de carbone,
- \* la mobilité des espèces fluorées intercalées (réaction avec des atomes de carbone, destruction du réseau graphitique pendant le processus de désintercalation),
- \* les mécanismes d'échange avec l'atmosphère.

L'analyse par spectroscopie de photoélectrons (XPS ou ESCA) a révélé la présence de deux grands types de liaisons C-F. L'intercalation du fluor entre les feuillets graphitiques conduit à la formation de liaisons  $C(sp^2)-F$  semi-covalentes. D'autre part, nous avons également détecté des liaisons C-F covalentes formées par réaction du fluor avec les atomes

de carbone des défauts de surface. L'évolution du rapport  $\frac{C - F(\text{semi-covalent})}{C - F(\text{covalent})}$  a montré

que la contribution relative de ces deux types de liaisons C-F dépendait de la nature des fibres de départ. La contribution des liaisons C-F semi-covalentes est d'autant plus importante que l'organisation structurale est élevée. **En conséquence, l'intercalation du fluor est d'autant plus favorisée que le degré de graphitisation des fibres est élevé.**

L'amélioration de la conductivité électrique des fibres par intercalation du fluor a été constatée. L'intercalation du fluor qui s'accompagne d'un transfert de charge du carbone vers le fluor provoquent la création de trous dans la bande de valence du réseau graphitique. Pour de faibles teneurs en fluor intercalé ( $C/F > 5$ ), ces trous assurent la conduction, conduisant pour les fibres  $C_{10}F$  (ex-brai) de stade 3 à une amélioration de la conductivité de plus d'un ordre de grandeur. Lorsque le taux de fluoration augmente, la mobilité des porteurs diminue. C'est la raison pour laquelle, nous avons observé pour des rapports C/F inférieurs ou égaux à 5 une diminution de la conductivité qui devient inférieure à celle des fibres de départ. **En conséquence, la conductivité électrique des fibres de carbone varie avec la teneur en fluor intercalé.**

L'étude de la décomposition thermique des fibres  $C_xF$  a été entreprise par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée (ATVC). Par ATG, les fibres  $C_4F$  (P75 THT) de stade 1 majoritaire se décomposent en deux étapes qui correspondent respectivement à un départ de HF dès 100°C et à une désintercalation totale du fluor à partir de 400°C. Par la méthode d'ATVC, la décomposition des fibres  $C_xF$  (P120 THT) de stade 1 majoritaire s'effectue en deux étapes de désintercalation du fluor (entre 100 et 420°C) et en une étape de dégradation du composé (entre 420 et 550°C) par formation d'espèces  $CF_4$  et  $C_2F_4$  formées par rupture de liaisons C-C. Ces trois étapes sont respectivement caractérisées par des énergies d'activation de  $90 \pm 22$ ,  $140 \pm 14$  et  $240 \pm 12$   $\text{kJ.mol}^{-1}$ . Les énergies d'activation relatives à la désintercalation du fluor indiquent que la force des liaisons C-F semi-covalentes est beaucoup plus faible que celle des liaisons C-F covalentes et s'apparente plutôt à des liaisons faibles, similaires aux liaisons de type hydrogène.

A l'issue de la première étape de désintercalation du fluor (entre 100 et 360°C), les fibres de carbone sont caractéristiques d'un composé d'interstratification (entre un stade 2 et des stades supérieurs) avec la présence de domaines graphitiques. La désintercalation provoque à l'échelle nanométrique la formation d'un désordre structural semblable à l'exfoliation. Par ailleurs, nous avons montré que cette première étape s'effectuait selon un

mécanisme d'avancement d'interface bidimensionnel plus complexe que le mécanisme classique en raison de la recombinaison des atomes de fluor avec les atomes de carbone des défauts pour former des liaisons C-F covalentes localisées en périphérie des plans graphitiques. La décomposition se poursuit par une deuxième étape de désintercalation entre 360 et 420°C qui conduit à la formation d'un composé constitué de cristallites graphitiques (entièrement désintercalés) de petite taille présentant en périphérie des groupements  $CF_x$  ( $1 \leq x \leq 3$ ) covalents. Cette étape est décrite par un mécanisme d'avancement d'interface bidimensionnel classique au cours duquel la recombinaison du fluor avec les défauts est limitée voire inexistante. Au-delà de 420°C, le composé se décompose en formant des espèces volatiles  $CF_4$  et  $C_2F_4$  par rupture de liaisons C-C. En fin de décomposition, le composé est typique d'un matériau carboné fortement désordonné. Cette étape de dégradation a pu être décrite par un mécanisme de germination et croissance de germes bidimensionnel. L'intercalation-désintercalation des fibres de carbone est donc comparable à un processus d'exfoliation.

Notons également que la comparaison des résultats obtenus par ATG et ATVC nous ont permis de mettre en évidence la nécessité de décomposer les composés d'intercalation  $C_xF$  à faible vitesse pour séparer les étapes, permettant ainsi de maîtriser et définir précisément la décomposition.

L'étude de la fluoration par voie plasma des fibres de carbone a montré que cette méthode de fluoration permettait de réaliser un traitement de surface qui ne modifie pas le cœur du matériau. La caractérisation par XPS des fibres de carbone traitées par plasma  $CF_4$  a mis en évidence la réaction préférentielle des radicaux  $F^\bullet$  avec les atomes de carbone des défauts de surface. Ce type d'interactions conduit à la formation de liaisons C-F covalentes qui sont localisées en périphérie des domaines graphitiques. Toutefois, les spectres XPS indiquent également que quelques espèces fluorées s'intercalent entre les plans graphènes pour former des liaisons C-F semi-covalentes de contribution très réduite.

Compte tenu de ces interactions, la réactivité des fibres de carbone dépend de leur densité de défauts en surface. Ainsi, nous avons montré que la réactivité des fibres de carbone à degré de graphitisation élevé est très réduite et limitée à l'extrême surface. Quant aux fibres caractérisées par une organisation structurale réduite (densité de défauts élevée), elles possèdent une réactivité élevée traduite par la formation de zones fluorées constituées de nombreux groupements  $CF_x$  covalents en bordure des plans graphènes. Contrairement aux traitements de fluoration sous  $F_2$  gazeux, la réactivité des fibres de carbone par traitements par voie plasma est donc d'autant plus importante que le degré de graphitisation est faible.

### III.10. Références

- [III.1] M. L. Rudee, *Carbon* 5 (1967) 155.
- [III.2] T. Nakajima, M. Molinier et M. Motoyama, *Carbon* 29 (1991) 421.
- [III.3] L. Piraux, V. Bayot, J. P. Issi, M. S. Dresselhaus, M. Endo et T. Nakajima, *Phys. Rev.* **B41** (1990) 4961; **B45** (1992) 14315. L. Piraux, K. Amine, V. Bayot, J. P. Issi, S. L. di Vittorio, M. S. Dresselhaus, A. Tressaud, S. G. Mayorga et T. Nakajima, *Materials Science Forum* 91-93, p. 481. Trans Tech. Publ. Zürich (1992).
- [III.4] S. L. di Vittorio, M. S. Dresselhaus, M. Endo et T. Nakajima, *Phys. Rev.* **B43** (1991) 12304.
- [III.5] S. L. di Vittorio, M. S. Dresselhaus et G. Dresselhaus, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1578.
- [III.6] H. Touhara, K. Kadono, N. Watanabe et M. Endo, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 841.
- [III.7] T. Nakajima, N. Watanabe, I. Kameda et M. Endo, *Carbon* 24 (1986) 343.
- [III.8] K. Oshida, M. Endo, T. Nakajima, S. L. di Vittorio, M. S. Dresselhaus et G. Dresselhaus, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 512.
- [III.9] M. Endo, T. C. Chieu, G. Timp, M. S. Dresselhaus et B. S. Elman, *Phys. Rev.* **B28** (1983) 6982.
- [III.10] M. El Hafidi, G. Chouteau et R. Yazami, *Synth. Metals* 34 (1989) 525.
- [III.11] G. K. Wertheim, P. M. Van Attekum et S. Basu, *Solid State Commun.*, 33 (1980) 1127.
- [III.12] N. Bartlett et B. W. McQuillan, in M. S. Whittingham and A. J. Jacobson (eds.), *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York, 1982, p. 19.
- [III.13] J. Xia, H. L. Hu, D. C. Frost et F. Aubke, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 29 (1992) 961.

- [III.14] H. Zabel et S.A. Solin (Eds.), *Graphite Intercalation Compounds II*, Springer, Berlin, 1992.
- [III.15] A. Tressaud, K. Amine, S.G. Mayorga, E. Fargin, J. Grannec, P. Hagenmuller et T. Nakajima, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 29 (1992) 947.
- [III.16] I. Palchan, M. Crespín, H. Estrade-Szwarczopf et B. Rousseau, *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 321.
- [III.17] K. Morita, Y. Murata, A. Ishitani, K. Murayama, T. Ono et A. Nakajima, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 455.
- [III.18] T. Takahagi, I. Shimada, M. Fukuhara, K. Morita et A. Ishitani, *J. Polym. Sci. A*, 24 (1986) 3101.
- [III.19] R.H. Bradley, G. Beamson, X. Ling et I. Sutherland, *Appl. Surf. Sci.*, 72 (1993) 273.
- [III.20] G. Beamson et D. Briggs, in *High resolution XPS of organic polymers*, Wiley, Chichester, West Sussex, 1992.
- [III.21] H. Thouara, Y. Goto, N. Watanabe, K. Imaeda, T. Enoki, H. Inokuchi et Y. Mizutani, *Synth. Metals.* 23 (1988) 461.
- [III.22] P. Cadman, J. D. Scott et J. M. Thomas, *Carbon*, 15 (1977) 75.
- [III.23] T. Nakajima, *Tanso*, 155 (1992) 393.
- [III.24] T. Nakajima, M. Kawaguchi et N. Watanabe, *Synth. Metals* 7 (1983) 117.
- [III.25] I. Palchan, D. Davidov et H. Selig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1983) 657.
- [III.26] N. Watanabe, H. Touhara, T. Nakajima, N. Bartlett, T. Mallouk et H. Selig, In *Inorganic Solid Fluorides* (Ed. P. Hagenmuller), vol. 8, Academic Press, N. Y. (1985).
- [III.27] G. A. Eiceman, In *Mass Spectrometry in Environmental Sciences*, Ed. by F. W. Karaseh, O. Hutzinger et S. Safe, Plenum Press, N. Y. and London (1985) 318.

- [III.28] E. Kay, J. Coburn et A. Dilks, Plasma Chemistry IV in topics in Current Chemistry, Ed. par S. Veprek et M. Venugopalan (1980).
- [III.29] P. Kamarchik et J. L. Margrave, Journal of Thermal Analysis, 11 (1977) 259.
- [III.30] N. Watanabe, S. Koyama et H. Imoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53 (1980) 2731.
- [III.31] J. Rouquerol, Pure and Appl. Chem., 57 (1) (1985) 69.
- [III.32] S. Bordère, F. Rouquerol, J. Rouquerol, J. Estienne et A. Floreancig, Journal of Thermal Analysis, 36 (1990) 1651.
- [III.33] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc, 56<sup>ème</sup> édition, Ed. par R. C. Weast, (1975-1976) p F-215.
- [III.34] D. A. Dixon, B. E. Smart, P. J. Krusic, N. Matsuzawa, J. of fluorine Chemistry, 72 (1995) 209.
- [III.35] J. H. Sharp, G. W. Brindley et B. M. Narahari Acker, J. Am. Ceram. Soc., 49 (1966) 379.
- [III.36] G. D. Merfeld et M. A. Petrich, J. Vac. Sci. Technol., A12 (2) (1994) 365.
- [III.37] H. Colas, L. Lopez, R. Ruaux et J. Maire, Proc. Journées d'Etudes sur les Solides finement Divisés (Ed. par J. Ehrestmann) CEA, CNRS, INSTN, Saclay (1967) 83.

## CHAPITRE IV

### SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIE DU GRAPHITE EXFOLIE ET DU PYROCARBONE FLUORES

<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>129</b>
<b>IV.2. Structure turbostratique du graphite exfolié et du pyrocarbone.....</b>	<b>130</b>
IV.2.1. Dimension des empilements.....	130
IV.2.2. Degré d'orientation préférentielle des cristallites.....	131
<b>IV.3. Graphite exfolié et pyrocarbone fluorés par traitements sous F<sub>2</sub>     gazeux.....</b>	<b>133</b>
IV.3.1. Composition et structure des composés d'intercalation obtenus .....	133
IV.3.2. Nature des liaisons C-F: étude par spectroscopie de photoélectrons .	138
IV.3.3. Stabilité thermique des composés d'intercalation obtenus: analyse thermogravimétrique .....	143
IV.3.4. Conclusions .....	148
<b>IV.4. Graphite exfolié et pyrocarbone fluorés obtenus par voie plasma     radiofréquence.....</b>	<b>149</b>
IV.4.1. Introduction .....	149
IV.4.2. Influence de certains paramètres expérimentaux sur la couche fluorée formée à la surface du substrat .....	150
IV.4.3. Mécanisme de fluoration par voie plasma .....	157

<b>IV.5. Comparaison entre traitements de fluoration par voie plasma et par voie gazeuse.....</b>	<b>162</b>
<b>IV.6. Conclusions.....</b>	<b>165</b>
<b>IV.7. Références .....</b>	<b>167</b>

## IV.1. Introduction

L'étude de la fluoration gazeuse des fibres de carbone, discutée au chapitre précédent, a montré que ce type de traitement permettait d'obtenir des composés d'intercalation du fluor. L'analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) de ces composés a révélé la présence de liaisons C-F semi-covalentes correspondant aux interactions entre atomes de fluor intercalés et atomes de carbone  $sp^2$  des plans graphènes, ainsi que de liaisons C-F covalentes relatives à la réaction du fluor avec les atomes de carbone des défauts de surface. Cette étude a également montré que le processus d'intercalation, et par conséquent la contribution des liaisons C-F, dépendaient du degré de graphitisation des fibres de carbone d'origine: au plus ce degré était élevé, meilleure était l'intercalation.

Afin d'étudier l'évolution des réactivités et des mécanismes de fluoration en fonction de la nature, de la morphologie et de la structure du matériau carboné d'origine, il nous a semblé intéressant d'étudier la fluoration de deux matériaux carbonés présentant des organisations structurales intermédiaires entre celles du graphite et des noirs de carbone: nous avons choisi le pyrocarbone et le graphite exfolié. Comme pour les fibres de carbone, la caractérisation des composés fluorés obtenus a été essentiellement entreprise par DRX et par analyse XPS.

Le graphite exfolié possède un degré de graphitisation élevé et par conséquent une aptitude à l'intercalation du fluor. En outre, il se présente sous forme de feuilles souples qui lui confèrent une meilleure adaptabilité. Ce matériau semblait donc particulièrement bien convenir au stockage du fluor. En conséquence, nous avons consacré une partie de notre travail à l'étude de la stabilité thermique des composés d'intercalation obtenus par fluoration gazeuse du graphite exfolié. Cette étude a été réalisée par analyse thermogravimétrique en modes dynamique et isotherme.

Par ailleurs, l'étude de la fluoration des fibres de carbone par voie plasma a indiqué que ce procédé, récemment mis en oeuvre à l'Institut, conduit à une modification de la surface par formation d'une couche fluorée. Contrairement à la fluoration gazeuse qui induit un processus d'intercalation, le procédé plasma met en jeu des espèces actives radicalaires qui réagissent essentiellement avec les atomes de carbone des défauts de surface pour former des liaisons C-F covalentes. Par conséquent, l'objectif de la deuxième partie de ce chapitre est de comparer les effets des traitements de fluoration du pyrocarbone et du graphite exfolié par voie gazeuse et par voie plasma. Nous nous sommes attachés à étudier l'influence des paramètres expérimentaux contrôlant la réactivité du plasma sur les compositions en surface (teneur en

fluor) des matériaux carbonés après traitement. En outre, l'étude par XPS des interactions entre espèces fluorées actives et la surface du substrat nous permettra de proposer un mécanisme de fluoration par voie plasma.

## IV.2. Structure turbostratique du graphite exfolié et du pyrocarbone

### IV.2.1. Dimension des empilements

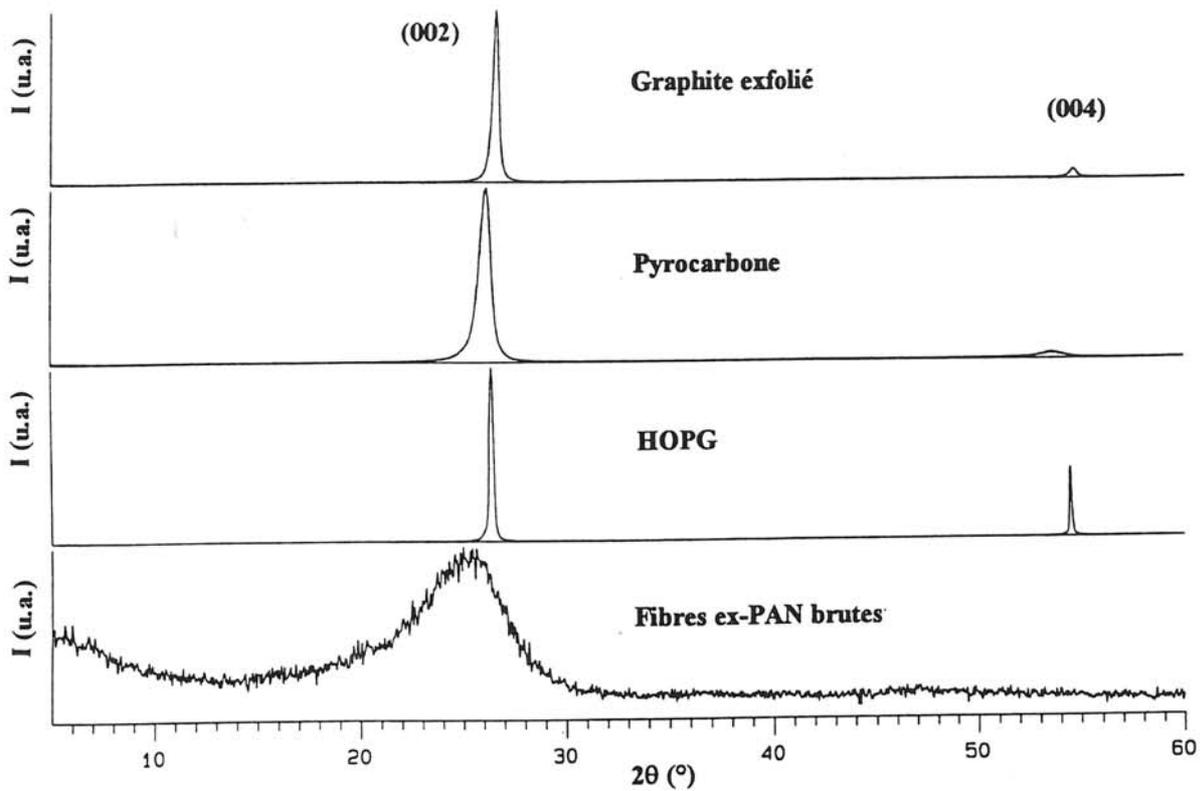
Notre étude s'est focalisée sur le graphite exfolié et le pyrocarbone, tous deux fournis par la société LE CARBONE LORRAINE. Le diffractogramme X du pyrocarbone, représenté à la figure IV.1, est typique d'un carbone turbostratique. La distance interfoliaire est de 0,342 nm pour une longueur de cohérence  $L_c$  de 13 nm. Ces valeurs sont similaires à celles des carbones turbostratiques élaborés ou recuits à des températures proches de 2000°C [IV.1] (Tableau IV.1). Comparativement aux fibres de carbone P55 brutes (voir III.2), le pyrocarbone possède, pour une distance  $d_{(002)}$  de 0,342 nm, des cristallites de taille plus importante. Le mode de préparation des pyrocarbones selon une direction privilégiée de dépôt parallèle au substrat peut expliquer cette différence.

Les caractéristiques structurales du graphite exfolié,  $d_{(002)}$  et  $L_c$  respectivement égales à 0,336 et 29 nm, indiquent clairement que ce carbone est mieux organisé que le pyrocarbone. Les paillettes de graphite utilisées pour la synthèse régissent une distance interfeuilletts similaire à celle du graphite. Par contre, les étapes de synthèse ont tendance à réduire la longueur de cohérence ( $L_c$ ) qui reste toutefois deux fois supérieure à celle du pyrocarbone.

	HOPG*	Graphite exfolié *	Pyrocarbone *	Pyrocarbones [IV.1]			Graphite
				1700°C	1900-2200°C	2800°C	
$d_{(002)}$ (nm)	0,335	0,336	0,342	0,343	0,343 à 0,340	0,335	0,335
$L_c$ (nm)	> 300	29	13	9,9	12,5 à 17	60	$\infty$

\*: nos travaux.

**Tableau IV.1: Distances interfoliaires  $d_{(002)}$  et longueurs de cohérence  $L_c$  déduites des diffractogrammes X représentés à la figure IV.1**



**Figure IV.1:** Diffractogrammes X du graphite exfolié et du pyrocarbone. A titre comparatif, les diffractogrammes du HOPG et de fibres ex-PAN brutes sont également reportés.

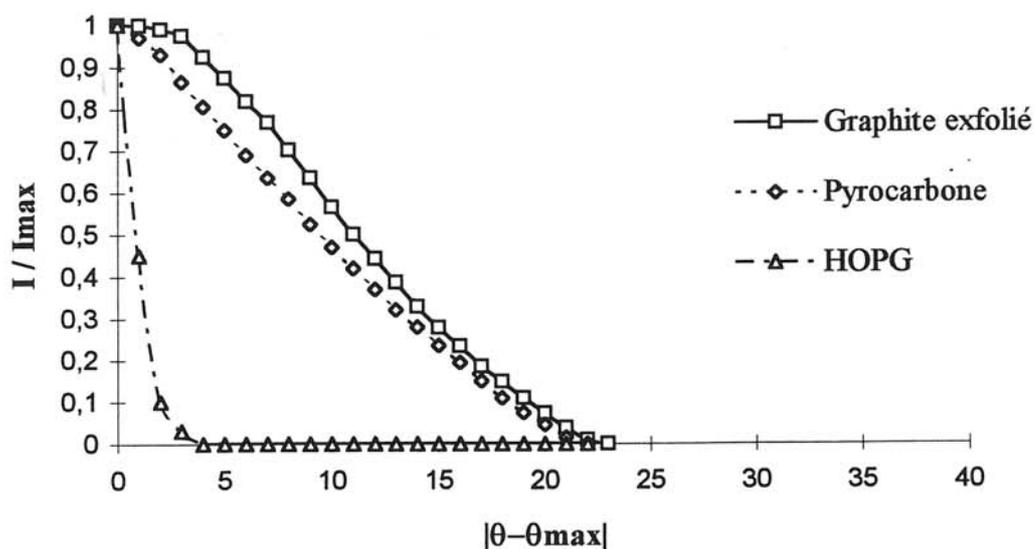
#### IV.2.2. Degré d'orientation préférentielle des cristallites

Les pyrocarbones turbostratiques présentent une différence d'orientation des cristallites par rapport au plan de dépôt. A l'aide d'une méthode simple de diffraction des rayons X décrite au chapitre II, nous avons déterminé ce caractère original qui influe sur la diffusion des espèces fluorées lors de l'intercalation.

Les courbes  $I/I_{\max}$  en fonction de  $|\theta - \theta_{\max}|$ , représentées à la figure IV.2, mettent en évidence une dispersion angulaire des cristallites similaire pour le pyrocarbone et pour le graphite exfolié, avec respectivement une mosaïcité de 9,7 et 11°.

Le tableau IV.2 résume les paramètres déduits des courbes  $I/I_{\max} = f(|\theta - \theta_{\max}|)$  permettant de comparer la structure des carbones. Il apparaît clairement que la mosaïcité des feuillets dans le pyrocarbone est tout à fait similaire à celle du graphite exfolié puisque les paramètres  $\theta - \theta_{\max}$ ,  $\alpha_{12^\circ}$  et  $\Delta\theta$  sont du même ordre de grandeur. La désorientation des

cristallites est considérablement plus élevée que celle existant dans le HOPG. Notons que nos résultats sont plutôt en accord avec ceux obtenus par Filipozzi [IV.2].



**Figure IV.2:** Variation de l'intensité  $I(\theta)/I_{\max}$  en fonction de  $|\theta - \theta_{\max}|$  permettant de déterminer la mosaïcité du pyrocarbone et du graphite exfolié. A titre comparatif, la courbe relative au HOPG est également représentée.

	HOPG	Graphite exfolié	Pyrocarbone	Pyrocarbone (2800°C) [IV.2]	Pyrocarbones [IV.1 et IV.3]	Graphite
$\phi_0 - \phi_{\max}$ (°)	4	23	22	10	-	-
$\alpha_{12^\circ}$	1	0,56	0,63	1	-	-
Mosaïcité	< 1	11	10	6	43 - 25	0
$\Delta\phi$ (°)						

**Tableau IV.2:** Comparaison des mosaïcités du pyrocarbone et du graphite exfolié avec celles d'autres matériaux carbonés.

Le pyrocarbone et le graphite exfolié sont essentiellement différenciés par des distances interfoliaires (0,342 et 0,336 nm) et des tailles de cristallites selon l'axe c (13 et 29 nm) différentes, l'orientation des cristallites étant similaire.

### IV.3. Graphite exfolié et pyrocarbone fluorés par traitements sous F<sub>2</sub> gazeux

La fluoration par voie gazeuse du pyrocarbone et du graphite exfolié a tout d'abord été réalisée à l'aide des méthodes A, B et C précédemment définies lors du traitement des fibres de carbone (voir paragraphe I.4.1.1). Les traitements du pyrocarbone réalisés en présence de 0,1 bar de HF (méthodes B et C) ont conduit à des prises de masse faibles, inférieures à 10%. Comme indiqué pour les fibres de carbone (voir paragraphe III.4), une augmentation de la concentration en HF améliore considérablement le processus d'intercalation. Par conséquent, afin d'augmenter le taux de fluoration, nous avons doublé la pression de HF. On définit ainsi deux nouvelles méthodes de fluoration faisant intervenir 0,2 bar de fluorure d'hydrogène HF pour respectivement 1 bar et 10 bar de fluor gazeux. La méthode A qui ne fait intervenir que des traces de HF ( $\leq 0,1\%$ ) pour 1 bar de F<sub>2</sub>, n'a pas été modifiée.

#### IV.3.1. Composition et structure des composés d'intercalation obtenus

Comme pour les fibres de carbone, la composition des composés fluorés obtenus estimée par prise de masse est en bon accord avec l'analyse élémentaire. Les résultats obtenus conduisent à la composition générale C<sub>x</sub>F<sub>1-8</sub>(HF)<sub>δ</sub>. Les spectres de diffraction des rayons X, représentés aux figures IV.3 et IV.4, sont caractéristiques de composés d'intercalation. L'ensemble des informations structurales sont rassemblées dans le tableau IV.3.

Les caractéristiques structurales indiquent que la composition et le stade d'intercalation des composés fluorés obtenus dépendent à la fois de la structure cristalline du matériau carboné d'origine et des conditions de fluoration. En effet, quelle que soit la nature du matériau carboné de départ, lorsque HF n'est présent qu'à l'état de traces (méthode A), les prises de masse sont faibles ( $\leq 10\%$ ). Dans ces conditions, le rapport C/F = x est supérieur à 16 et les stades d'intercalation sont élevés ( $> 4$ ) et mal définis en raison de phénomènes d'interstratification. Lorsque les traitements de fluoration sont réalisés avec 0,2 bar de HF, les prises de masse augmentent considérablement et atteignent 30 et 53% respectivement pour le pyrocarbone et le graphite exfolié. Comme pour les fibres de carbone, l'influence de l'additif HF est donc clairement mise en évidence. Cependant, selon la nature du carbone de départ, on remarque que les deux composés, dont les taux de fluoration sont les plus élevés, ne sont pas

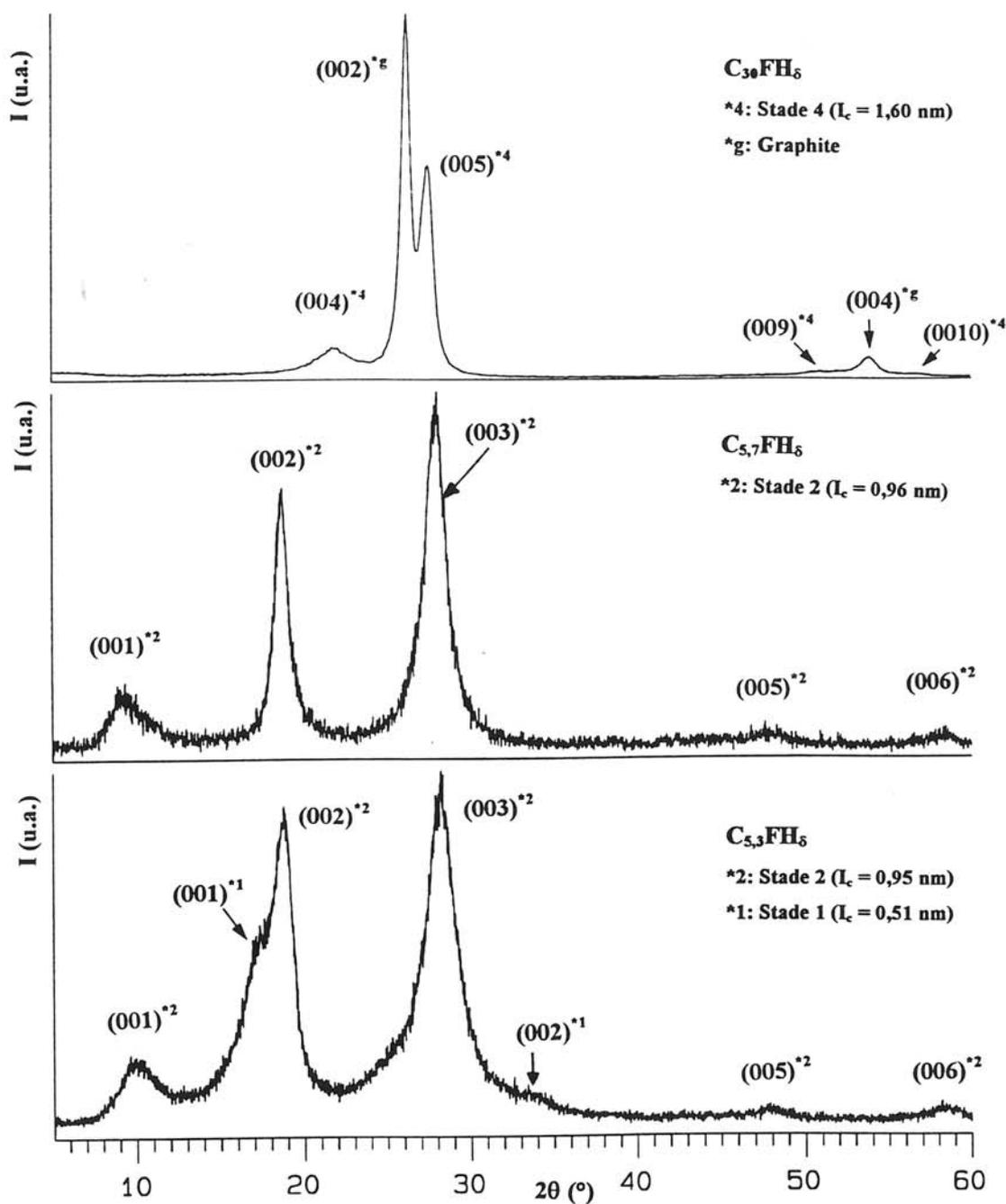
obtenus dans les mêmes conditions (voir tableau IV.3). En effet, les compositions  $C_{5,3}F$  (pyrocarbone) et  $C_3F$  (graphite exfolié) sont respectivement obtenues à l'aide des méthodes B (0,2 bar HF) et C (0,2 bar HF). Le composé  $C_{5,3}F$  est caractérisé par un stade 2 avec traces de stade 1 alors que le composé  $C_3F$  correspond à un stade 1 pur. La concentration en HF et la pression de fluor n'ont pas le même effet selon la nature du carbone d'origine.

Matériau carboné	Méthode de fluoration	Durée du traitement (jour)	Prise de masse (%)	Composition	Stade	$I_c$ (nm)
Pyrocarbone	A	4	5	$C_{\sim 30}F$	4*	1,6
	B (0,2 bar HF)	3	30	$C_{5,3}F$	2 / (1)	0,95 / 0,51
	C (0,2 bar HF)	1	12	$C_{13}F$	3	1,28
		4	14	$C_{11}F$	4 / 3*	1,63 / 1,27
		2,5	17	$C_9F$	3	1,28
			23	$C_7F$	2	0,955
			28	$C_{5,7}F$	2	0,96
Graphite Exfolié	A	4	10	$C_{16}F$	-	
	B (0,1 bar HF)	3	34	$C_{4,7}F$	2 / 1	0,95 / 0,52
	B (0,2 bar HF)	3	44	$C_{3,6}F$	(2) / 1	0,92 / 0,52
	C (0,1 bar HF)	45	$C_{3,5}F$	(2) / 1	0,95 / 0,56	
		49	$C_{3,2}F$	1	0,56	
		53	$C_3F$	1	0,57 / 0,59	

**Méthode A:** 1 bar  $F_2$  + traces de HF ( $\leq 0,1\%$ ), **méthode B:** 1 bar  $F_2$  + 0,1 ou 0,2 bar HF, **méthode C:** 10 bar  $F_2$  + 0,1 ou 0,2 bar HF.

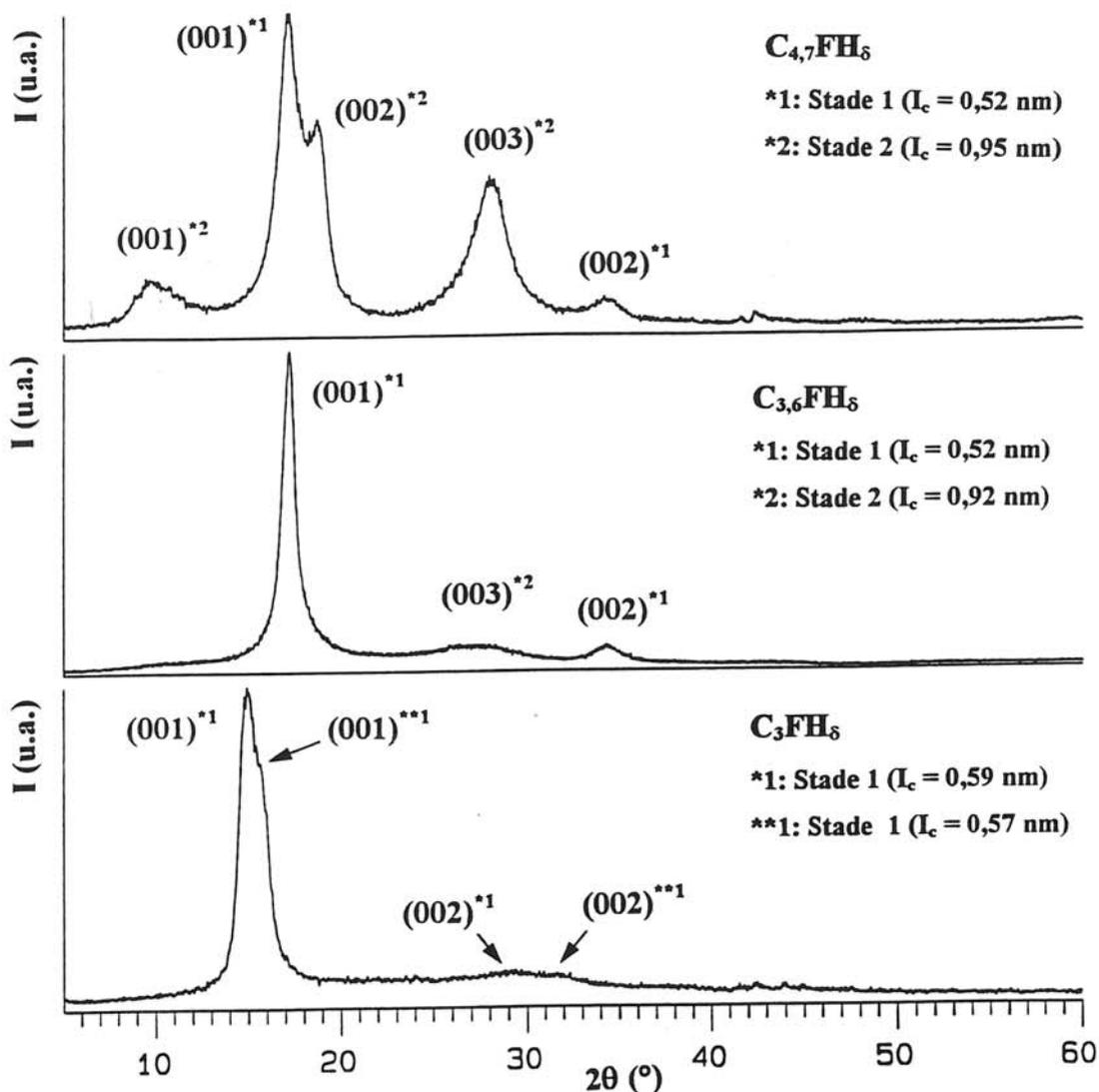
\*: Présence de domaines graphitiques non intercalés

**Tableau IV.3:** Caractéristiques structurales du pyrocarbone et du graphite exfolié intercalés par le fluor.



**Figure IV.3:** Diffractogrammes X des composés d'intercalation obtenus par fluoration du pyrocarbone: <sup>a)</sup> C<sub>30</sub>F (méthode A), <sup>b)</sup> C<sub>5,7</sub>F (méthode C: 0,2 bar HF) et <sup>c)</sup> C<sub>5,3</sub>F (méthode B: 0,2 bar HF).

Lorsque le pyrocarbone est traité sous 1 bar F<sub>2</sub> + 0,2 bar HF, une prise de masse de 30% correspondant à la composition C<sub>5,3</sub>F est enregistrée. Le diffractogramme de ce composé, représenté à la figure IV.3c, est caractéristique d'un composé de stade 2 avec des traces de stade 1.



**Figure IV.4:** Diffractogrammes X des composés d'intercalation obtenus par fluoration du graphite exfolié: <sup>a)</sup>  $C_{4,7}F$  (méthode B: 0,1 bar HF), <sup>b)</sup>  $C_{3,6}F$  (méthode B: 0,2 bar HF) et <sup>c)</sup>  $C_3F$  (méthode C: 0,2 bar HF).

Lorsque le pyrocarbone est traité sous 10 bar de fluor (méthode C: 0,2 bar HF), les prises de masse varient de 12 à 28%. Le taux de fluoration est donc inférieur à celui obtenu pour une pression de fluor inférieure (méthode B). Par conséquent, lorsque les conditions de traitement sont rendues plus "agressives" par augmentation de la pression, le processus d'intercalation du fluor dans le pyrocarbone est inhibé. Comme nous le verrons par la suite, ce phénomène peut s'expliquer par la réaction préférentielle du fluor avec les nombreux défauts localisés en surface pour former des liaisons C-F covalentes stables qui rendent l'espace interfeuillet difficilement accessible. Cette réaction peut également être à l'origine des compositions variées obtenues par traitement sous 10 bar  $F_2 + 0,2$  bar HF (voir tableau V.3).

Comme indiqué au paragraphe IV.2, le graphite exfolié est caractérisé par un degré de graphitisation supérieur à celui du pyrocarbone. De ce fait, l'intercalation est favorisée. Lorsque le graphite exfolié est traité sous 1 bar de fluor en présence de 0,2 bar de HF (méthode B), on obtient un composé  $C_{3,6}F$ . Le diffractogramme de ce composé, rapporté à la figure IV.4c, est caractéristique d'un stade 1 avec des traces de stade 2 de périodicités  $I_c$  respectivement égales à 0,52 et 0,92 nm. Un traitement effectué à l'aide de la méthode C (0,2 bar HF) permet d'obtenir un matériau de composition globale  $C_3F$  constitué en fait de deux stades 1 différents qui sont caractérisés par des périodicités  $I_c$  égales à 0,57 et 0,59 nm. La densité de défauts à la surface du graphite exfolié étant plus faible que celle du pyrocarbone, la réaction du fluor avec ces défauts de surface est plus réduite. De ce fait, le processus d'intercalation n'est pratiquement pas inhibé. Ainsi, une augmentation de la pression en fluor a plutôt pour effet de favoriser la diffusion du fluor entre les plans graphènes améliorant considérablement le processus d'intercalation.

### IV.3.2. Nature des liaisons C-F: étude par spectroscopie de photoélectrons

L'objectif de la caractérisation par XPS des composés d'intercalation obtenus est de déterminer la nature des liaisons C-F formées. Ce type d'informations nous permettra également de confirmer l'hypothèse relative à la réaction du fluor avec les défauts de surface proposée au paragraphe précédent. Nous avons donc sélectionné parmi les composés d'intercalation obtenus par fluoration du pyrocarbone (voir tableau IV.3) les composés  $C_{5,3}F$  et  $C_{5,7}F$  respectivement obtenus à l'aide des méthodes B et C (avec 0,2 bar HF). Quant au graphite exfolié intercalé par le fluor, nous avons sélectionné les composés  $C_{3,5}F$  et  $C_3F$  de stade 1 majoritaire.

#### IV.3.2.1. Analyse XPS du pyrocarbone intercalé par le fluor

Les spectres XPS C1s et F1s des composés  $C_{5,3}F$  et  $C_{5,7}F$  sont représentés à la figure IV.5. A titre comparatif, est également reporté le spectre C1s du pyrocarbone non fluoré (Figure IV.5a). L'enveloppe C1s peut être déconvoluée en deux composantes afin de prendre en compte le phénomène de l'asymétrie naturelle déjà rencontré pour les fibres de carbone (voir III.5). L'analyse XPS révèle la présence de 2% (atomique) d'oxygène en surface. Compte tenu de l'asymétrie de la bande C1s, les liaisons C-O ne contribuent que très faiblement à la deuxième composante. Dans ces matériaux l'oxygène est donc essentiellement sous forme d'espèces adsorbées en surface telles que  $O_2$  et/ou  $H_2O$ .

Les spectres C1s des composés  $C_{5,3}F$  et  $C_{5,7}F$  respectivement représentés aux figures IV.5b et c, sont constitués de nouvelles contributions à des énergies de liaison  $E_b$  plus élevées. Les positions en énergie ainsi que les pourcentages relatifs (données à titre indicatif) des différentes composantes sont rassemblés dans le tableau IV.4. On remarque que le pic graphitique situé à 284,4 eV reste majoritaire, indiquant que la configuration électronique  $sp^2$  des domaines graphitiques n'est pas modifiée après intercalation du fluor. Les spectres C1s présentent également une composante C1s (2) centrée à 285,6 eV qui est attribuée à la fois aux liaisons C-C ( $sp^3$ ), C-H et C-O et à l'effet inductif d'atomes de fluor liés sur les atomes de carbone premiers voisins du carbone détecté, c'est-à-dire aux atomes de carbone en position C-CF. Le pic C1s (3) situé à environ 287,2 eV correspond aux liaisons C-F semi-covalentes (définies au paragraphe III.5), formées par intercalation du fluor entre les plans graphènes. La

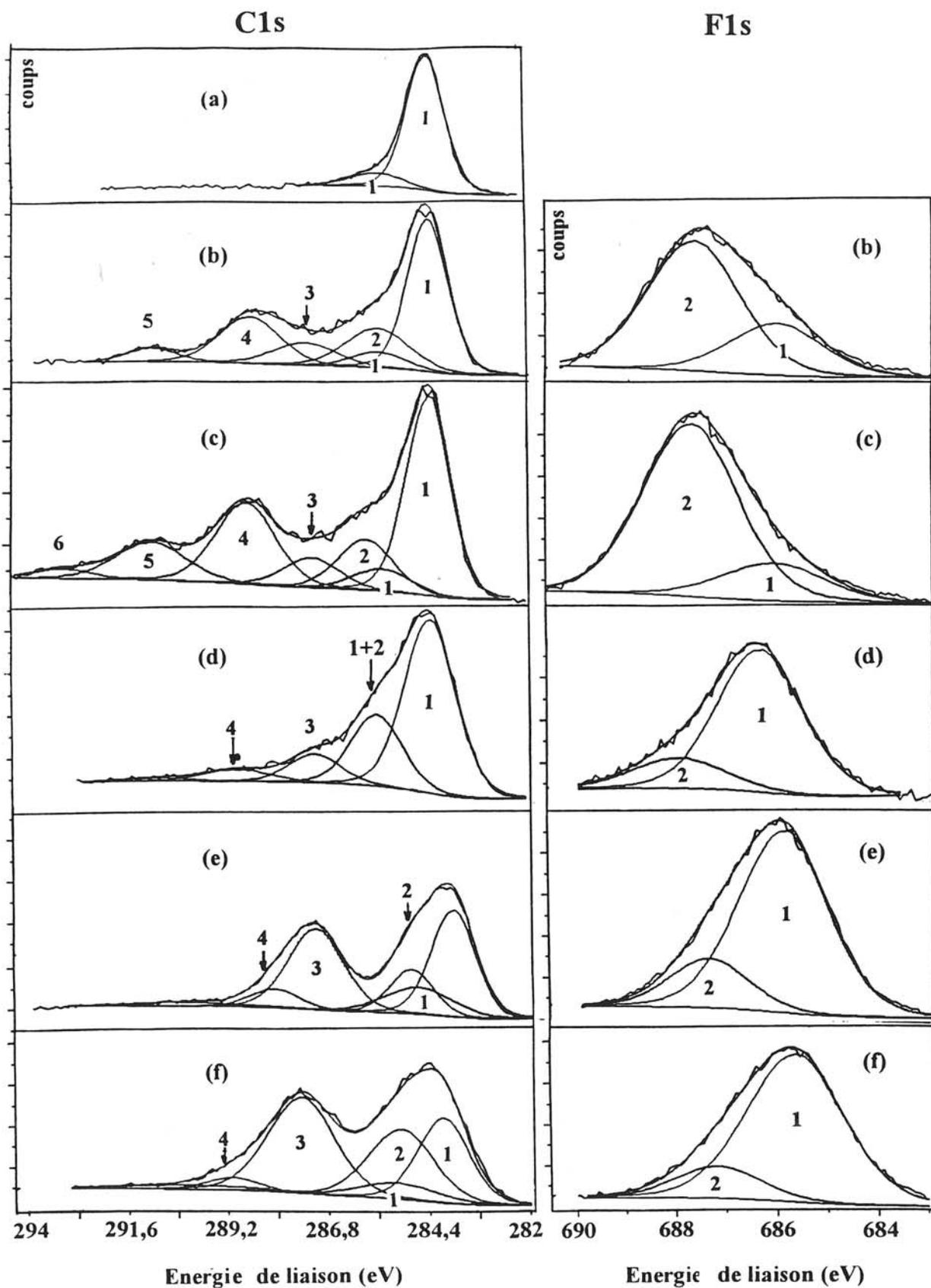
composante correspondante sur le spectre F1s (voir figures IV.5b et c) est positionnée à 686,3 eV. Sur le spectre C1s, les autres composantes localisées aux énergies de liaison supérieures à 288 eV sont attribuées aux liaisons C-F covalentes formées par réaction du fluor avec les défauts de surface. Les composantes C1s (4), C1s (5) et C1s (6) situées à 288,7, 291 et 293,2 eV correspondent respectivement aux groupements CF, CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub>. Notons que la nature des liaisons C-F est identique à celle observée à la surface des fibres de carbone intercalées par le fluor (voir III.5).

Les informations quantitatives déduites de l'analyse XPS indiquent que la surface externe est composée de 60 à 70% de carbone, 20 à 30% de fluor et d'environ 8% d'oxygène. Les rapports C/F reportés dans le tableau IV.4, sont donc inférieurs à ceux estimés par prise de masse. La teneur en fluor à la surface du pyrocarbone intercalé est donc supérieure à celle au coeur du composé d'intercalation.

Comme indiqué par la présence des composantes C1s (3) et F1s (1), l'intercalation du fluor provoque la formation de liaisons C-F semi-covalentes. Toutefois, la contribution aux énergies de liaison  $E_b$  (C1s) > 288 eV et  $E_b$  (F1s) > 687 eV des liaisons C-F covalentes est majoritaire. Sur le spectre C1s du composé C<sub>5,7</sub>F (pyrocarbone, 10 bar F<sub>2</sub> + 0,2 bar HF), cette contribution est plus marquée que celle observée à la surface du composé C<sub>5,3</sub>F (pyrocarbone, 1 bar F<sub>2</sub> + 0,2 bar HF). En effet, le rapport du pourcentage des liaisons C-F semi-covalentes sur celui des liaisons C-F covalentes  $\left[ \frac{C - F(\text{semi-covalent})}{C - F(\text{covalent})} \right]$  diminue et devient égal à 0,25

au lieu de 0,4 pour C<sub>5,3</sub>F. La présence de la composante C1s (6) indique que des groupements CF<sub>3</sub> ont été formés à la surface du composé C<sub>5,7</sub>F. L'augmentation de la pression de fluor à 10 bar accroît par conséquent la réaction du fluor avec les défauts en surface situés dans les zones d'organisation structurale réduite assurant la jonction entre les plans graphènes. Les liaisons C-F covalentes ainsi formées rendent l'espace interfeuillet difficilement accessible et inhibe de ce fait le processus d'intercalation. C'est la raison pour laquelle, par fluoration gazeuse du pyrocarbone, nous n'avons pas obtenu de composé C<sub>x</sub>F de stade 1 majoritaire ou pur.

Après décapage du composé C<sub>5,3</sub>F sous faisceau d'argon pendant deux minutes, on remarque une diminution considérable de la teneur en oxygène (voir tableau IV.4) montrant que cette pollution est limitée à la surface.



**Figure IV.5:** Spectres XPS C1s et F1s du pyrocarbone <sup>a)</sup> avant et après fluoration: <sup>b)</sup> C<sub>5,3</sub>F (méthode B: 0,2 bar HF), <sup>c)</sup> C<sub>5,7</sub>F (méthode C: 0,2 bar HF), <sup>d)</sup> C<sub>5,7</sub>F (méthode C: 0,2 bar HF) après décapage et du graphite exfolié fluoré: <sup>e)</sup> C<sub>3</sub>F (méthode C: 0,2 bar HF) et <sup>f)</sup> C<sub>3,5</sub>F (méthode C: 0,2 bar HF).

	Pyrocarbone	C <sub>5,7</sub> F [B] (pyrocarbone) ST 2 + (1)	C <sub>5,7</sub> F [C] (pyrocarbone) ST 2	C <sub>5,7</sub> F [C] (pyrocarbone) après décapage	C <sub>3</sub> F [C] (graphite exfolié) ST 1	C <sub>3,5</sub> F [C] (graphite exfolié) ST 1	Numérotation et attribution
C1s	284,4	284,4 (35%)	284,4 (27%)	284,4 (78%)	284,0 (36%)	284,1 (25%)	1 C graphitique
		285,6 (12%)	285,9 (8%)	-	285,0 (10%)	285,1 (18%)	2 C-C (sp <sup>3</sup> ), C-H, C-O et C-CF
		287,3 (7%)	287,2 (5%)	287,1 (9%)	287,2 (23%)	287,4 (26%)	3 C(sp <sup>2</sup> )-F semi-covalente
		288,7 (14%)	288,8 (14%)	289,0 (5%)	288,2 (4%)	289,1 (3%)	4 C-F covalente de bordure de domaines graphitiques
		291,0 (4%)	291,0 (7%)	290,9 (1%)			5 CF <sub>2</sub>
			293,2 (2%)				6 CF <sub>3</sub>
F1s		686,3 (6%)	686,3 (6%)	686,4 (5%)	686,0 (21%)	685,7 (22%)	1 F-C semi-covalente
		687,4 (15%)	687,9 (24%)	688,0 (1%)	687,5 (5%)	687,3 (4%)	2 F-C covalente
O (%)	2	6	8	1	1	2	
C/F	-	3,4	2,1	15,5	2,8	2,8	

**Tableau IV.4:** Energies de liaison C1s et F1s, quantités relatives de C, F et O et rapports C/F du pyrocarbone et graphite exfolié avant et après fluoration; les spectres XPS correspondants sont représentés à la figure IV.5; la méthode de fluoration (avec 0,2 bar HF) utilisée pour la synthèse du composé C<sub>1</sub>F est indiquée entre les crochets.

Sur le spectre C1s obtenu après deux minutes de décapage du composé  $C_{5,7}F$  (Figure IV.5d), la contribution graphitique (composante C1s 1) augmente jusqu'à un pourcentage supérieur à 70%. Cette évolution peut être corrélée à celle du rapport C/F qui atteint 15,5 alors qu'en surface ce rapport était égal à 2,1. En outre, la contribution des liaisons C-F covalentes est considérablement réduite: la composante C1s (6) attribuée aux groupements  $CF_3$  a disparu et celle relative aux groupements  $CF_2$  est pratiquement négligeable. Par ailleurs, le rapport  $\frac{C - F(\text{semi-covalent})}{C - F(\text{covalent})}$  devient égal à 4,1. La réaction du fluor avec les défauts de surface est donc limitée à l'extrême surface. Le décapage de l'échantillon peut avoir comme effet secondaire de former des défauts et d'ouvrir de nombreuses galeries susceptibles de faciliter la désintercalation d'espèces fluorées. Les quelques liaisons C-F covalentes détectées après décapage sont susceptibles d'avoir été formées par une réaction post-fluoration entre les espèces fluorées engendrées par le décapage et ces défauts.

#### IV.3.2.2. Analyse XPS du graphite exfolié intercalé par le fluor

L'analyse XPS du graphite exfolié non fluoré indique que la composition de surface est pratiquement similaire à celle du pyrocarbone. Toutefois, la teneur en oxygène détectée en surface est inférieure à 1%. Le pic C1s présente une asymétrie identique à celle du pyrocarbone (voir figure IV.5a). La teneur en oxygène est donc attribuée à des espèces  $O_2$  et/ou  $H_2O$  adsorbées en surface.

La fluoration du graphite exfolié sous 10 bar  $F_2$  + 0,2 bar HF a permis d'obtenir les composés d'intercalation  $C_{3,5}F$  (stade 1 et traces de stade 2) et  $C_3F$  (stade 1 pur). L'analyse XPS de ces deux composés aboutit à, des enveloppes C1s et F1s similaires, respectivement illustrées aux figures IV.5e et f, les pourcentages relatifs (donnés à titre indicatif) de chaque composante sont rassemblés dans le tableau IV.4. Les attributions des composantes sont identiques à celles proposées précédemment pour les composés  $C_xF$  à base de pyrocarbone.

Sur les spectres XPS des composés  $C_3F$  et  $C_{3,5}F$ , représentés aux figures IV.5e et 5f, la contribution des liaisons C-F semi-covalentes est beaucoup plus marquée que pour les composés de fluoration du pyrocarbone. La composante relative à ces liaisons devient même majoritaire sur le spectre C1s du composé  $C_{3,5}F$ . Comme l'indique l'intensité de la composante C1s (4) et l'absence des composantes C1s (5) et C1s (6), la contribution des liaisons C-F covalentes est très réduite. La densité faible de défauts à la surface du graphite exfolié est liée

au degré d'organisation structurale qui est plus élevée que celui du pyrocarbone. De ce fait, la réaction du fluor avec ces défauts est donc réduite et le processus d'intercalation est favorisé. Sur le spectre F1s, l'intensité de la composante (2) située à 687,5 eV confirme cette hypothèse.

Notons que pour les composés  $C_3F$  et  $C_{3,5}F$  le rapport  $\frac{C - F(\text{semi-covalent})}{C - F(\text{covalent})}$  est respectivement égal à 4,2 et 5,5.

Le rapport  $\frac{C - F(\text{semi-covalent})}{C - F(\text{covalent})}$ , reporté au tableau IV.5, augmente lorsque l'on passe du pyrocarbone au graphite exfolié et montre clairement que l'intercalation est d'autant plus importante que le degré de graphitisation est élevé.

	Pyrocarbone		graphite exfolié	
	$C_{5,7}F$	$C_{3,3}F$	$C_3F$	$C_{3,5}F$
$\frac{C - F(\text{semi-covalent})}{C - F(\text{covalent})}$	0,25	0,4	4,2	5,5

**Tableau IV.5:** Evolution des rapports  $\frac{C - F(\text{semi-covalent})}{C - F(\text{covalent})}$  en fonction de la nature et la composition du matériau carboné intercalé.

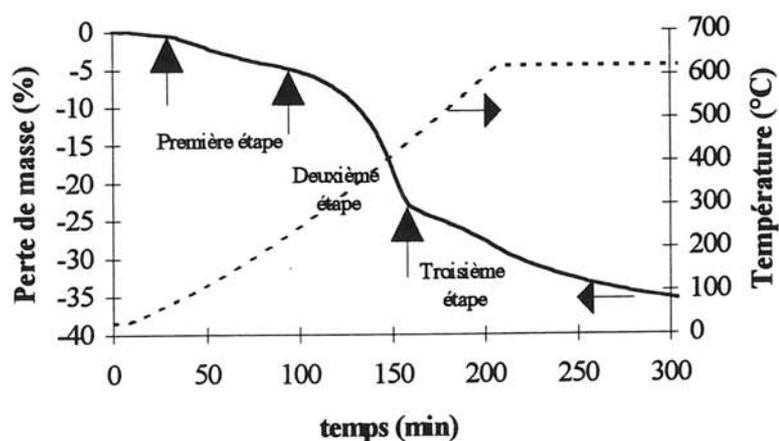
### IV.3.3. Stabilité thermique des composés d'intercalation obtenus: analyse thermogravimétrique

#### IV.3.3.1. Etude en montée linéaire en température

Parmi les composés  $C_xF$  obtenus (voir tableau IV.3), nous avons choisi d'étudier la stabilité thermique du composé  $C_{3,5}F$  (graphite exfolié) en raison de sa teneur en fluor élevée mais aussi de la stabilité du produit à l'air et sous vide. D'autre part, puisque le graphite exfolié possède un degré de graphitisation plus élevé que le pyrocarbone, la désintercalation est susceptible d'être facilitée.

L'analyse thermogravimétrique du composé  $C_{3,5}F$  de stade 1 ( $I_c = 0,56$  nm) avec des traces de stade 2 ( $I_c = 0,95$  nm) a donc été réalisée sur une masse d'échantillon d'environ 20 mg en mode dynamique sous courant d'azote entre 20 et 600°C. La vitesse de chauffe était d'environ 150°C/h. Le thermogramme obtenu est représenté à la figure IV.6. La courbe

d'ATG laisse apparaître trois étapes de décomposition. La première étape intervient dès 50°C et se poursuit jusqu'à 250°C. A cette température, une perte de masse de 5% est enregistrée. La décomposition thermique se poursuit entre 250 et 450°C. Au cours de cette deuxième étape, on atteint une perte de masse de 23%. Enfin, la troisième étape a lieu jusqu'à 600°C, température à laquelle la perte de masse totale est de 36%. Remarquons que cette valeur expérimentale est supérieure à celle calculée à partir de la composition de départ (31%). En conséquence, la décomposition de ce composé d'intercalation jusqu'à 600°C induit une dégradation du squelette carboné.

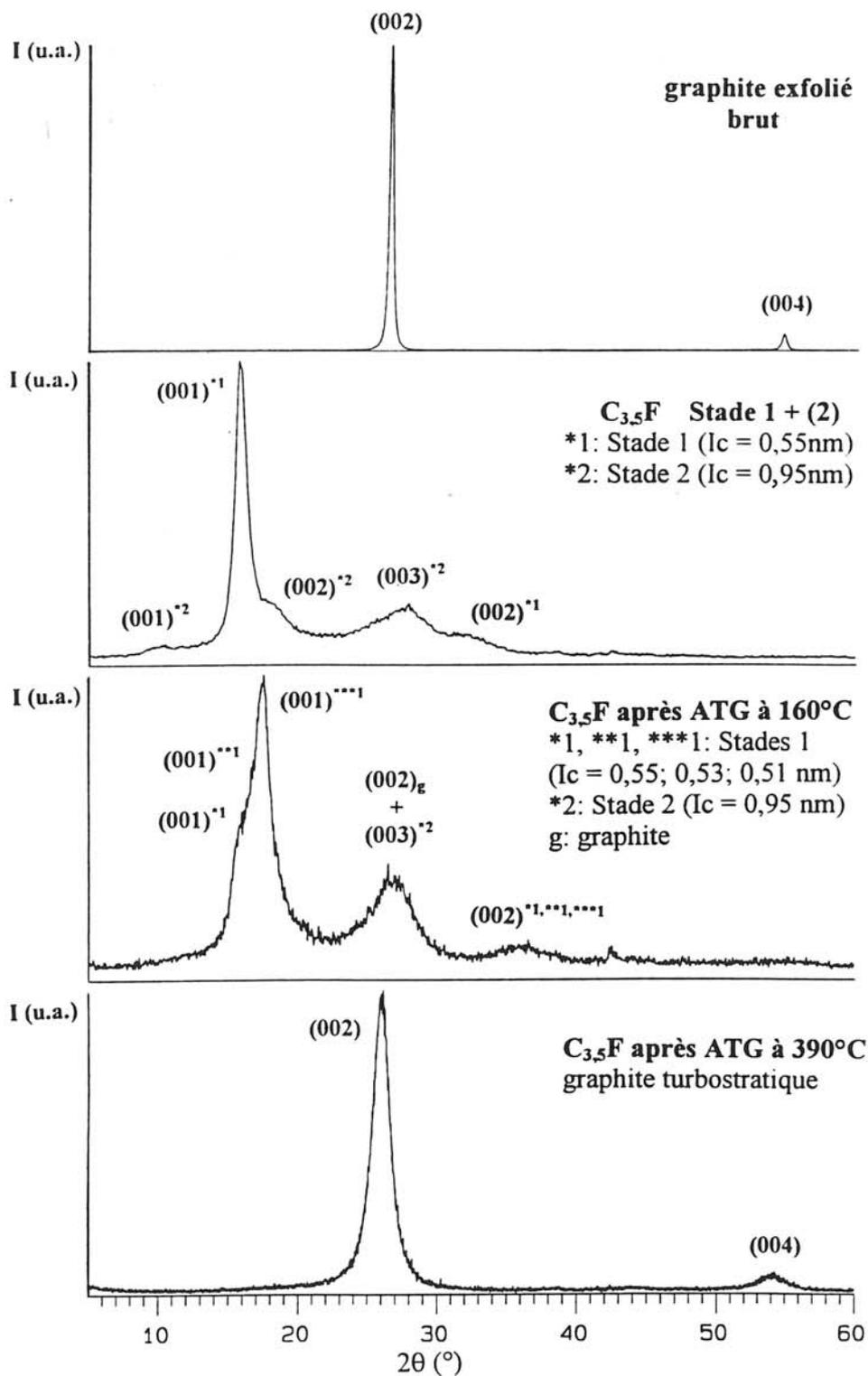


**Figure IV.6:** Courbe d'ATG du composé  $C_{3,5}F$  (graphite exfolié).

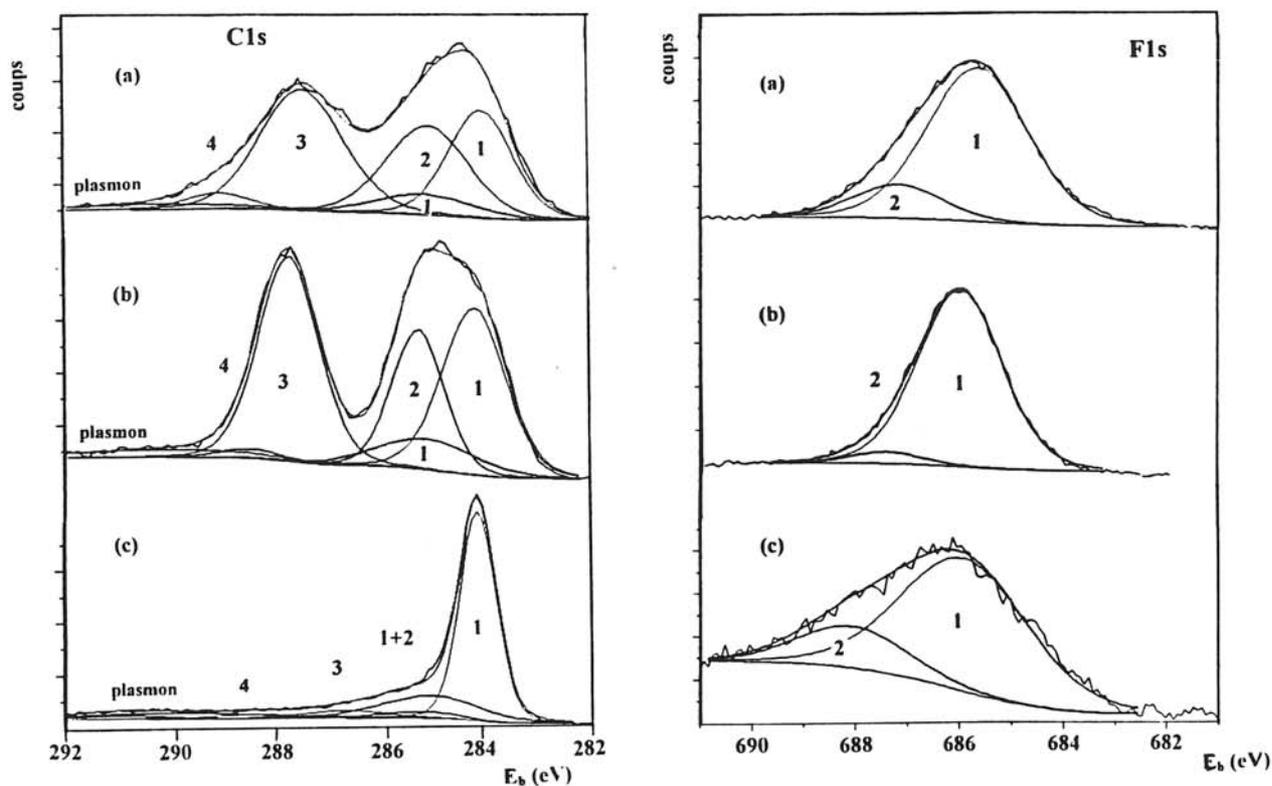
#### IV.3.3.2. Etude isotherme

Afin d'étudier plus en détail le processus de décomposition, nous avons caractérisé par diffraction des rayons X et par XPS deux échantillons obtenus après chauffage du composé  $C_{3,5}F$  à 160 et 390°C (à 150°C/h). Les pertes de masse enregistrées sont respectivement égales à 5,2 et 21,1%. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues en mode dynamique à la fin des étapes de décomposition correspondantes.

Le diffractogramme X obtenu après analyse isotherme à 160°C, représenté à la figure IV.7c, est caractéristique d'un composé d'intercalation de stade 1 majoritaire. Cependant, on observe quelques modifications par rapport au composé  $C_{3,5}F$  d'origine. La raie (001) initialement située à  $2\theta = 15,7^\circ$  (soit  $I_c = 0,56$  nm) diminue en intensité et deux nouveaux épaulements apparaissent à des angles de diffraction plus élevés. Ces trois contributions



**Figure IV.7:** Diffractogrammes X du graphite exfolié <sup>a)</sup> avant fluoration, <sup>b)</sup> fluoré (C<sub>3,5</sub>F), <sup>c)</sup> fluoré (C<sub>3,5</sub>F) après ATG à 160°C et <sup>d)</sup> fluoré(C<sub>3,5</sub>F) après ATG à 390°C.



**Figure IV.8:** Spectres XPS C1s et F1s du composé  $C_{3,5}F$  (graphite exfolié) <sup>a)</sup> avant ATG, <sup>b)</sup> après ATG à 160°C et <sup>c)</sup> après ATG à 390°C.

peuvent être attribuées à des domaines de stade 1 caractérisés par des périodicités  $I_c$  comprises entre 0,56 et 0,51 nm. Cette diminution de la distance interfeuillet peut être associée à un départ de HF contenu dans le composé d'intercalation [IV.4]. Notons que d'après la composition  $C_{3,5}F_{1-\delta}(HF)_\delta$  avec  $\delta$  estimé à 0,2 ( $\delta = x/15$ ) (voir paragraphe III.3), la teneur en HF attendue (7,5% massique) est supérieure à la perte de masse observée (5%). On peut supposer que l'apport énergétique n'est pas suffisant pour provoquer la désintercalation de la totalité de HF à 160°C.

La disparition de la raie (001) de stade 2 à  $2\theta = 10^\circ$  indique que les domaines de stade 2 sont pratiquement inexistantes. Par conséquent, le signal observé vers  $2\theta = 27^\circ$  correspond essentiellement à des domaines graphitiques. Il se pourrait qu'une partie des domaines de stade 2 se soit désintercalée pour donner naissance à ces domaines.

Les spectres XPS C1s et F1s obtenus après ATG à  $160^\circ\text{C}$  sont représentés aux figures IV.8b et c. Ces spectres sont similaires à ceux du composé  $\text{C}_{3,5}\text{F}$  d'origine. La contribution des liaisons  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-F}$  semi-covalentes [composantes C1s (3) et F1s (1)] relatives aux interactions entre espèces fluorées intercalées et les atomes de carbone des plans graphènes reste majoritaire. On remarque que la contribution des liaisons C-F covalentes [composante C1s (4) et F1s (2)] est plus faible que celle observée à la surface du composé  $\text{C}_{3,5}\text{F}$ .

N'ayant pas d'informations sur la nature des espèces gazeuses formées lors de la décomposition thermique, il est difficile de tirer des conclusions précises sur cette première étape. Toutefois, compte tenu de la faible perte de masse, des diffractogrammes X et des spectres XPS (caractéristiques d'un composé d'intercalation de stade 1 majoritaire), on peut conclure que le composé  $\text{C}_{3,5}\text{F}$  est stable jusqu'à la fin de la première étape. La stabilité de ce composé est légèrement inférieure à celle des fibres intercalées de composition  $\text{C}_4\text{F}$  (P75 THT) puisque ces dernières sont stables jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (voir III.7.1).

Les modifications observées après ATG à  $390^\circ\text{C}$  sont nettement plus importantes. Le diffractogramme (Figure IV.7d) est typique d'un carbone graphitique indiquant que la totalité du fluor s'est désintercalée. On note par rapport au graphite exfolié d'origine une augmentation de la distance interfeuillet et une diminution de la taille des cristallites. Le processus de désintercalation induit la création d'un désordre structural qui s'accompagne de la formation de défauts. Cependant, le caractère turbostratique du matériau obtenu laisse envisager la possibilité de cyclage intercalation-désintercalation. Le comportement des composés d'intercalation  $\text{C}_x\text{F}$  est donc différent de celui des fluorures de graphite  $(\text{CF})_n$  et  $(\text{C}_2\text{F})_n$  qui se décomposent avec formation des espèces gazeuses  $\text{C}_2\text{F}_4$  et  $\text{CF}_4$  [IV.5 - IV.7]. Par ailleurs, on note sur le spectre XPS C1s du composé  $\text{C}_{3,5}\text{F}$  après ATG à  $390^\circ\text{C}$  (Figure IV.8c) la quasi-disparition des composantes C1s (3) et C1s (4) associées aux liaisons C-F. Toutefois, le spectre F1s indique qu'une très faible contribution de liaisons C-F est détectée à l'extrême surface.

Le fluor étant totalement désintercalé dès  $450^\circ\text{C}$ , la dernière étape ( $450\text{-}600^\circ\text{C}$ ) correspond à la décomposition du squelette graphitique.

#### IV.3.4. Conclusions

La caractérisation par XPS des composés d'intercalation obtenus par fluoration gazeuse du pyrocarbone et du graphite exfolié indique que les liaisons C-F mises en jeu sont de même nature que lors de l'intercalation de fibres de carbone: d'une part, les liaisons C(sp<sup>2</sup>)-F semi-covalentes formées par intercalation du fluor entre les plans graphènes; d'autre part, les liaisons C-F covalentes formées par réaction du fluor avec les atomes de carbone des défauts de surface. La contribution de ces deux types de liaisons dépend de l'organisation structurale du matériau carboné de départ. Lorsque la densité de défauts de surface est élevée (cas du pyrocarbone), le processus d'intercalation est inhibé par réaction du fluor avec ces défauts. La surface du composé obtenu est alors majoritairement constituée de liaisons C-F covalentes qui ne sont localisées qu'à l'extrême surface. Lorsque le degré d'organisation structural du carbone est plus élevé (cas du graphite exfolié), le processus d'intercalation est grandement favorisé. Les liaisons C-F semi-covalentes sont alors majoritaires. D'après l'évolution du rapport  $\frac{C - F(\text{semi-covalent})}{C - F(\text{covalent})}$ , meilleur est le degré d'organisation structural, meilleure est l'intercalation.

L'analyse thermogravimétrique indique que le composé d'intercalation du graphite exfolié C<sub>3,5</sub>F est stable jusqu'à 250°C. Au-delà de cette température, le fluor se désintercale totalement provoquant une exfoliation du matériau carboné. Toutefois, le composé obtenu après désintercalation est caractéristique d'un carbone graphitique turbostratique qui permet d'envisager un cyclage des processus intercalation-désintercalation.

## **IV.4. Graphite exfolié et pyrocarbone fluorés obtenus par voie plasma radiofréquence**

### **IV.4.1. Introduction**

La technologie plasma permet de réaliser avec simplicité et sécurité des traitements de surface ou des dépôts de couches minces. Comme indiqué au chapitre I, les interactions particules-substrat mises en jeu peuvent donner lieu soit à une pulvérisation, soit à un dépôt de films polymères, soit à une réaction chimique (gravure ou dépôt réactif).

Les procédés de polymérisation par voie sèche assistée par plasma se développent rapidement au détriment des méthodes de polymérisation traditionnelles [IV.8 - IV.10]. La structure chimique des polymères obtenus dépend des paramètres expérimentaux du plasma [IV.11]. La variété des films polymériques obtenus leur permet de les utiliser pour de nombreuses applications, comme par exemple dans le domaine des guides d'onde optique [IV.12], des couches antireflets [IV.13], des films protecteurs contre la corrosion [IV.14] ou des séparateurs de gaz [IV.15].

De même, dans la réalisation des circuits intégrés, les technologies assistées par plasma ont remplacé progressivement les procédés de gravure en milieu liquide. Les raisons principales qui ont gouverné cette évolution rapide sont l'obtention d'une part d'une directionnalité de gravure et d'autre part, d'une propreté et d'une automatisation du procédé. La plupart du temps, ces procédés de gravure font appel à des précurseurs halogénés qui lors de l'interaction plasma-substrat forment des espèces volatiles suffisamment stables pour éviter la formation de dépôts contaminants [IV.10, IV.16 - IV.18].

Lorsque les interactions plasma-substrat ne donnent pas naissance à des espèces volatiles, le procédé correspond alors à un dépôt réactif. Les traitements réalisés à l'aide de gaz fluorés modifient la surface du substrat par formation d'une couche fluorée. Cette modification de surface est susceptible d'améliorer par exemple les caractéristiques tribologiques, les propriétés d'adhérence et de passivation de matériaux variés [IV.19 et IV.20].

Le type de réaction choisi (pulvérisation, polymérisation ou réaction chimique) est déterminé par la nature du précurseur halogéné, la composition du mélange gazeux, le potentiel électrique de la surface de l'échantillon et la nature de ce dernier. L'objectif de notre étude étant de comparer les effets induits par les deux techniques de fluoration, le réacteur plasma et le précurseur gazeux ont été choisis de manière à favoriser le procédé de dépôt

réactif (voir le paragraphe I.4.2.2.). Ainsi, les réactions mises en jeu sont essentiellement de nature chimique comme dans le cas du traitement de fluoration par voie gazeuse.

#### IV.4.2. Influence de certains paramètres expérimentaux sur la couche fluorée formée à la surface du substrat

Les traitements par voie plasma ont été réalisés à l'aide du dispositif expérimental présenté au paragraphe I.4.2.2. En raison de sa stabilité hors du plasma et de son aptitude à former des espèces actives  $F^*$ , le tétrafluorométhane  $CF_4$  a été utilisé comme précurseur gazeux, pur ou mélangé à de l'oxygène.

La technologie par voie plasma met en jeu des paramètres expérimentaux, facilement modulables, que sont:

- \* La composition du mélange gazeux  $CF_4 + \tau \% O_2$  ( $\tau = 0$  ou 25),
- \* La pression totale  $p$  dans l'enceinte,
- \* Le débit de gaz injecté,  $Q_{CF_4}$ ,
- \* Le temps de traitement  $t$ ,
- \* La puissance du générateur radiofréquence ( $50 \leq P \leq 300$  W).

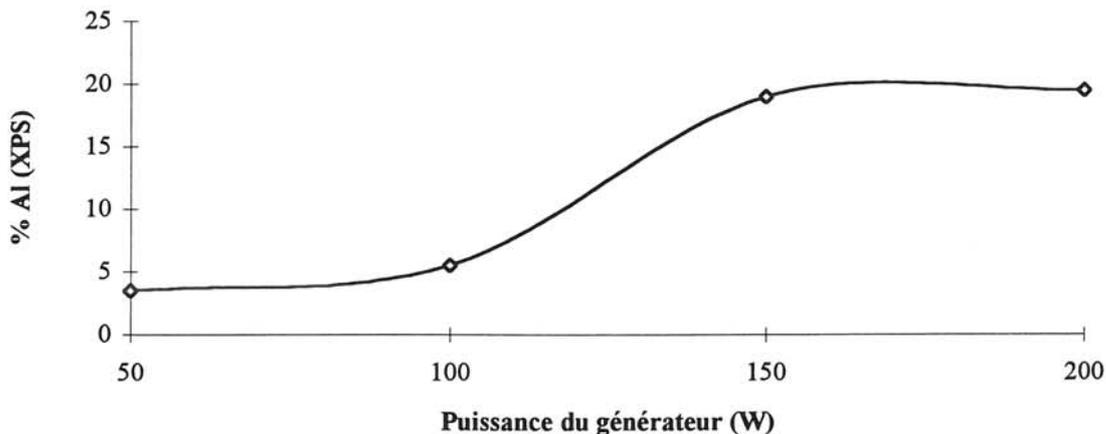
Le graphite exfolié étant caractérisé par un degré de graphitisation plus élevé que celui du pyrocarbone, sa densité de défauts est plus faible. En outre, ces défauts sont susceptibles d'être moins variés que ceux du pyrocarbone. Ainsi, les interactions radicaux  $F^*$  - surface peuvent induire des mécanismes moins complexes et de ce fait plus facile à interpréter. Nous avons donc choisi d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux du plasma sur des traitements du graphite exfolié. Nous pourrions ensuite étudier le comportement du pyrocarbone par comparaison des effets induits par traitements par voie plasma dans les conditions optimales.

Une étude antérieure menée sur le traitement par voie plasma de céramiques  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [IV.21] indique que la teneur en fluor au sein de cette céramique diminue lorsque le nombre d'échantillons traités simultanément augmente. La surface de matière traitée lors d'un essai est donc un paramètre d'optimisation du traitement. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, les traitements ont donc été réalisés sur une quantité constante de graphite exfolié égale à environ 25 mg.

#### IV.4.2.1. Influence de la puissance du générateur

Les spectres XPS généraux du graphite exfolié traité par plasma  $\text{CF}_4$  ( $8 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 25 mtorr, 60 min) avec des puissances variant de 50 à 200 W révèlent en plus du carbone et du fluor, la présence d'aluminium. La détection d'aluminium à la surface du graphite exfolié traité ne peut s'expliquer que par un bombardement ionique des électrodes qui provoquent l'éjection de particules d'aluminium qui interagissent avec la surface du substrat. Par conséquent, le procédé de dépôt réactif est en compétition avec un phénomène de pulvérisation. Dans l'optique de comparer les effets des traitements par voie plasma et par voie gazeuse, nous devons nous affranchir en totalité de ce phénomène de pulvérisation.

La contribution de l'aluminium augmente avec la puissance appliquée (voir la figure IV.9). Son influence est donc beaucoup plus marquée que celle observée par traitements de céramiques [IV.21]. La variation du pourcentage d'aluminium détecté par XPS à la surface du graphite exfolié traité par plasma  $\text{CF}_4$  ( $8 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 25 mtorr, 60 min) en fonction de la puissance du générateur appliquée est représentée à la figure IV.9. La réduction de la puissance entraîne nécessairement une diminution de la densité électronique et de la tension d'alimentation de l'électrode  $U_{rf}$  (voir I.4.2.1.c.). Ainsi, la tension d'autopolarisation diminue et l'ionisation du plasma au voisinage de l'électrode s'atténue, la pulvérisation des électrodes est alors réduite [IV.18]. Cependant, même pour une puissance de 50 W, le procédé de pulvérisation n'est pas totalement annulé.



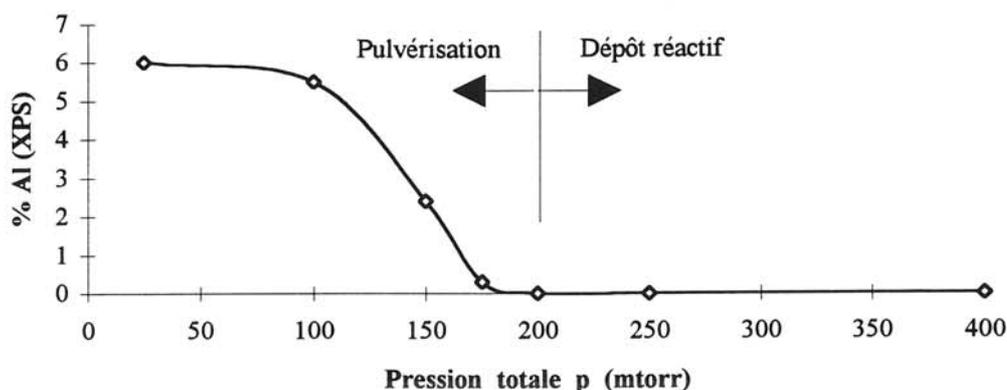
**Figure IV.9:** Evolution, en fonction de la puissance du générateur, du pourcentage atomique d'aluminium (% Al) détecté par XPS à la surface du graphite exfolié traité par plasma  $\text{CF}_4$  ( $8 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 25 mtorr, 60 min).

#### IV.4.2.2. Influence de la pression

Nous avons ensuite étudié l'influence de la pression à l'intérieur du réacteur sur la concurrence entre les deux types de réaction mis en jeu: dépôt réactif ou pulvérisation. Le pourcentage d'aluminium détecté à la surface du graphite exfolié fluoré (plasma  $\text{CF}_4$ ,  $8 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $100 \text{ W}$ ,  $60 \text{ min}$ ) diminue lorsque la pression augmente (Figure IV.10) et s'annule pour une pression égale à  $200 \text{ mtorr}$ . Par conséquent, pour des pressions supérieures ou égales à  $200 \text{ mtorr}$ , seules des réactions mettant en jeu la fluoration du matériau carboné. Au delà de  $200 \text{ mtorr}$  de pression, un accroissement de la pression induit également une diminution de la teneur en fluor à la surface du graphite exfolié fluoré (voir tableau IV.6).

Pression totale p dans le réacteur (mtorr)	200	250	400
$(\text{F/C})_{\text{XPS}}$	0,32	0,31	0,29

**Tableau IV.6:** Influence de la pression sur la composition de surface du graphite exfolié traité par plasma  $\text{CF}_4$  ( $8 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $100 \text{ W}$ ,  $60 \text{ min}$ ).



**Figure IV.10:** Evolution, en fonction de la pression totale p (mtorr), du pourcentage atomique d'aluminium (% Al) détecté par XPS à la surface du graphite exfolié traité par plasma  $\text{CF}_4$  ( $8 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $100 \text{ W}$ ,  $60 \text{ min}$ ).

Comme le montre le schéma de la figure IV.11, une élévation de la pression conduit à une diminution de la densité électronique  $n_e$  et de la constante de vitesse de dissociation  $k_d$ . Un plasma froid étant électriquement neutre, la densité ionique diminue également. Par ailleurs,

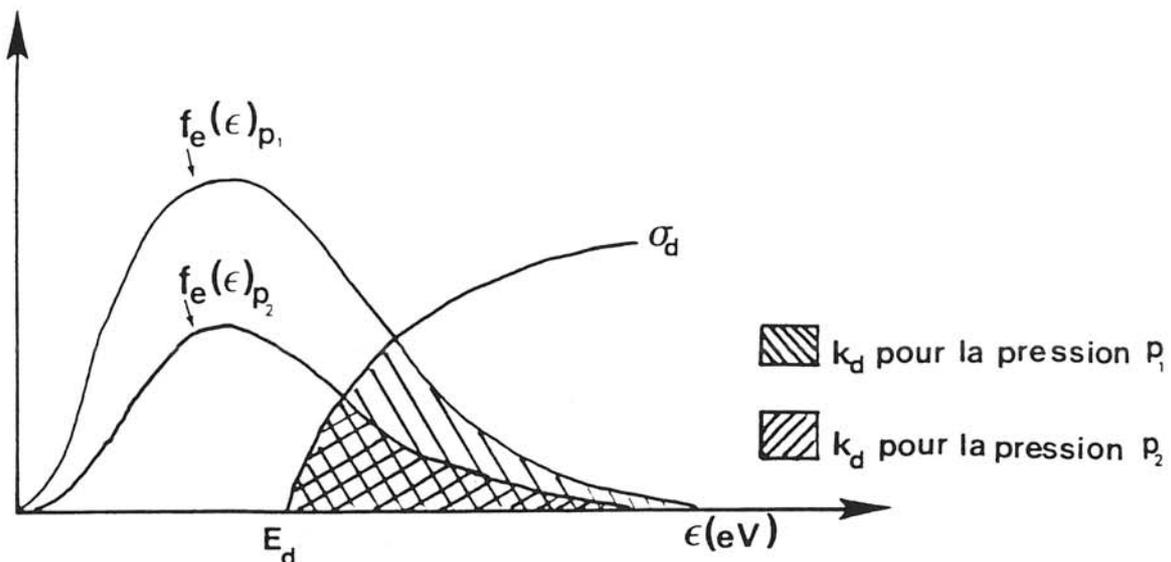
une augmentation de la pression réduit le libre parcours moyen des particules et favorise le régime collisionnel, les ions étant alors moins énergétiques. C'est pourquoi, pour des pressions totales suffisamment élevées, le phénomène de pulvérisation des électrodes s'annule.

De plus, la production de fluor atomique au sein du plasma est directement liée à la densité électronique  $ne$ , à la concentration de molécules  $CF_4$ ,  $N_0$ , et à  $k_d$  par la relation suivante [IV.22]:

$$P_F = ne \times N_0 \times k_d$$

$$= ne \times N_0 \times \int_{E_d}^{\infty} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \sigma_d(\varepsilon) f_e(\varepsilon) d\varepsilon$$

où  $m$  est la masse de l'électron,  $\sigma_d$  la section efficace de dissociation de  $CF_4$  par impact électronique,  $\varepsilon$  l'énergie des électrons et  $f_e(\varepsilon)$  la fonction de distribution en énergie des électrons. En conséquence, le taux de production de fluor atomique  $P_F$  diminue au cours d'une élévation de la pression (voir figure IV.11). Il en résulte une réduction du flux de fluor atomique interagissant avec la surface et donc une diminution de la teneur en fluor qui se traduit par un rapport  $(F/C)_{XPS}$  plus faible (voir tableau IV.6).



**Figure IV.11:** Illustration de l'influence de la pression totale ( $p_1 < p_2$ ) du plasma sur la constante de vitesse de dissociation  $k_d$ .

#### IV.4.2.3. Influence du débit de CF<sub>4</sub>

L'analyse XPS du graphite exfolié fluoré par plasma CF<sub>4</sub> sous des débits variés indique que le rapport (F/C) diminue lorsque le débit de CF<sub>4</sub> augmente (voir tableau IV.7). Parmi les paramètres expérimentaux modulables, la puissance P du générateur, le débit Q et la nature du précurseur gazeux sont des grandeurs interdépendantes. Yasuda et al. [IV.23] ont montré, par étude de la vitesse de dépôt d'un monomère en fonction de la puissance et du débit de gaz, qu'il était nécessaire d'introduire un paramètre permettant d'établir des comparaisons sur des dispositifs expérimentaux différents. Ces auteurs définissent donc le paramètre d'énergie moléculaire (PEM) qui correspond à la puissance appliquée par unité de masse du précurseur gazeux [IV.24 - IV.25]:

$$PEM = \frac{P}{QM}$$

où P est la puissance, Q le débit de CF<sub>4</sub> et M la masse molaire du précurseur gazeux (CF<sub>4</sub>).

Ce paramètre d'énergie moléculaire (PEM) permet d'évaluer l'énergie moyenne fournie à chaque espèce dans le plasma. C'est aussi un paramètre idéal pour rendre compte de la stabilité du plasma. Lorsque le PEM est trop faible, la décharge n'est pas amorcée, pour un PEM plus élevé, les espèces de la phase gazeuse vont être activées et la production de fluor atomique augmente avec ce paramètre [IV.26]. Enfin, quand le PEM est trop important, le plasma est tellement énergétique que la surface du substrat peut être décomposée par pulvérisation. Notons que les valeurs du PEM sont propres à chaque type de traitement par voie plasma. Yasuda et al. [IV.27] indiquent que la vitesse de dépôt d'un film polymérique est nulle pour un PEM inférieur à 10 MJ/kg.

En conséquence, un accroissement du débit de CF<sub>4</sub> réduit l'énergie moyenne fournie à chaque espèce. Il en résulte une diminution de la production de fluor atomique au sein du plasma et donc des interactions F\* - surface. Notons enfin que plus le paramètre PEM est faible (augmentation du débit pour une puissance constante), plus on se rapproche de l'extinction du plasma.

Débit de CF <sub>4</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	8	16	32
(F/C) <sub>XPS</sub>	0,32	0,12	0,11

**Tableau IV.7: Influence du débit de CF<sub>4</sub> injecté dans le réacteur sur la composition de surface du graphite exfolié traité par plasma CF<sub>4</sub> (200 mtorr, 100 W, 60 min).**

#### IV.4.2.4. Influence de la composition du mélange gazeux

Le modèle cinétique de décomposition d'un mélange gazeux  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  proposé par Plumb et Ryan [I.53], indique que l'ajout d'oxygène à  $\text{CF}_4$  accroît le taux de fluor atomique au sein du plasma par formation de molécules  $\text{COF}_2$ . D'après la mesure de spectroscopie d'émission optique de Park [IV.28] et de Bright [IV.29] cet accroissement atteint un maximum pour 25% d'oxygène. Au delà de ce pourcentage, les radicaux  $\text{O}^*$  deviennent majoritaires.

Nous avons donc étudié l'influence de l'ajout de 25% d'oxygène à  $\text{CF}_4$  sur la teneur en fluor à la surface du graphite exfolié traité. D'après l'étude de l'influence du débit de  $\text{CF}_4$  (voir paragraphe précédent), nous aurions dû travailler avec un débit de  $\text{CF}_4$  égal à  $8 \text{ cm}^3/\text{min}$  et de

$\text{O}_2$  égal à  $2 \text{ cm}^3/\text{min}$  (car  $\tau = \frac{Q_{\text{O}_2}}{Q_{\text{CF}_4}} = 25\%$ ). En raison du volume du réacteur et de la vitesse de

pompage, un débit d' $\text{O}_2$  si faible ne pouvait être régulé car la pression induite était à peine supérieure à celle correspondant au vide primaire dans l'enceinte soit quelques mtorr. De ce fait, nous avons été dans l'obligation de doubler les débits.

Les rapports  $(\text{F/C})_{\text{XPS}}$  indiquent que l'ajout d'oxygène permet d'augmenter la teneur en fluor à la surface du graphite exfolié traité (voir tableau IV.8). Cependant, comparativement au traitement réalisé sous  $8 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{CF}_4$  pur, l'ajout d' $\text{O}_2$  ne permet pas de compenser l'effet induit par l'augmentation du débit (voir paragraphe précédent).

Type de plasma et débit de $\text{CF}_4$ ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	$\text{CF}_4$ 8	$\text{CF}_4$ 16	$\text{CF}_4 + 25\% \text{O}_2$ 16
$(\text{F/C})_{\text{XPS}}$	0,32	0,12	0,17

**Tableau IV.8:** Composition de surface du graphite exfolié traité par plasma  $\text{CF}_4$  ou  $\text{CF}_4 + 25\% \text{O}_2$  (200 mtorr, 100 W, 60 min).

#### IV.4.2.5. Influence du temps de traitement

Avant d'étudier l'influence du temps de traitement, nous avons testé la reproductibilité des expériences. Les résultats XPS indiquent clairement que les traitements par plasma sont reproductibles. Toutefois, des traces d'aluminium (< 1% atomique) ayant été détectées sur quelques uns des échantillons, nous avons décidé de réduire la puissance à 80 W, afin de nous affranchir totalement du phénomène de pulvérisation.

On remarque que le rapport  $(F/C)_{XPS}$  augmente avec le temps de traitement (jusqu'à  $t = 120$  min) puis atteint une valeur limite d'environ 0,3 (voir tableau IV.9). Comme nous le verrons par la suite, cette saturation est liée à la réaction des radicaux  $F^*$  avec les atomes de carbone des défauts de surface; cette réaction est limitée par la densité de ces derniers.

Temps de traitement (min)	15	60	120	240	360
$(F/C)_{XPS}$	0,12	0,20	0,31	0,31	0,32

**Tableau IV.9:** Evolution du rapport  $(F/C)_{XPS}$  en fonction du temps de traitement (conditions expérimentales: plasma  $CF_4$ ,  $8 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 200 mtorr, 80 W).

#### IV.4.2.6. Conditions optimales

L'étude des différents paramètres expérimentaux modulables nous a permis d'optimiser la teneur en fluor à la surface du graphite exfolié tout en annulant le procédé de pulvérisation. Cette optimisation est obtenue dans les conditions suivantes:

- \* Plasma  $CF_4$  pur,
- \* Débit de  $CF_4$ ,  $Q_{CF_4} = 8 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,
- \* Pression totale,  $p = 200$  mtorr,
- \* Puissance,  $P = 80$  W,
- \* Temps de traitement,  $t = 120$  min.

Le paramètre d'énergie moléculaire ( $PEM = \frac{P}{QM}$ ) est donc égal à 150 MJ/kg. On

peut également introduire le paramètre  $\frac{P}{QMp}$  qui prend en compte la pression  $p$ , égale à  $5,7 \text{ MJ.kg}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ , valeur qui délimite la frontière entre dépôt réactif et pulvérisation.

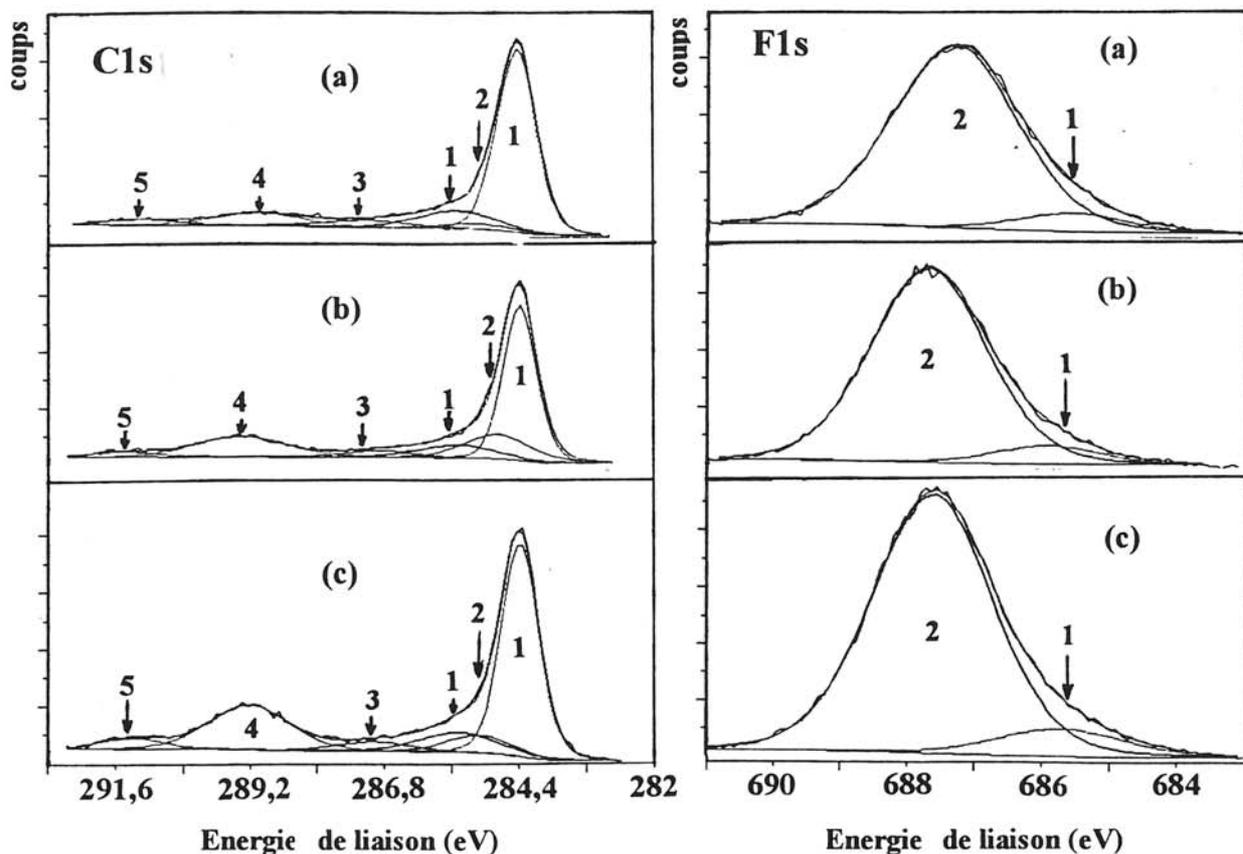
#### IV.4.3.Mécanisme de fluoration par voie plasma

##### IV.4.3.1. Etude de l'interaction entre le fluor atomique F<sup>•</sup> et la surface du graphite exfolié

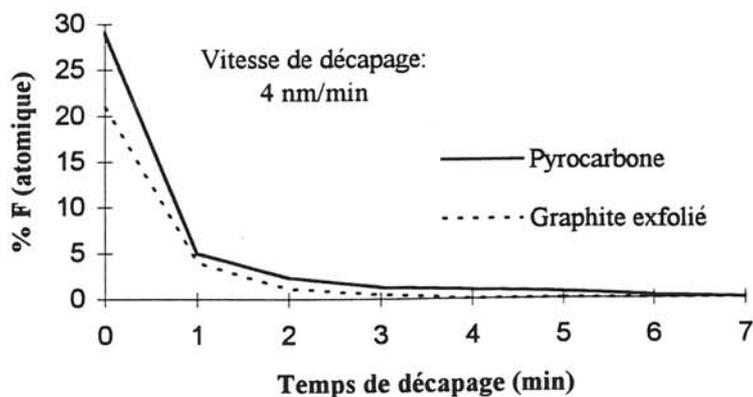
Les spectres XPS C1s et F1s du graphite exfolié traité par plasma CF<sub>4</sub> (8 cm<sup>3</sup>/min, 200 mtorr, 80 W) pendant 15, 60 et 120 minutes sont reportés à la figure IV.12. Les spectres C1s sont déconvolués en plusieurs composantes dont les attributions sont identiques à celles proposées pour le graphite exfolié traité par voie gazeuse (voir IV.3.2.2.).

La contribution des atomes de carbone sp<sup>2</sup> [composante graphitique C1s (1) à 284,1 eV] reste majoritaire quel que soit le temps de traitement. En conséquence, les interactions F<sup>•</sup>-surface ne perturbent pas la planéité des plans graphènes. Les modifications par traitement plasma de la surface du graphite exfolié se traduisent par l'apparition de nouvelles composantes aux énergies de liaison E<sub>b</sub> supérieures à 286,5 eV. La présence de la composante C1s (3) centrée à 286,7 eV indique sans ambiguïté la présence de liaisons C-F semi-covalentes formées par intercalation d'espèces fluorées entre les plans graphènes. L'intensité de la composante correspondante sur le spectre F1s (Figure IV.12) située à 685,8 eV augmente légèrement avec le temps de traitement. Cependant, leur contribution est très réduite. Les spectres C1s sont également constitués de composantes à des énergies plus élevées (> 288 eV) caractéristiques des liaisons C-F covalentes. Lorsque le temps de traitement augmente, on note essentiellement la présence de traces de groupements CF<sub>2</sub> [composante C1s (5) à 291,1 eV] et une augmentation significative de la contribution des groupements CF covalents [composante C1s (4) à 288,9 eV]. La correspondance de ces deux composantes sur le spectre F1s est située à 687,7 eV [composante F1s (2)]. Les travaux antérieurs réalisés au laboratoire indiquent que les traitements par plasmas CF<sub>4</sub> de céramiques YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> [IV.21] et d'inserts d'aluminium [IV.30] ne conduisent pas à la présence de groupements CF, CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub> à la surface de ces matériaux traités. Par conséquent, les interactions radicaux-surface ne correspondent pas au dépôt des radicaux CF<sup>•</sup>, CF<sub>2</sub><sup>•</sup> et CF<sub>3</sub><sup>•</sup> existants au sein du plasma mais à une réaction des radicaux F<sup>•</sup> avec la surface. En outre, comme l'indique la contribution de la composante graphitique C1s (1), les plans graphènes ne sont pas altérés par cette réaction. Les liaisons C-F covalentes détectées à la surface du graphite exfolié après traitement sont donc formées par interaction du fluor atomique avec les atomes de carbone des défauts de surface.

Lorsque la totalité de ces atomes de carbone est fluorée, la surface est saturée ce qui explique la valeur limite du rapport  $(F/C)_{XPS}$  (et de la teneur en fluor) observée pour des temps de traitements supérieurs à 120 minutes (voir IV.4.2.5.).



**Figure IV.12:** Spectres XPS C1s et F1s du graphite exfolié traité par plasma  $CF_4$  ( $8 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 200 mtorr, 80 W) pendant <sup>a)</sup> 15, <sup>b)</sup> 60 et <sup>c)</sup> 120 minutes.



**Figure IV.13:** Comparaison des profils de concentration de fluor à partir de la surface du graphite exfolié et du pyrocarbone traités par voie plasma  $CF_4$  ( $8 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 200 mtorr, 80 W) respectivement pendant 120 et 240 minutes.

L'analyse par spectroscopie d'électrons Auger (AES) couplée à un décapage par faisceau d'ions  $Ar^+$ , nous a permis d'étudier le profil de concentration de fluor au sein du graphite exfolié traité (Figure IV.13). Ce profil indique clairement que le fluor n'est présent qu'à l'extrême surface du graphite exfolié sur une épaisseur estimée à environ 16 nm. En conséquence, les interactions  $F^*$ -surface sont limitées aux zones réactives localisées en surface. Le fluor ne diffuse donc pas à l'intérieur du matériau carboné.

#### IV.4.3.2. Comparaison entre graphite exfolié et pyrocarbone traités par voie plasma

Le pyrocarbone a également été traité par plasma  $CF_4$  dans les conditions optimales ( $8\text{ cm}^3/\text{min}$ , 200 mtorr, 80 W). Les rapports  $(F/C)_{XPS}$  du pyrocarbone et du graphite exfolié traités sont reportés à la figure IV.14. L'évolution de ce rapport  $(F/C)_{XPS}$  en fonction du temps de traitement nous permet de comparer les effets induits par ce type de traitement selon la nature du matériau carboné de départ. Pour des temps de traitement inférieur à 120 minutes, les rapports  $(F/C)_{XPS}$  des deux matériaux traités sont égaux bien que les densités de défauts soient différentes. On avait précédemment noté qu'une valeur limite était obtenue à partir de 120 min pour le graphite exfolié alors que le rapport  $(F/C)$  relatif au pyrocarbone augmente jusqu'à 240 minutes.

La cinétique de fluoration est donc régie dans un premier temps par le flux de fluor atomique arrivant à la surface du matériau carboné. En admettant un régime purement diffusionnel, ce flux atomique  $\phi_F$  peut être défini comme suit [IV.18]:

$$\phi_F = \frac{N_F}{4} \times \bar{v} \quad \text{où } N_F \text{ est la concentration de fluor atomique et } \bar{v} \text{ est la vitesse}$$

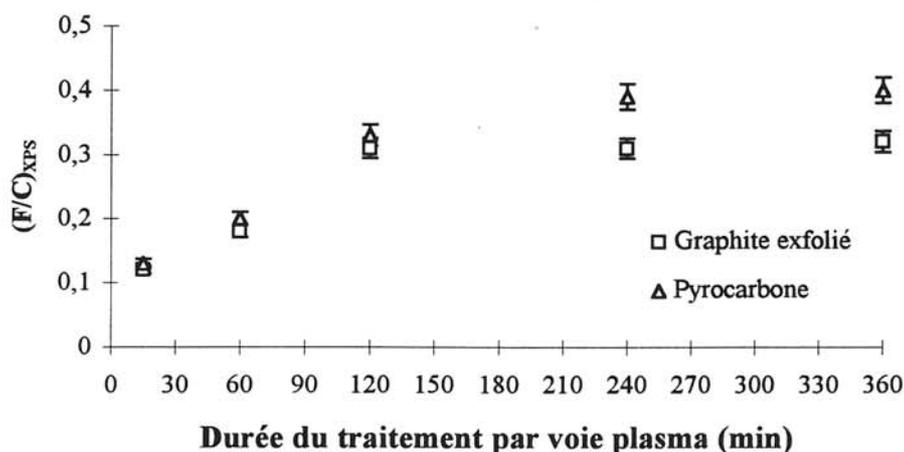
moyenne d'agitation thermique.

Lorsque la réaction se poursuit, tous les atomes de carbone des défauts interagissent avec les radicaux  $F^*$  jusqu'à la saturation de la surface. Le rapport  $(F/C)_{XPS}$  atteint ainsi une valeur limite qui dépend de la densité de défauts de surface. Le pyrocarbone étant caractérisé par une densité de défauts supérieure à celle du graphite exfolié (voir IV.2.), son rapport  $(F/C)_{XPS}$  de saturation est donc atteint pour un temps de traitement plus élevé (voir figure IV.14). Par analogie avec le temps de formation d'une monocouche atomique [IV.18],

on peut proposer pour définir le temps de traitement  $t_s$  pour lequel la saturation est atteinte,

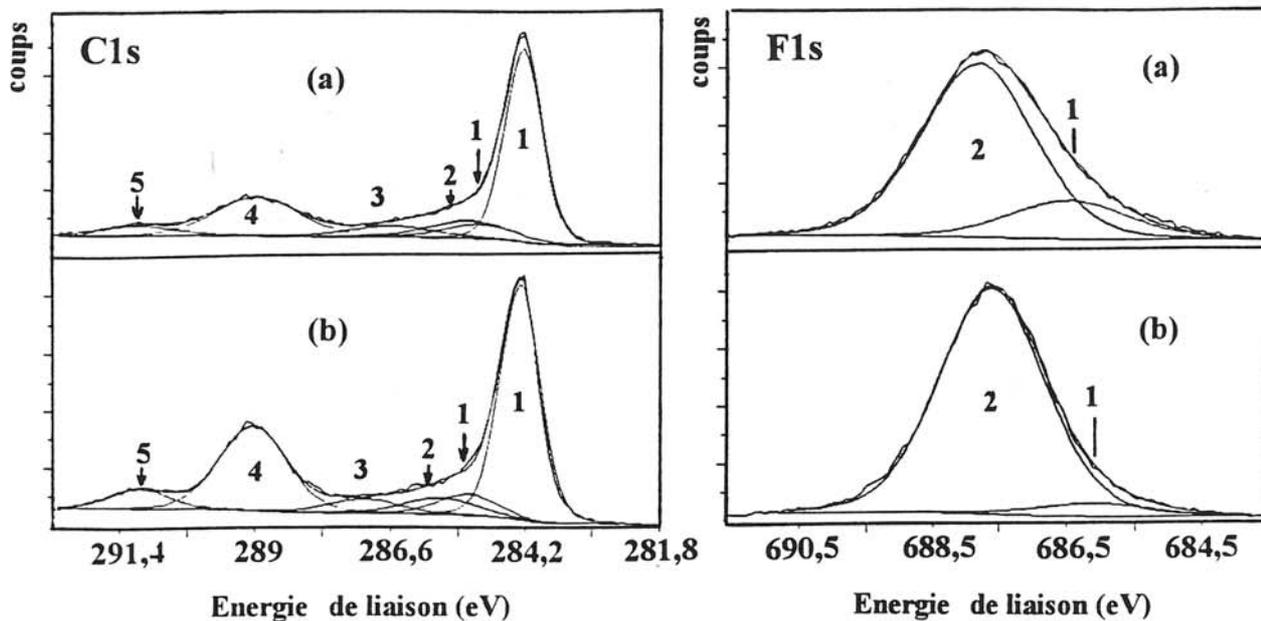
l'expression suivante: 
$$t_s = \frac{N_d}{\phi_F \times S}$$

où  $N_d$  est le nombre d'atomes de carbone des défauts de surface qui réagissent avec le fluor atomique,  $\phi_F$  est le flux de fluor atomique arrivant à la surface du substrat et  $S$  est le coefficient de "fixation" des radicaux  $F^\bullet$  sur les atomes de carbone (formation des liaisons C-F). Le temps de saturation étant proportionnel à la densité de défauts et en admettant un coefficient de fixation similaire pour le graphite exfolié (GE) et le pyrocarbone (pyro), on peut estimer approximativement que le rapport du nombre d'atomes de carbone susceptibles de réagir avec les espèces fluorés est supérieur dans le cas du pyrocarbone que dans celui du graphite exfolié:  $t_{s(\text{pyro})}/t_{s(\text{GE})} \approx 2$ .



**Figure IV.14:** Evolution du rapport  $(F/C)_{XPS}$  du graphite exfolié et du pyrocarbone traités par plasma  $CF_4$  ( $8 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 200 mtorr, 80 W) en fonction du temps de traitement.

Les spectres XPS C1s et F1s obtenus après traitement par voie plasma  $CF_4$  ( $8 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 200 mtorr, 80 W, 240 min) sont reportés à la figure IV.15 et les énergies de liaison ainsi que les pourcentages relatifs sont rassemblés au tableau IV.10. Les spectres XPS présentent la même allure. Toutefois en raison du degré de graphitisation plus faible du pyrocarbone, on note d'une part la contribution plus réduite des liaisons C-F semi-covalentes car l'intercalation n'est pas favorisée et d'autre part, la contribution des liaisons C-F covalentes plus marquée qu'à la surface du graphite exfolié. Par ailleurs, le profil Auger du pyrocarbone traité est similaire à celui du graphite exfolié (voir figure IV.14) avec toutefois, une épaisseur plus faible estimée à



**Figure IV.15:** Spectres XPS C1s et F1s <sup>a)</sup> du graphite exfolié et <sup>b)</sup> du pyrocarbone traités par voie plasma CF<sub>4</sub> (8 cm<sup>3</sup>/min, 200 mtorr, 80 W) pendant 240 min.

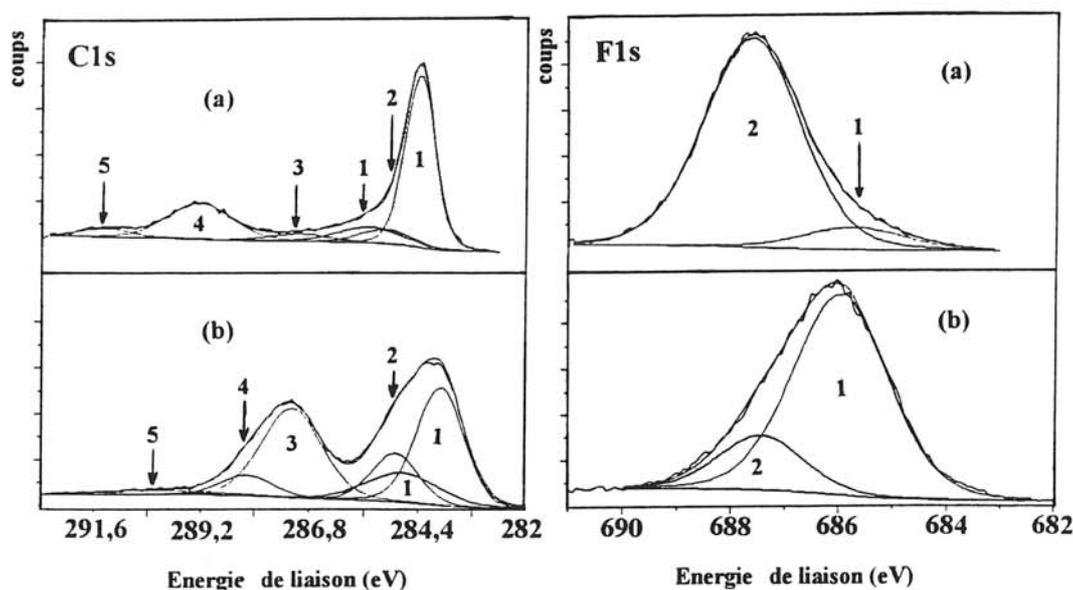
	Graphite exfolié	Pyrocarbone	Numérotation et attribution	
C1s	284,4 (45%)	284,4 (39%)	1	C graphitique
	285,2 (5%)	285,3 (5%)	2	C-C, C-H, C-O et C-CF
	286,7 (5%)	287,1 (4%)	3	C-F semi-covalente
	289,1 (17%)	289,1 (20%)	4	C-F covalente
	291,3 (4%)	291,1 (4%)	5	CF <sub>2</sub>
F1s	686,4 (4%)	686,2 (2%)	1	F-C semi-covalente
	687,8 (19%)	687,7 (26%)	2	F-C covalente
O (%)	< 0,8	< 0,5		
F/C	0,31	0,39		

**Tableau IV.10:** Energies de liaison C1s et F1s (eV), pourcentage relatif C, F et O et rapport F/C du graphite exfolié et du pyrocarbone traités par voie plasma CF<sub>4</sub> (8 cm<sup>3</sup>/min, 200 mtorr, 80 W, 240 min).

18 nm. Comme pour le graphite exfolié, le fluor ne diffuse pas à l'intérieur du pyrocarbone. Le mécanisme de fluoration est donc identique pour les deux matériaux carbonés étudiés. Le fluor atomique  $F^\bullet$  réagit en surface avec les atomes de carbone des défauts. La réaction initialement régie par le flux de fluor atomique arrivant à la surface est limitée par la densité de défauts. La spectroscopie Auger a mis en évidence l'absence de diffusion du fluor vers le coeur de l'échantillon. Les interactions  $F^\bullet$ -surface sont donc contrôlées et limitées par les réactions de surface.

#### IV.5. Comparaison entre traitements de fluoration par voie plasma et par voie gazeuse

Les spectres XPS C1s et F1s du graphite exfolié traité par voie plasma et par voie gazeuse sont comparés à la figure IV.16 et les énergies de liaison correspondantes sont collationnées au tableau IV.11. Ces résultats mettent clairement en évidence des compositions de surface différentes selon la nature du traitement. La contribution des liaisons C-F semi-covalentes est réduite à la surface du graphite exfolié traité par voie plasma alors qu'elle est majoritaire dans le cas du graphite exfolié traité par voie gazeuse. Dans les composés d'intercalation (graphite exfolié fluoré par voie gazeuse), la contribution des liaisons C-F semi-covalentes qui dépend des conditions de fluoration augmente avec la pression de HF (0,1 à 0,2 bar) et la pression de fluor (1 à 10 bar).



**Figure IV.16:** Spectres XPS C1s et F1s du graphite exfolié fluoré <sup>a)</sup> par voie plasma  $CF_4$  ( $8\text{ cm}^3/\text{min}$ , 200 mtorr, 80 W, 120 min) et <sup>b)</sup> par voie gazeuse (10 bar  $F_2$  + 0,2 bar HF).

Comme l'indique la diminution rapide de la concentration du fluor sur le profil Auger (Figure IV.13), les traitements par voie plasma ne concernent qu'une couche mince de la surface du matériau d'épaisseur inférieure à 30 nm. La nature des liaisons C-F formées par interactions F<sup>\*</sup>-surface sont essentiellement covalentes et l'intercalation d'espèces fluorées n'a pratiquement pas lieu.

	Fluoration par voie plasma CF <sub>4</sub>	Fluoration par voie gazeuse C <sub>3</sub> F ST1	Numérotation et attribution	
C1s	284,1 (42%)	284 (36%)	1	C graphitique
	284,8 (5%)	285 (10%)	2	C-C, C-H, C-O et C-CF
	286,7 (3%)	287,2 (23%)	3	C-F semi-covalente
	288,9 (17%)	288,2 (4%)	4	C-F covalente
	291,1 (3%)	-	5	CF <sub>2</sub>
F1s	685,2 (2%)	686,0 (21%)	1	F-C semi-covalente
	687,7 (21%)	687,5 (5%)	2	F-C et F <sub>2</sub> -C covalente
O (%)	0,7	1		
F/C	0,31	0,36		

**Tableau IV.11:** Energies de liaison C1s et F1s (eV), pourcentage relatif C, F et O et rapport F/C du graphite exfolié traité par voie plasma CF<sub>4</sub> (8 cm<sup>3</sup>/min, 200 mtorr, 80 W, 120 min) et par voie gazeuse (10 bar F<sub>2</sub> + 0,2 HF à température ambiante).

Contrairement aux traitements par voie plasma, la fluoration gazeuse permet d'intercaler le fluor entre les plans graphènes jusqu'au coeur du matériau. Le fluor intercalé interagit de façon semi-covalente avec les atomes de carbone sp<sup>2</sup> et les liaisons C-F covalentes ne sont présentes qu'à l'état de traces. Le traitement par voie gazeuse est comparé à celui par voie plasma au tableau IV.12.

Type de traitement de fluoration	Voie plasma	Voie gazeuse
Espèces fluorées actives	F <sup>*</sup>	F <sub>2</sub>
Interactions avec le matériau carboné	Réaction de surface: réaction F <sup>*</sup> avec les atomes de carbone des défauts	Réaction de coeur: intercalation du fluor entre les feuillets facilitée par HF
Épaisseur de la couche fluorée	< 30 nm	L'épaisseur de l'échantillon
Nature des liaisons C-F majoritaires	covalente (groupements CF)	semi-covalente
Propriétés modifiées	Uniquement les propriétés de surface comme par exemple: mouillage, adhérence La couche fluorée formée est susceptible de passiver la surface	Modification des propriétés de coeur comme par exemple la conductivité électrique qui varie en fonction de la teneur en fluor intercalé

**Tableau IV.12:** Comparaison des traitements de fluoration par voie plasma et par voie gazeuse.

## IV.6. Conclusions

L'étude de la fluoration par  $F_2$  gazeux du pyrocarbone et du graphite exfolié a montré que ce type de traitement permet d'obtenir des composés d'intercalation  $C_xF$ . La caractérisation de ces composés par diffraction des rayons X et par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a permis de montrer que les réactivités sous fluor gazeux varient en fonction de l'organisation structurale du matériau carboné d'origine. En effet, la fluoration gazeuse du pyrocarbone ne conduit qu'à des composés  $C_xF$  de stades supérieurs à 2 alors que pour le graphite exfolié des composés de stade 1 sont obtenus.

La caractérisation par XPS a mis en évidence la formation de deux grands types de liaisons C-F. D'une part, les liaisons C-F semi-covalentes entre le fluor intercalé et les atomes de carbone  $sp^2$  des plans graphènes et d'autre part les liaisons C-F covalentes formées par réaction du fluor avec les atomes de carbone des défauts de surface localisés en périphérie des domaines de type graphène. En raison de son degré de graphitisation plus réduit que celui du graphite exfolié, le pyrocarbone est caractérisé par une densité de défauts plus importante. En conséquence, la contribution des liaisons C-F covalentes est beaucoup plus marquée en surface du pyrocarbone fluoré que pour les composés  $C_xF$  obtenus par fluoration du graphite exfolié. De plus, ces liaisons C-F covalentes stables rendent l'espace interfeuilletts difficilement accessible, inhibant ainsi le processus d'intercalation.

L'étude de la stabilité thermique par analyse thermogravimétrique a montré que la décomposition du composé  $C_{3,5}F$  (graphite exfolié) de stade 1 majoritaire se déroule en trois étapes. La première entre 50 et 250°C est associée au départ de HF qui induit une diminution de la distance interfeuilletts d'une partie des domaines de stade 1, se traduisant par une diminution de la périodicité  $I_c$ . Le diffractogramme X et les spectres XPS du composé obtenu à la fin de cette étape indiquent que le composé  $C_{3,5}F$  est stable à pression atmosphérique sous courant d'azote jusqu'à 250°C, stabilité thermique inférieure à celle des fibres de carbone  $C_4F$  (300°C). Au-delà de 250°C, le fluor se désintercale totalement. Le composé alors obtenu est caractéristique d'un carbone graphitique turbostratique caractérisé par un ordre structural inférieur à celui du graphite exfolié d'origine. Le processus intercalation-désintercalation conduit donc à la formation de défauts, processus similaire à l'exfoliation. Toutefois, le caractère graphitique du matériau permet d'envisager un cyclage des processus intercalation-désintercalation. Au-delà de 450°C, la décomposition thermique se poursuit par une dégradation du squelette graphitique. Le comportement des composés d'intercalation  $C_xF$  est

donc différent de celui des fluorures de graphite  $(CF)_n$  et  $(C_2F)_n$  qui se décomposent par formation d'espèces volatiles  $C_2F_4$  et  $CF_4$ .

De manière à approfondir l'étude de la stabilité thermique de ces composés, il serait intéressant de poursuivre cette étude par une analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée couplée à la spectrométrie de masse. Ainsi, les mécanismes de décomposition pourraient être comparés à ceux proposés pour les fibres de carbone intercalées.

L'étude du traitement par plasma  $CF_4$  a montré que ce type de procédé permet de former une couche fluorée par interaction des radicaux fluorés avec la surface. Cette technologie est susceptible de mettre en jeu selon les paramètres expérimentaux modulables du plasma deux types de procédés: pulvérisation et/ou dépôt réactif. Les paramètres ont été choisis de manière à annuler le phénomène de pulvérisation des électrodes. Ces paramètres influent également sur la teneur en fluor fixé à la surface du matériau carboné. Afin d'obtenir une concentration en fluor optimale, il est préférable de réaliser les traitements sous plasma de  $CF_4$  pur, à puissance réduite  $P < 100W$ , à débit faible et pression élevée et ce pendant des durées comprises entre 120 et 240 minutes.

La caractérisation par XPS des carbones traités par voie plasma nous a permis d'étudier les interactions entre le fluor atomique et la surface du matériau carboné. Les spectres XPS ont permis de montrer que le fluor atomique réagit essentiellement avec les atomes de carbone des défauts de surface pour former des liaisons C-F covalentes. Toutefois, quelques espèces fluorées s'intercalent entre les plans graphènes et forment des liaisons C-F semi-covalentes. La contribution des liaisons C-F covalentes augmente avec le temps de traitements puis atteint une valeur limite. Pour des temps de traitement courts ( $< 120$  min.), les teneurs en fluor fixé à la surface du pyrocarbone et du graphite exfolié sont égales. Par conséquent, le début de la réaction de fluoration est indépendante de la densité de défauts en surface et est régie par le flux de fluor atomique arrivant à la surface. Par contre, la réaction est limitée par la densité de défauts étant donné que la saturation est atteinte pour des temps de traitement différents

De plus, pour les deux types de carbone, la caractérisation par spectroscopie d'électrons Auger des matériaux carbonés par voie plasma indique sans ambiguïté que le fluor ne diffuse pas vers le coeur de l'échantillon. A la différence du traitement de fluoration par voie gazeuse, le procédé de fluoration assisté par plasma n'affecte que la surface du matériau carboné où une couche fluorée d'épaisseur inférieure à 30 nm est formée en surface. Celle-ci est susceptible de passiver la surface et de modifier certaines propriétés de surface telles que le mouillage et l'adhérence.

## IV.7. Références

- [IV.1] V. Bayot, Thèse de doctorat, Université Catholique de Louvain, Belgique (1991).
- [IV.2] L. Fillipozi, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (1994).
- [IV.3] V. Bayot, L. Piraux, J. P. Michenaud, M. Lelaurain, A. Moore et J. P. Issi, *Phys. Rev. B* 41 (17) (1990) 11770.
- [IV.4] N. Watanabe, H. Touhara, T. Nakajima, N. Bartlett, T. Mallouk et H. Selig, in *Inorganic Solid fluorides* (Ed. P. Hagemuller), Vol. 8, Academic Press, New York (1985)
- [IV.5] P. Kamarchik et J. L. Margrave, *Journal of Thermal Analysis*, 11 (1977) 259.
- [IV.6] N. Watanabe, S. Koyama et H. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 2731.
- [IV.7] N. Watanabe et S. Koyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 53 (1980) 3093.
- [IV.8] H. Yasuda, *Plasma Polymerisation*, Academic Press Ed. (1985)
- [IV.9] M. M. Millard, *Techniques and Applications of plasma Chemistry*, New York (1974).
- [IV.10] E. Kay, J. W. Coburn et A. Dilks, *Plasma Chemistry IV in Topics in Current Chemistry*, Ed. by S. Veprek et M. Venugopalan, Springer, Berlin (1980).
- [IV.11] P. W. Kramer, Y. S. Yek et H. Yasuda, *J. Mem. Sci.* 46 (1989) 1.
- [IV.12] P. K. Tien, G. Smolinsky et G. Martin, *J. Appl. Opt.* 11 (1972) 637.
- [IV.13] T. Wydeven, R. Kudadhi, *Appl. Opt.* 15 (1976) 132.
- [IV.14] H. Brei, H. Carchano et D. Sanchez, *Thin Solid Films*, 13 (1972) 207.
- [IV.15] A. F. Stancell et A. T. Spencer, *J. App. Polym. Sci.* 16 (1972) 1505.
- [IV.16] A. A. Bright, S. Kaushik et G. S. Oehrlein, *J. Appl. Phys.*, 62 (6) (1987) 2518.
- [IV.17] J. A. Bondur, *J. Vac. Sci. Technol.*, 13 (1976) 1023.
- [IV.18] G. Turban, Journées de formation "CIP 91" Colloque International sur les Procédés Plasmas (1991) 134.

- [IV.19] P. Benoist et G. Legay, *Eur. Polym. J.*, 30 (1994) 1283.
- [IV.20] M. Anand, R. E. Cohen et R. F. Baddour, *Polymer*, 22 (1981) 361.
- [IV.21] C. Magro, A. Tressaud, L. Lozano, N. Hudakova, C. Cardinaud et G. Turban, *J. Mater. Science*, 29 (1994) 4225.
- [IV.22] A. T. Bell, *J. Macromol. Sci. Chem. A10* (3) (1976) 369.
- [IV.23] H. Yasuda, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, 16 (1981) 199.
- [IV.24] H. Yasuda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 14 (1976) 195.
- [IV.25] H. Yasuda et T. Hirotsu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 16 (1978) 743.
- [IV.26] X. Wei, C. Xiaodong et W. Jianqs, *J. Polym. Sci, Polym. Chem.*, 33 (1995) 807.
- [IV.27] H. Yasuda, *J. of Appl. Polym. Sci., Applied Polym. Symp.* 38 (1984) 35.
- [IV.28] S. J. Park, C. P. Sun, J. T. Yeh et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 68 (1986) 65.
- [IV.29] A. A. Bright, S. Kaushik et G. S. Oehrlein, *J. Appl. Phys.*, 62 (6) (1987) 2518.
- [IV.30] A. Tressaud, F. Moguet, F. Girot, J. C. Da Rugna et C. Briant, Proposition de brevet N° 95 01786 (1995) et rapport ANVAR (1995).

## CHAPITRE V

### SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE NOIRS DE CARBONE FLUORES

<b>V.1. Introduction .....</b>	<b>171</b>
<b>V.2. Caractérisation des noirs de carbone étudiés .....</b>	<b>172</b>
V.2.1. Caractéristiques physico-chimiques.....	172
V.2.2. Structure primaire et arrangement microstructural .....	175
V.2.3. Récapitulatif des caractéristiques .....	177
<b>V.3. Noirs de carbone fluorés obtenus par traitement sous F<sub>2</sub> gazeux.....</b>	<b>180</b>
V.3.1. Cas des noirs de carbone N115 .....	180
V.3.1.1. Influence des paramètres de fluoration gazeuse et du processus d'activation.....	180
V.3.1.2. Identification par analyse XPS des différents types de liaisons C-F .....	184
V.3.1.3. Mécanisme de fluoration des noirs de carbone N115.....	202
V.3.2. Fluoration d'autres types de noirs de carbone.....	204
V.3.2.1. Influence de la morphologie et de la microstructure des noirs de carbone .....	204
V.3.2.2. Influence du processus d'activation.....	212
<b>V.4. Noirs de carbone fluorés obtenus par voie plasma radiofréquence.....</b>	<b>215</b>
V.4.1. Conditions de traitement .....	215

V.4.2. Réactivité des noirs de carbone vis-à-vis des radicaux F <sup>•</sup> : Influence de leur surface spécifique.....	215
V.4.3. Influence de la composition du précurseur gazeux sur l'interaction radicaux F <sup>•</sup> - surface du noir de carbone N115 activé.....	216
V.4.4. Influence de l'organisation structurale des noirs de carbone sur l'interaction radicaux F <sup>•</sup> - surface.....	221
V.4.5. Conclusions .....	224
<b>V.5. Comparaisons entre les traitements de fluoration par voie gazeuse et par voie plasma.....</b>	<b>225</b>
V.5.1. Mécanisme de fluoration.....	225
V.5.2. Comparaison des réactivités.....	225
<b>V.6. Conclusions .....</b>	<b>227</b>
<b>V.7. Références.....</b>	<b>229</b>

## V.1. Introduction

Nous avons montré dans les deux chapitres précédents que la fluoration de matériaux carbonés graphités conduisait, selon la nature du traitement choisi, à un processus d'intercalation du fluor entre les plans graphènes (réaction de coeur par fluoration gazeuse) ou à une modification de surface par formation d'une couche fluorée peu épaisse (voie plasma). Les composés fluorés obtenus sont notamment différenciés par des interactions carbone-fluor de nature différente. Dans les composés d'intercalation, les liaisons C-F sont intermédiaires entre les liaisons covalentes (comme dans les fluorographites et les fluoropolymères) et les liaisons ioniques (type LiF). Elles sont donc appelées par simplification semi-covalentes. Par opposition, les interactions radicaux F<sup>•</sup> - surface induites par plasma forment des liaisons C-F covalentes en raison de la limitation de la réaction à la surface du matériau qui contient un nombre de défauts important.

Par ailleurs, lorsque le degré d'organisation structural du matériau carboné diminue, le processus d'intercalation du fluor diminue et la réaction de surface conduisant à des groupements CF covalents augmente. En effet, la densité de défauts plus élevée implique un taux de fluoration par voie plasma plus important. Par ailleurs, la formation de liaisons C-F covalentes aux défauts de surface rend l'espace interfeuillet difficilement accessible et de ce fait, inhibe la cinétique d'intercalation.

A titre comparatif, il nous a donc semblé intéressant de déterminer les processus de fluoration des noirs de carbone qui sont caractérisés par l'absence d'ordre structural à longue distance et par une densité de défauts très élevée. Les traitements de fluoration ont été réalisés sur cinq types de noirs qui possèdent des caractéristiques structurales et morphologiques variées. L'influence de la texture et de l'organisation structurale des noirs de carbone sur leur réactivité vis-à-vis des espèces fluorées réactives (fluor gazeux ou radicaux F<sup>•</sup>) a été suivie essentiellement par XPS.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation par XPS de composés CF<sub>x</sub> (0,06 ≤ x ≤ 0,38) obtenus par fluoration gazeuse. L'évolution des spectres XPS des niveaux 1s du carbone et du fluor de noirs de carbone fluorés de compositions CF<sub>x</sub> différentes nous permettra de proposer un mécanisme de fluoration gazeuse.

La suite du chapitre sera axée sur l'étude XPS des composés fluorés obtenus par traitements par voie plasma. La composition du précurseur gazeux a été choisie de manière à étudier l'influence d'additif (O<sub>2</sub> ou Ar) à CF<sub>4</sub> sur les interactions F<sup>•</sup> - surface.

Enfin, les mécanismes de fluoration et les réactivités des noirs de carbone induits par les deux méthodes seront comparés en terme de limitation du processus de fluoration.

## V.2. Caractérisation des noirs de carbone étudiés

Les procédés de fabrication ainsi que la morphologie et la structure des noirs de carbone sont présentés au paragraphe I.2.4. Notre étude s'est focalisée sur cinq types de noirs de carbone commerciaux fournis par la société DEGUSSA. Il est important de définir de façon précise leurs caractéristiques morphologiques et structurales puisque ce sont ces paramètres qui régissent leur réactivité vis-à-vis du fluor. Pour cela, nous avons essentiellement complété les informations délivrées par DEGUSSA en utilisant ci-après les résultats obtenus à Mulhouse par microscopie à effet tunnel.

### V.2.1. Caractéristiques physico-chimiques

Notre étude a été réalisée sur cinq noirs de carbone: Trois noirs au four synthétisés à 1400°C (Corax N115, N326 et N772), un noir thermique (MT N990) synthétisé à 1100°C et un noir de carbone Printex XE-2 obtenu à plus haute température (2000°C). Les caractéristiques générales des noirs de carbone sont définies au paragraphe I.2.4.

Les caractéristiques physiques, résumées dans le tableau V.1, reflètent le degré d'organisation structurale. Le noir XE-2 constitué de petites particules possède une surface spécifique élevée de 1000 m<sup>2</sup>/g ainsi qu'un degré d'agrégation important puisque l'indice DBP (voir I.2.4.1.) vaut 370 ml pour 100 g. A l'inverse, le noir de carbone MT N990 est constitué de particules beaucoup plus grosses. Sa surface spécifique de 8 m<sup>2</sup>/g est très inférieure à celles des autres noirs. De plus, le nombre de particules par agrégats est très réduit puisque l'indice DBP est de 43 ml / 100 g. Quant aux noirs de carbone au four, leurs caractéristiques sont intermédiaires entre celles des XE-2 et des MT N990.

Les distances interfeuillet  $d_{(002)}$  augmentent lorsque l'on passe des noirs de carbone XE-2 à MT, ce qui est tout à fait logique compte tenu des températures de synthèse qui varient respectivement de 2000 à 1100°C en passant par 1400°C pour les noirs au four. Les longueurs de cohérence  $L_c$  augmentent également avec la taille des particules tendance déjà observée par Hess et al. [V.1] et corrélée d'une part aux rayons de courbure qui est d'autant plus important

que la particule est de grande taille et d'autre part aux temps de séjour dans le réacteur plus importants qui permettent d'accroître la dimension des particules.

Type de noirs de carbone		Diamètre moyen des particules (nm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Indice DBP (ml/100g)	d <sub>(002)</sub> (nm)	L <sub>c</sub> (nm)
Noirs "extra-conducteurs"	Printex XE-2	30	1000	370	0,348	1,25
Noirs au four	Corax N115	25	145	114	0,367	1,25
	Corax N326	41	83	72	0,365	1,37
	Corax N772	-	29	65	0,358	1,53
Noirs thermiques	MT N990	320	8	43	0,358	1,60

**Tableau V.1:** Caractéristiques physiques des noirs de carbone étudiés. Les distances d<sub>(002)</sub> et L<sub>c (002)</sub> ont été estimées à l'aide de la relation de Scherrer décrite au paragraphe III.2.1. Les autres informations ont été fournies par la société DEGUSSA.

Les compositions chimiques des noirs de carbone, données dans le tableau V.2, sont relativement similaires. Les noirs sont essentiellement constitués d'atome de carbone (> 96% massique) avec toutefois d'autres éléments en quantité très faible. Seul le taux d'oxygène augmente avec la surface spécifique. Notons que la précision sur les pourcentages massiques est de ± 0,2 à 0,3% absolu. Il paraît donc difficile de comparer l'évolution des teneurs en hydrogène et azote.

Type de noir	C	O	H	N	S
XE-2	97,2	0,76	0,2	0,1	0,18
N115	97,2	0,85	0,2	0,1	0,75
N326	96,6	0,74	0,2	0,1	0,51
N772	98,7	0,27	0,2	0,1	0,53
MT N990	98,4	0,1	0,6	0,1	0,37

**Tableau V.2:** Compositions chimiques en pourcentage massique des noirs de carbone.

La méthode ASA (Active Surface Area) [V.2] consiste à traiter les noirs de carbone, (préalablement chauffés à 900°C sous un vide de  $10^{-4}$  Pa pour éliminer les polluants et l'oxygène), sous une pression faible d'oxygène (67 Pa) à 300°C pendant une dizaine d'heures. L'échantillon est ensuite porté à 900°C. Les espèces gazeuses formées (essentiellement CO<sub>2</sub>, CO et H<sub>2</sub>O) sont analysés par spectrométrie de masse. Par déduction du nombre de moles d'oxygène et de l'aire occupée, on peut calculer la surface la plus réactive chimiquement. En réalité, cette surface correspond aux bordures des plans graphitiques et est appelée surface prismatique. Les résultats sont reportés dans le tableau V.3. Comparativement à la surface spécifique déterminée par physisorption d'azote (méthode BET), la surface ASA reflète mieux la fraction de surface susceptible de réagir avec le fluor puisqu'il s'agit d'une chimisorption.

La surface active (ASA) ramenée à la surface spécifique (S) est également reportée dans le tableau V.3. Nous remarquons que le pourcentage ASA/S des noirs de carbone XE-2 est plus faible que pour les autres échantillons. Cette caractéristique est liée au degré de graphitisation qui est beaucoup plus élevé que celui des autres noirs en raison de la température de synthèse de 2000°C. Par conséquent, les surfaces prismatiques ainsi que la teneur en défauts sont considérablement réduites. Puisque la fraction de surface réactive (ASA/S) des noirs MT N990 est supérieure à celle du XE-2, leur densité de sites réactifs en surface est plus élevée. Ainsi, malgré leur surface spécifique faible, les noirs thermiques sont susceptibles de posséder une réactivité vis-à-vis du fluor plus importante que d'autres noirs de carbone.

Type de noir	Surface spécifique S (m <sup>2</sup> /g)	ASA (m <sup>2</sup> /g)	ASA/S (%)
XE-2	1000	24	2,4
N 115	145	8,8	6,1
N326	83	3,3	3,7
N 772	29	1,1	3,7
MT N990	8	0,35	4,4

**Tableau V.3:** Surface active des noirs de carbone déterminée par la méthode ASA.

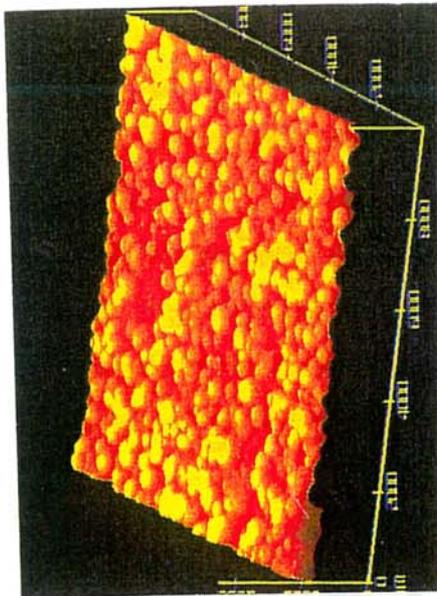
## V.2.2. Structure primaire et arrangement microstructural

Afin d'illustrer la structure primaire et l'arrangement microstructural des noirs de carbone étudiés, une caractérisation par microscopie à effet tunnel (STM) a été entreprise à l'aide des modes hauteur et courant. Parmi les images STM, seule celle du noir thermique MT N990 (Figure V.1) a été obtenue en mode hauteur. A grande échelle, les images représentées aux figures V.1 et V.2, montrent clairement que les noirs de carbone MT N990 sont constitués de particules de grande taille pratiquement sphériques (entre 100 et 400 nm) formant des agrégats primaires constitués de quelques particules (voir figure V.2). L'observation des noirs N115, N326 et N772 aboutit aux mêmes conclusions. Cependant, la taille des particules et le nombre d'éléments par agrégats sont différents. De plus, les agrégats sont essentiellement linéaires et ramifiés; contrairement à ceux des noirs thermiques MT N990 qui sont sphéroïdaux. Toutefois, la taille des agrégats (de 100 à 300 nm) est toujours identique bien que les particules soient plus petites. Ces informations dimensionnelles sont en accord avec les résultats de Hess et al. [V.1] obtenus par microscopie électronique en transmission.

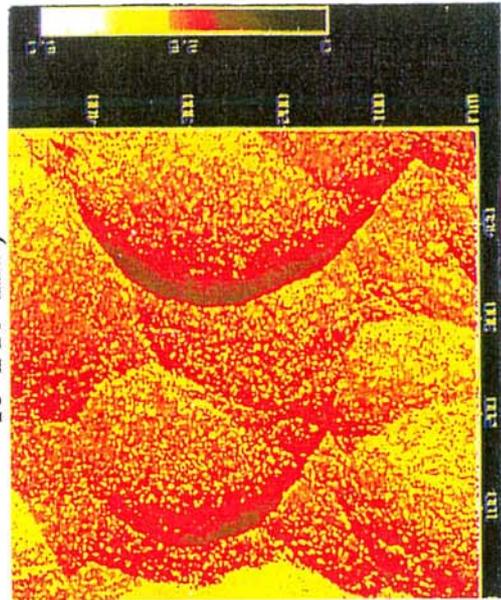
A plus faible échelle ( $25 \times 25 \text{ nm}^2$  et  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ), des domaines organisés à l'échelle atomique apparaissent. On les distingue sur les figures V.3 et V.4. Ces plans sont étendus sur une surface de  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  environ. Ces zones ordonnées, constituant la majeure partie de la surface, confirment le modèle de Donnet et Custodero [V.3] présenté au chapitre I. Ces auteurs définissent la surface des noirs de carbone comme une succession d'écaillés superposées (voir schéma I.4).

A l'échelle atomique ( $5 \times 5 \text{ nm}^2$  ou  $2 \times 2 \text{ nm}^2$ ), les images STM (Figures V.5 et V.6) laissent apparaître un réseau rectangulaire formé par les atomes de carbone. Les dimensions de ces rectangles déduites de l'image STM (Figure V.6) sont de 0,40 et 0,25 nm (voir schémas figure V.7). A titre comparatif, rappelons que les images STM du graphite révèlent un réseau triangulaire de paramètre 0,246 nm (voir figure V.7b) correspondant à l'observation d'un atome de carbone sur deux en raison de la variation de la densité électronique entre les atomes de carbone  $\alpha$  et  $\beta$  [V.4]. En fait, seuls les atomes de carbone  $\beta$  sont détectés en STM puisqu'ils engendrent un courant tunnel plus élevé. Le réseau rectangulaire observé pour les noirs de carbone est attribué à l'observation d'un atome de carbone sur trois. Les dimensions calculées d'après cette hypothèse sont de 0,426 et 0,246 nm, valeurs en bon accord avec celles déduites de l'image STM. Cette différence avec le graphite indique que les domaines

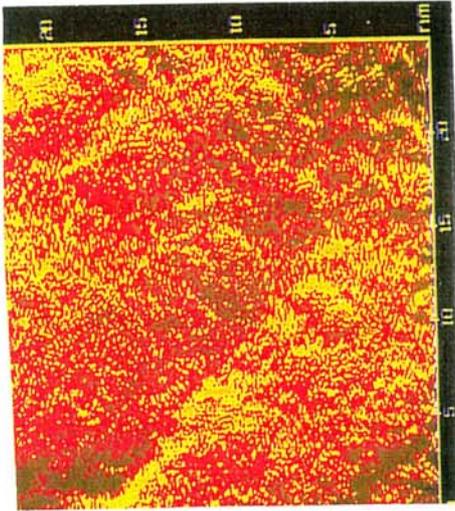
**Images STM des noirs de carbone**



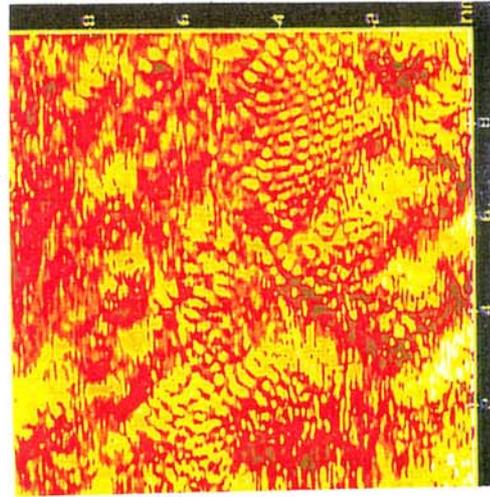
**Figure V.1:** MT N990 (mode hauteur,  $10^4 \times 10^4 \text{ nm}^2$ )



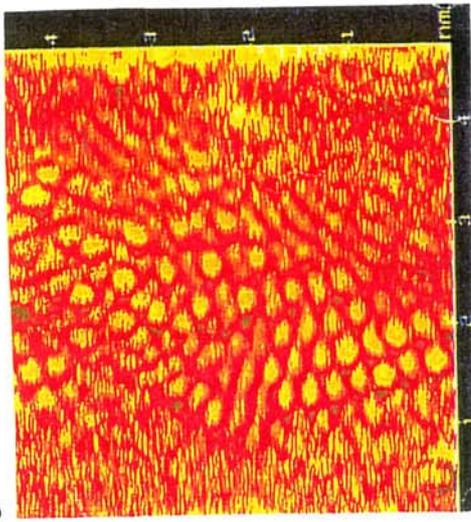
**Figure V.2:** MT N990 (mode courant,  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ )



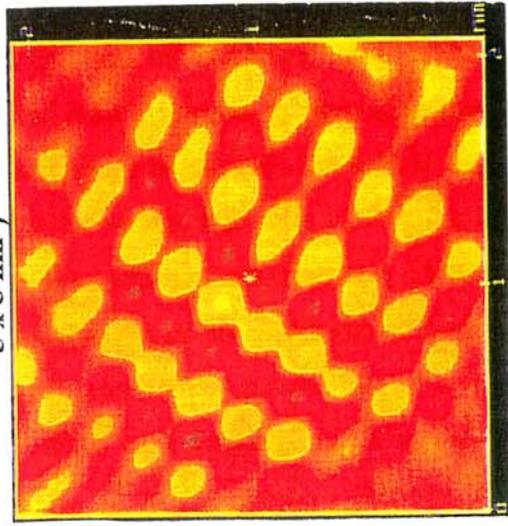
**Figure V.3:** N115 (mode courant,  $25 \times 25 \text{ nm}^2$ )



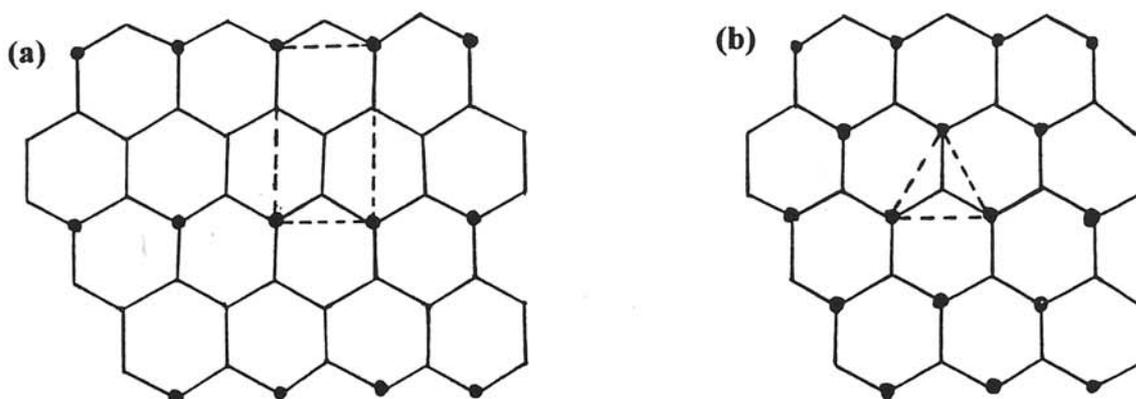
**Figure V.4:** N115 (mode courant,  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ )



**Figure V.5:** MT N990 (mode courant,  $5 \times 5 \text{ nm}^2$ )



**Figure V.6:** MT N990 (mode courant,  $2 \times 2 \text{ nm}^2$ )



**Figure V.7:** Schématisation <sup>a)</sup> du réseau rectangulaire et <sup>b)</sup> du réseau triangulaire respectivement observés sur les images STM des noirs de carbone et du graphite.

graphitiques observés possèdent une structure plus complexe. En réalité, l'observation d'un atome sur trois est attribuée à une perturbation des densités d'états électroniques de la surface causée par les translations et rotations arbitraires des plans graphènes. En d'autres termes, la turbostraticité est à l'origine de sites à courant tunnel plus élevé que d'autres.

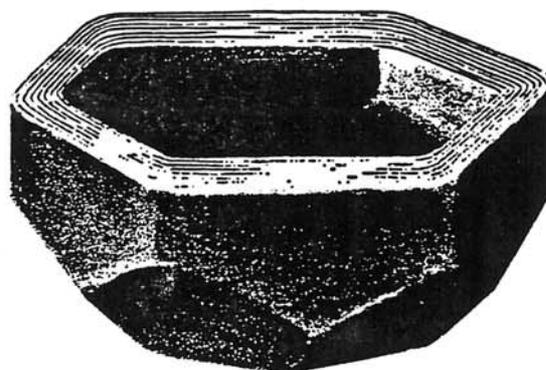
### V.2.3. Récapitulatif des caractéristiques

Les caractéristiques générales des noirs étudiés sont collationnées au tableau V.4. Les informations concernant les formes des agrégats et leur pourcentage massique ont été déduites des travaux antérieurs de Herd [V.6] résumés dans le tableau V.5.

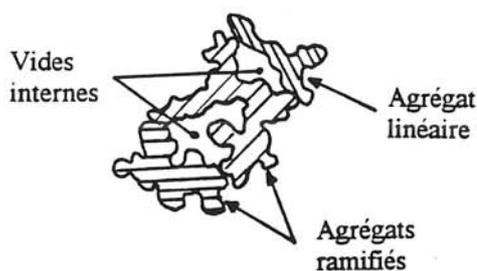
D'après la caractérisation des cinq types de noirs de carbone, on peut proposer les conclusions suivantes: Ces noirs peuvent être classés en trois catégories. Tout d'abord, le noir XE-2 présente la surface spécifique et l'ordre structural les plus élevés et par conséquent, la fraction de surface réactive la plus faible (voir tableau V.3). Ensuite, le noir thermique (MT N990) est caractérisé par une surface spécifique et une organisation structurale les plus faibles. Son pourcentage ASA/S est élevé. Ce noir thermique possède donc une densité de surfaces prismatiques et de défauts élevée. Enfin, les noirs au four (N115, N326 et N772) possèdent des caractéristiques morphologiques et structurales intermédiaires entre celles des noirs XE-2 et thermiques. Comme indiqué en introduction, la réactivité de surface avec les espèces fluorées réactives est régie par la densité de défauts. Ainsi, la réactivité des noirs de carbone est susceptible d'évoluer comme suit: noir thermique > noirs au four > noir XE-2.

Type de noir	Indice DBP (ml /100g)	Pourcentages massiques des agrégats:			
		Sphéroïdaux	Ellipsoïdaux	Linéaires	Ramifiés
N110	115	0,3	8,7	31,1	59,9
N326	72	1,6	23,4	35,2	39,8
N774	77	1,3	20,8	46,3	31,6
MT N990	43	44,9	34,8	14,4	5,9

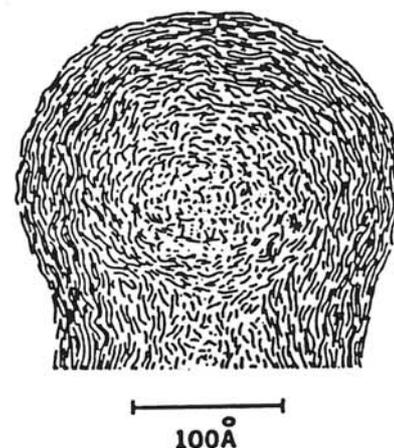
**Tableau V.5:** Pourcentage massique des quatre catégories de forme d'agrégats formant les noirs de carbone au four et thermiques d'après Herd et al. [V.6].



**Figure V.8:** Modèle des particules élémentaires des noirs de carbone XE-2 fortement graphités. Les plans graphènes se courbent en suivant la circonférence de la particule de forme polyédrique [V.5 et I.23].



**Figure V.9:** Formation de vides internes par agglomération d'agrégats linéaires et ramifiés (cas de noirs de carbone N115 et XE-2).



**Figure V.10:** Structure paracrystalline des noirs de carbone au four et thermique [V.7].

Type de noirs de carbone	Caractéristiques
XE-2	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Petites particules (30 nm) formant des agrégats linéaires et ramifiés (Figure I.1).</li> <li>- Les particules élémentaires se présentent sous forme de coquilles vides (Figure V.8) caractéristiques d'une synthèse à haute température [V.6] et analogues à l'évidement des particules obtenu par oxydation [I.23].</li> <li>- L'agglomération crée de nombreux vides internes mésoporeux (2 à 30 nm) (voir figure V.9) accessibles aux molécules de fluor.</li> <li>- La surface spécifique est élevée (1000 m<sup>2</sup>/g) et constituée de 70% de porosité ouverte.</li> <li>- En raison de leur caractère graphitique élevé (synthèse à 2000°C), les noirs XE-2 possèdent malgré leur surface spécifique élevée une surface active faible de 2,4% puisque le nombre de surfaces prismatiques est réduit (voir tableau V.3).</li> <li>- D'autre part, ils possèdent une conductivité électrique élevée d'où leur nomination de noirs de carbone "extra-conducteurs".</li> </ul>
Noirs au four (N115, N326 et N772)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Taille des particules et forme des agrégats similaires aux noirs XE-2.</li> <li>- Dans les N115, 60% d'agrégats ramifiés et 30% d'agrégats linéaires (par analogie avec les noirs N110, tableau V.5) [V.6].</li> <li>- Les noirs N115 et N326 possèdent une porosité ouverte qui représente 20 à 25% de la surface spécifique [V.1].</li> <li>- N772: porosité ouverte inexistante; surface spécifique plus faible car particules plus grosses et distribution en taille plus large; la faible anisométrie des agrégats, marquée par la contribution des agrégats ellipsoïdaux (Tableau V.5), diminue les vides internes.</li> <li>- Dans les noirs au four: Les pores sont microporeux (&lt; 2 nm) [V.1]; Les particules élémentaires sont constituées de plans graphitiques orientés aléatoirement (à l'intérieur) alors qu'en bordure les cristallites sont alignées parallèlement à la surface. Cette structure paracristalline est illustrée à la figure V.10 [V.7]. Le degré d'ordre microstructural de ces noirs obtenus à 1400°C est moins marqué que celui des noirs XE-2, la densité de défauts en surface est donc accrue → surface active plus importante.</li> </ul>
Noirs thermiques MT N990	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Grosses particules (320 nm); agrégats constitués de peu de particules ayant des formes sphéroïdales et ellipsoïdales.</li> <li>- L'agglomération ne forme quasiment pas de vides internes.</li> <li>- Le degré d'organisation structural est plus faible que pour les autres noirs de carbone car la température de synthèse n'excède pas 1100°C. Par conséquent, la quantité de défauts en surface est élevée.</li> <li>- Cette morphologie leur confère une réactivité élevée vis-à-vis du fluor, malgré leur faible surface spécifique (8 m<sup>2</sup>/g).</li> </ul>

**Tableau V.4: Caractéristiques des noirs de carbone étudiés regroupés en trois catégories.**

### V.3. Noirs de carbone fluorés obtenus par traitement sous F<sub>2</sub> gazeux

La fluoration a été entreprise selon la procédure définie au chapitre I sur les cinq types de noirs de carbone non activés et activés. L'activation est un processus couramment utilisé pour améliorer la réactivité de surface de divers matériaux carbonés modifiant par exemple leur propriété d'absorption [III.8]. L'activation des noirs de carbone présente deux effets principaux, d'une part l'augmentation de la teneur en oxygène et d'autre part la création de porosités en surface, qui permettent d'améliorer leur réactivité. L'activation a été réalisée à 500°C à l'air pendant deux heures.

Nos travaux ont été focalisés sur la caractérisation par XPS des noirs de carbone fluorés, nous permettant ainsi de déterminer la nature des liaisons C-F formées en surface en tentant de les corréler aux morphologies et structures des noirs de carbone de départ.

De plus, l'évolution des spectres XPS des niveaux 1s du carbone et du fluor nous permettra d'étudier l'influence de l'activation sur la réactivité des noirs de carbone et de proposer un mécanisme de fluoration.

Dans un premier temps, les traitements de fluoration gazeuse ont été réalisés sur les noirs de carbone N115 en raison de leurs caractéristiques structurales et physico-chimiques intermédiaires entre les noirs XE-2 et MT N990.

#### V.3.1. Cas des noirs de carbone N115

##### V.3.1.1. Influence des paramètres de fluoration gazeuse et du processus d'activation

Les traitements de fluoration gazeuse réalisés sur les noirs de carbone N115 sont reportés dans le tableau V.6. Pour les noirs de carbone non activés, les prises de masse atteignent une valeur limite comprise entre 13 et 18%. Watanabe et al. [V.9] ont également observé ce taux de saturation dont la valeur est approximativement proportionnelle à la surface spécifique du noir de carbone.

Nous remarquons également que les prises de masse n'évoluent pas de manière significative avec la teneur en fluor contenue dans le mélange gazeux. Ce phénomène est corrélé à la réactivité très élevée des noirs de carbone qui est susceptible de donner naissance à des espèces volatiles lors de la réaction avec le fluor. Notons que les noirs traités sous fluor pur brûlent entièrement en formant CF<sub>4</sub>.

Afin d'augmenter le taux de fluoration, les noirs de carbone ont préalablement été activés à 500°C pendant deux heures à l'air. Cette étape a pour effet d'augmenter le taux en oxygène et de créer une porosité de surface qui permettra au fluor d'accéder à des couches atomiques sous-jacentes. Ainsi, les prises de masse enregistrées (Tableau V.6) augmentent considérablement et évoluent avec le temps de traitement. Après 300 heures de traitement (durée qui correspond à 13 jours), une augmentation de masse de 60%, correspondant à une composition  $CF_{0,38}$ , est aussi obtenue. Cette valeur est supérieure à celle correspondant à l'adsorption d'une monocouche de fluor car le taux de recouvrement est supérieur à 100% (voir tableau V.7) phénomène également observé par Watanabe et al. [V.9]. Ces auteurs avaient supposé que le fluor réagit avec les atomes de carbone de surface mais pénètre également dans chaque particule.

Type de noir de carbone	Teneur en fluor contenue dans le mélange gazeux (%)	Durée du traitement (h)	Prise de masse (%)	Composition
N115 non activé	10	1	7	$CF_{0,04}$
	10	3	10	$CF_{0,06}$
	30	16	18	$CF_{0,11}$
	30	66	16,5	$CF_{0,10}$
	50	70	10	$CF_{0,06}$
	50	90	12,5	$CF_{0,08}$
	50	160	15,5	$CF_{0,10}$
N115 activé	20	2,5	27	$CF_{0,17}$
	20	3,5	35	$CF_{0,22}$
	50	300	60	$CF_{0,38}$

**Tableau V.6:** Conditions de fluoration des noirs de carbone N115, prises de masse et compositions correspondantes.

Les teneurs en fluor ainsi que les rapports F/C déterminés par prise de masse (PM), analyse élémentaire (AE) et (XPS) sont répertoriés dans le tableau V.7. Pour les noirs de carbone non activés, il apparaît que les taux de fluor déduits de l'analyse élémentaire (AE) sont

Echantillon	Prise de masse (%)	Teneur en fluor déduite de la prise de masse (% massique)	Teneur en fluor déduite de l'analyse élémentaire (% massique)	Taux de recouvrement T (%)	Epaisseur moyenne de la couche fluorée $\delta$ (nm)	$([F]/[C])_{PM}$	$([F]/[C])_{AE}$	$([F]/[C])_{XPS}$	$([O]/[C])_{XPS}$
$CF_{0,06}$ (N115 non activé)	10	9	6	21	$0,9 \pm 0,3$	0,06	0,04	0,19	0,035
$CF_{0,10}$ (N115 non activé)	16,5	14,2	8,2	29	$1,0 \pm 0,3$	0,10	0,06	0,26	0,038
$CF_{0,17}$ (N115 activé)	27	21,2	21,9	78	$1,3 \pm 0,4$	0,17	0,18	0,62	0,088
$CF_{0,22}$ (N115 activé)	35	25,6	10	36	$1,0 \pm 0,3$	0,22	0,07	0,32	0,041
$CF_{0,38}$ (N115 activé)	60	37,5	36	128	$4,5 \pm 1,3$	0,38	0,36	0,49	0,037

**Tableau V.7:** Teneurs en fluor des cinq noirs de carbone N115 analysés par XPS. Les rapports atomiques  $[F]/[C]$  ont été déterminés par prise de masse (PM), par analyse élémentaire (AE) et à l'aide des données quantitatives XPS.

plus faibles que ceux calculés à l'aide des prises de masse (PM). On peut tenter d'expliquer cette différence par la désorption de molécules de fluor physisorbées en surface. Les teneurs en fluor (AE et PM) ne sont similaires que pour les composés  $CF_{0,17}$  et  $CF_{0,38}$  obtenus par fluoration de noirs de carbone activés.

Nous remarquons également que les rapports  $(F/C)_{XPS}$  sont nettement supérieurs à ceux déduits des prises de masse ou de l'analyse élémentaire. Comme nous le verrons par la suite, la réaction du fluor avec les défauts forme des liaisons C-F covalentes stables localisées en surface. Contrairement à l'analyse élémentaire, l'XPS reflète une fraction d'atomes de carbone et de fluor de surface. C'est pourquoi, nous observons ces différences entre les différents rapports F/C rassemblés dans le tableau V.7.

A l'aide de deux méthodes simples décrites en annexe C, nous avons estimé d'une part le taux de recouvrement de la surface des noirs par les atomes de fluor et d'autre part l'épaisseur ( $\delta$ ) de la couche fluorée en supposant une distribution uniforme du fluor. Pour les noirs de carbone non activés,  $\delta$  est supérieure au rayon de covalence du fluor (0,072 nm) bien que le taux de recouvrement soit largement inférieur à la monocouche. La distribution du fluor en surface n'est donc homogène. Comme l'indique Colas [V.10] pour la fluoration des noirs de carbone à haute température ( $> 500^\circ C$ ), le fluor se fixe dans un premier temps dans les zones d'organisation structurale réduite. On peut supposer qu'il en est de même lorsque la fluoration est réalisée à température ambiante. Ainsi, d'après la structure des noirs de carbone, cela signifie que le fluor réagit sur les sites réactifs des zones désorganisées assurant la jonction entre les domaines graphitiques. Les atomes de carbone mis en jeu sont situés sur les faces prismatiques, sur les arêtes des domaines graphitiques et sur les défauts de surface. De plus, ils sont pour l'essentiel porteurs d'hétéroatomes. Dès que ces sites sont saturés, le fluor ne peut plus se fixer. Ce qui explique la valeur limite des prises de masse atteinte pour les noirs de carbone n'ayant pas été activés.

Luly [V.11] a proposé la même hypothèse pour définir la cinétique de fluoration à haute température ( $>200^\circ C$ ) des noirs de carbone. Pour un taux de fluor très faible ( $x \ll 1$ ), la surface du composé  $CF_x$  est constituée d'îlots fluorés contenus dans une matrice de carbone.

L'activation augmente la teneur en oxygène et la quantité de sites réactifs, raisons pour lesquelles la réactivité des noirs de carbone est considérablement améliorée. Toutefois, bien que les prises de masse soient plus élevées, l'augmentation de l'épaisseur de la couche fluorée formée ne devient significative que pour des temps d'exposition longs (par exemple pour le composé  $CF_{0,38}$  dans les tableaux V.6 et V.7).

Notons que les rapports [O]/[C] déduits de l'analyse XPS sont donnés à titre indicatif dans le tableau V.7. Etant donné que ce rapport n'est que de 0,010 pour les noirs de carbone de départ, les teneurs en oxygène sont plus élevées après fluoration indiquant de ce fait une réactivité des noirs fluorés au contact de l'air.

### V.3.1.2. Identification par analyse XPS des différents types de liaisons C-F

De manière générale, l'interprétation des spectres XPS nécessite la connaissance de données relatives à des éléments de référence pris comme témoins. Afin de faciliter la déconvolution et l'interprétation des spectres XPS des noirs de carbone fluorés, nous devons utiliser comme échantillons de référence des composés constitués de liaisons C-F de nature connue. Deux classes de matériaux fluorocarbonés pouvaient répondre à nos besoins: les fluoropolymères constitués de liaisons C(aliphatique)-F covalentes et les fluorographites caractérisés par des liaisons C(sp<sup>3</sup>)-F covalentes. Ainsi, nous nous sommes intéressés d'une part à trois polymères fluorés que sont le polyfluorure de vinyle (PVF) (CHF-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, le polyfluorure de vinylidène (PVdF) (CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (ces deux fluoropolymères ont été fournis par Du Pont de Nemours) et le polytétrafluoroéthylène (PTFE) (CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (fourni par Goodfellow) et d'autre part aux fluorures de graphite (CF)<sub>n</sub> (de Daikin) et (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub> (de Central Glass) obtenus par fluoration du graphite à haute température. Les résultats XPS obtenus [V.12] nous ont permis de déterminer les déplacements chimiques attribués à un type de liaison C-F ou à des groupements fluorocarbonés CF<sub>x</sub> (1 ≤ x ≤ 3). La position des composantes C1s et F1s relatives à un même type de groupement permet également de définir l'écart interne égal à la différence entre les énergies de liaison F1s et C1s [ $\Delta C_i-F_i = E_b(F1s) - E_b(C1s)$ ]. Ce paramètre est caractéristique du groupement fluorocarboné considéré.

#### a) Etude XPS des matériaux de référence

Les spectres XPS C1s et F1s sont respectivement représentés aux figures V.11 et V.12. A titre comparatif, les spectres C1s et F1s d'un noir de carbone N115 fluoré (20% F<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub> pendant 2,5 heures) de composition CF<sub>0,17</sub> sont également reportés sur ces deux figures. Les attributions des différentes composantes (C<sub>i</sub>) sont résumées dans la légende. Pour les

polymères, les déplacements énergétiques des composantes ( $\Delta C_i-C_{1'}$ ) ont été déterminées par rapport à la composante (1'), située à une énergie de liaison de 285,2 eV, attribuée aux liaisons entre atomes de carbone aliphatiques non fluorés ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ). Pour les composés fluorés obtenus par fluoration de carbones graphitiques, la composante de référence est localisée à 284,4 eV et associée aux liaisons entre atomes de carbone  $\text{sp}^2$ .

## 1) Les fluoropolymères

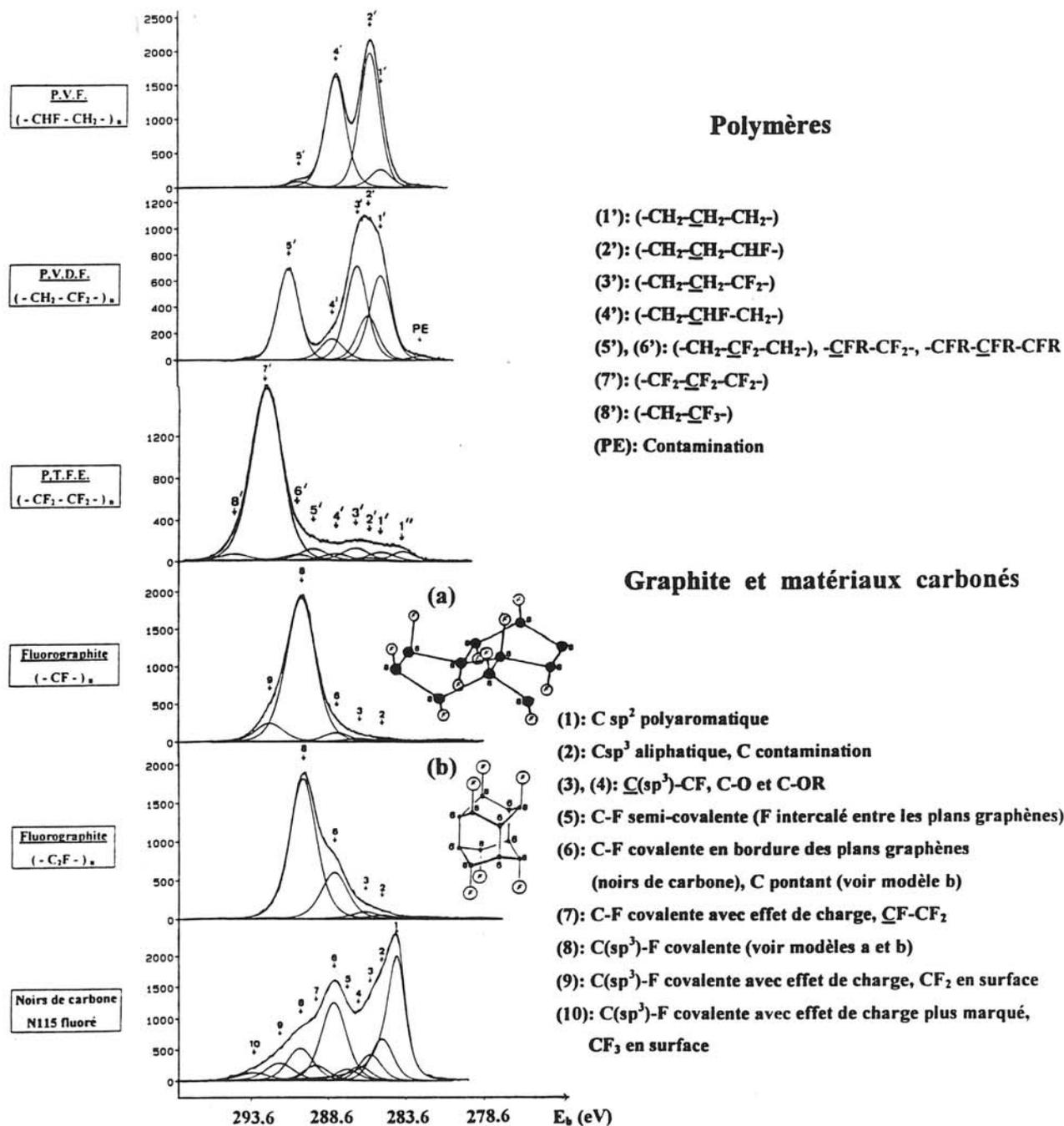
### PVF ( $\text{CHF-CH}_2$ )<sub>n</sub>

Le spectre C1s du PVF est essentiellement constitué de deux composantes. La première (2'), positionnée à 285,85 eV, est associée aux liaisons C-C entre les groupements  $\text{CH}_2$  et CHF. En raison de son électronégativité élevée, le fluor provoque un déplacement chimique plus important que celui causé par l'hydrogène. La composante (4') située à 288,1 eV est donc attribuée aux liaisons C-F des groupements CHF. Le décalage  $\Delta C_{4'}-C_{1'}$  provoqué par ce type de liaison dans un environnement non fluoré ( $\text{CH}_2$ ) est donc de 2,9 eV. La correspondance sur le spectre F1s est positionnée à une énergie de liaison  $E_b$  égale à  $687,1 \pm 0,1$  eV. Par conséquent, l'écart interne  $\Delta C_{4'}-F_{4'}$  est de  $399,0 \pm 0,2$  eV. Nos résultats sont en accord avec ceux de Beamson et Briggs [V.13]:  $E_b$  C1s (2') = 285,74 eV;  $E_b$  C1s (4') = 287,91 eV et  $E_b$  F1s (4') = 686,94 eV.

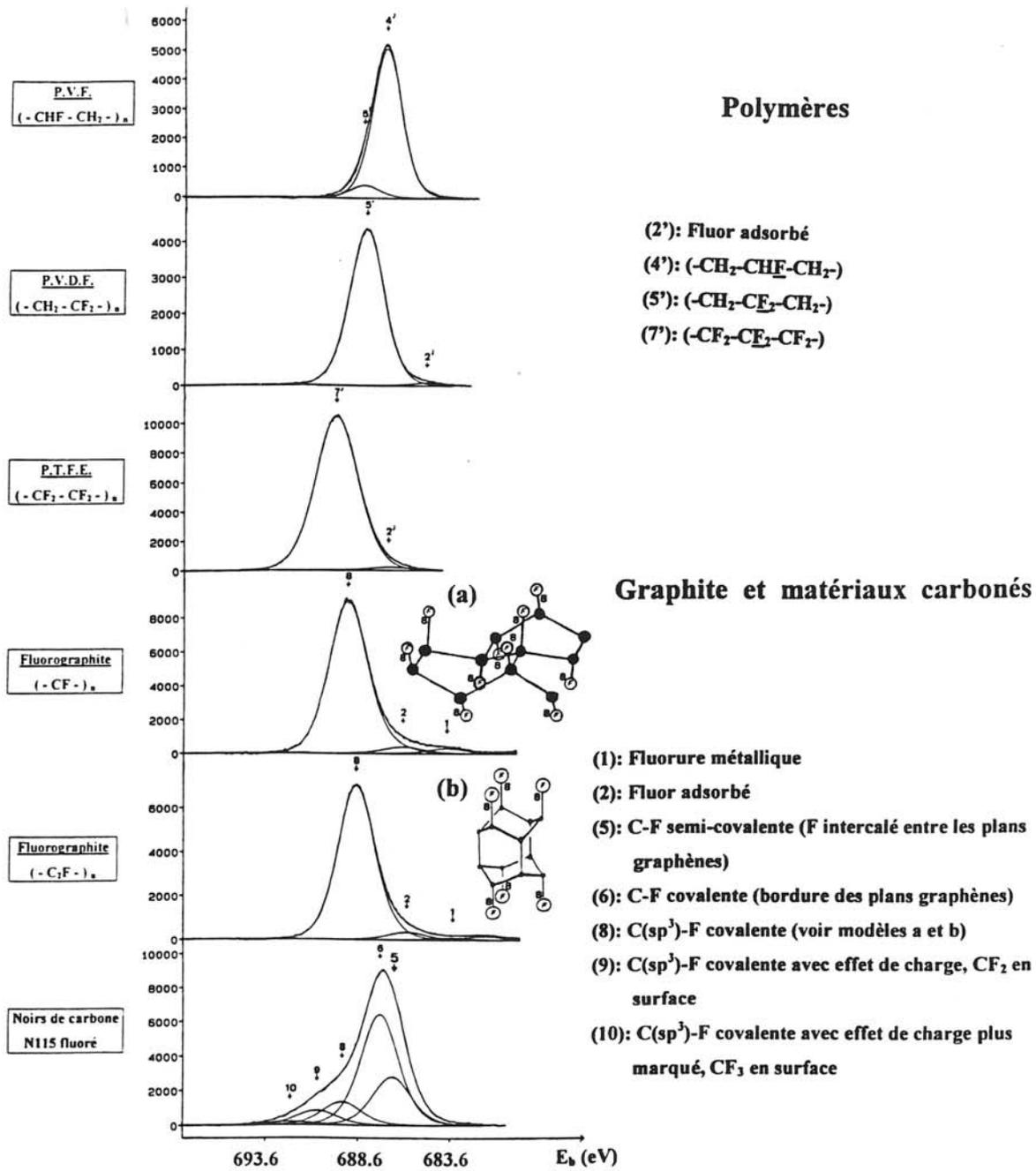
### PVdF ( $\text{CF}_2\text{-CH}_2$ )<sub>n</sub>

La composante (3') du spectre C1s (Figure V.11b) associée aux liaisons C-C [ $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$ ] est située à 286,7 eV, correspondant à un écart  $\Delta C_{3'}-C_{1'}$  de 1,5 eV. Cette énergie est supérieure à celle obtenue pour PVF en raison de l'effet de l'atome de fluor supplémentaire ( $\text{CF}_2$  au lieu de CHF). L'effet inductif de cet atome de fluor sur l'atome de carbone en position  $\beta$  (deuxième voisin) provoque un déplacement chimique de 0,7 à 0,8 eV par atome de fluor. Ainsi, on peut définir une échelle de déplacement chimique lié à la présence croissante d'atomes de fluor sur les atomes de carbone premiers voisins du carbone étudié:

- \* C-C ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), composante 1' à  $E_b$  C1s = 285,2 eV,
- \* C-CF ( $\text{CH}_2\text{-CHF}$ ), composante 2' à  $E_b$  C1s = 285,85 eV;  $\Delta = 0,65$  eV,
- \* et C-CF<sub>2</sub> ( $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ ), composante 3' à  $E_b$  C1s = 286,7 eV;  $\Delta = 1,5$  eV.



**Figure V.11:** Spectres XPS C1s des composés fluorocarbonés de référence comparés à celui d'un noir de carbone N115 fluoré (20% F<sub>2</sub>, 2,5 h: CF<sub>0,17</sub>).



**Figure V.12:** Spectres XPS F1s des composés fluorocarbonés de référence comparés à celui d'un noir de carbone N115 fluoré (20% F<sub>2</sub>, 2,5 h: CF<sub>0,17</sub>).

Les groupes  $CF_2$  provoquent l'apparition d'une composante (5') localisée à  $E_b$  C1s et  $E_b$  F1s respectivement égales à  $291,1 \pm 0,1$  eV et  $688,25 \pm 0,1$  eV. Par conséquent, il est possible de définir l'écart interne associé aux groupements  $CF_2$  dans un environnement non fluoré:  $\Delta C_{5'}-F_{5'} = 397,15$  eV.

### PTFE ( $CF_2-CF_2$ )<sub>n</sub>

Les spectres XPS sont représentés aux figures V.11 et V.12. Le spectre C1s est constitué d'une composante majoritaire attribuée aux groupes  $CF_2$ , localisée à  $292,55 \pm 0,1$  eV et décalée par conséquent de 7,35 eV par rapport à la composante (1'). La composante correspondante sur le spectre F1s est positionnée à  $689,75 \pm 0,1$  eV. L'écart interne est donc de  $397,2 \pm 0,2$  eV, valeur similaire à celle obtenue par Beamson et Briggs [V.13].

Le spectre C1s présente par ailleurs une composante (8') à 294,45 eV qui correspond aux groupements  $CF_3$  localisés en surface. La nature des liaisons C-F étant similaire aux groupements  $CF_2$ , la contribution des groupements  $CF_3$  sur le spectre F1s est comprise dans la composante (7'). L'écart interne induit par ces groupements  $CF_3$  est de 395,3 eV.

Notons que nos résultats sont en accord avec les caractérisations XPS antérieures [V.14 - V.17].

## 2) Les fluorures de graphite $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$

Remarquons tout d'abord que, pour les composés fluorés obtenus à partir du graphite ou de carbones graphitiques, la composante (1) à 284,4 eV associée aux liaisons entre atomes de carbone  $sp^2$  des plans graphènes est prise comme référence.

Les spectres C1s des fluorures de graphite (voir I.3.1.) sont constitués d'une composante (8) majoritaire à 290,4 eV attribuée aux liaisons  $C(sp^3)-F$  covalentes qui constituent les plans polyalicycliques plissés des fluorures de graphite (voir schémas aux figures V.11 et V.12 a et b). La correspondance sur le spectre F1s est centrée à  $689,2 \pm 0,2$  eV. Ainsi, l'écart interne associé aux liaisons  $C(sp^3)-F$  covalentes est de  $398,8 \pm 0,2$  eV. Par ailleurs, le spectre C1s du composé  $(C_2F)_n$ , est constitué d'une composante (6) à 288,3 eV qui est associée aux liaisons C-C entre atomes de carbone quaternaires pontants (voir figure V.11b). Ces liaisons sont confinées dans un environnement fluoré qui induit un déplacement de la composante à une énergie de liaison égale à 288,3 eV.

Les spectres C1s des fluorures de graphite (CF)<sub>n</sub> et (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub> proposés par Watanabe et al. [V.18] sont similaires aux nôtres. Toutefois, deux épaulements larges centrés à 292,4 et 294 eV ont été associés, par ces auteurs, aux groupements CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub> formés en bordure des feuillets fluorés.

Les énergies de liaisons ainsi que les écarts internes, déduits de l'analyse XPS des composés standards, sont répertoriés dans le tableau V.8. Les écarts internes obtenus pour des groupements CF, CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub> (C aliphatiques) sont respectivement égaux à 399; 397,2 et 395,3 eV.

Type de liaison		Monomères ou groupements considérés	E <sub>b</sub> C1s (± 0,1 eV)	Déplacement chimique <sup>(*)</sup> C1s (± 0,2 eV)	E <sub>b</sub> F1s (± 0,1 eV)	Ecart interne Δ Ci-Fi (± 0,2 eV)
C-C aliphatique	C-C	(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )	285,2	-		
	C-CF	(CH <sub>2</sub> -CHF)	285,85	0,65		
	C-CF <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> )	286,7	1,5		
C(aliphatique)-F	C-F	(CHF-CH <sub>2</sub> )	288,1	2,9	687,1	399
	CF <sub>2</sub>	(CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )	291,1	5,9	688,25	397,15
	CF <sub>2</sub>	(CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> )	292,55	7,35	689,75	397,2
	CF <sub>3</sub>	Bordure de polymère (CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	294,45	9,25	689,75	395,3
C-C alicyclique	C-C pontant	(C <sub>2</sub> F) <sub>n</sub>	288,3	3,9		
C(sp <sup>3</sup> )-F	C-F	(CF) <sub>n</sub>	290,4	6	689,2	398,8
	C-F	(C <sub>2</sub> F) <sub>n</sub>	290,4	6	689	398,6
	CF <sub>2</sub>	en bordure	292,4	8	689,2	396,8

(\*) par rapport à la composante (1') (C-C aliphatique) à 285,2 eV pour les polymères et par rapport à la composante graphitique (1) (C-C aromatique) à 284,4 eV pour les composés obtenus à partir de matériaux carbonés graphitiques.

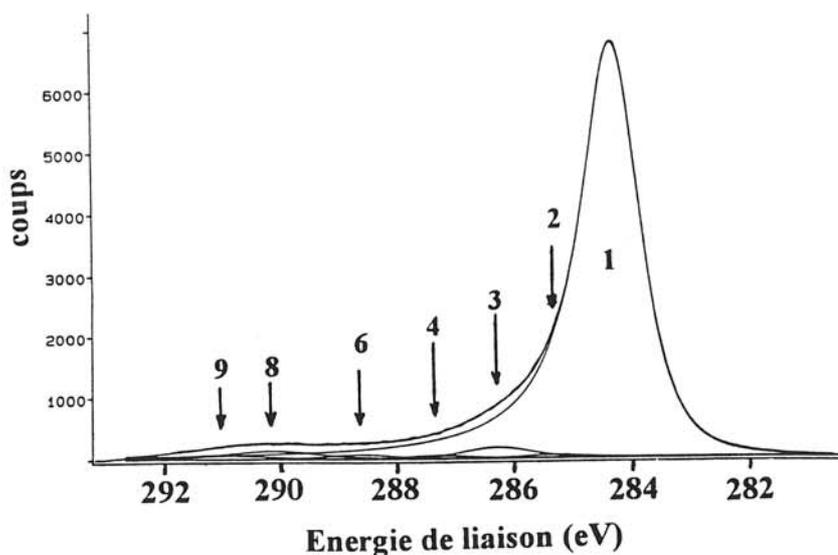
**Tableau V.8: Energies de liaison (eV), déplacements chimiques et écarts internes des composantes relatives aux différents types de liaisons C-C et C-F constituant les fluoropolymères et les fluorures de graphite.**

## b) Etude XPS des noirs de carbone N115 non activés

### Composition de surface des noirs de carbone N115 non activés avant fluoration:

Le spectre C1s de ces noirs de carbone est représenté à la figure V.13. Il comprend une composante majoritaire (1) à 284,4 eV qui est attribuée aux liaisons entre atomes de carbone d'hybridation  $sp^2$  des domaines graphitiques ou des cycles aromatiques non conjugués. Comme pour les fibres de carbone (voir III.5.1), les transitions discrètes (interactions trous et électrons de conduction) provoquent des pertes d'énergie cinétique conduisant à une asymétrie de la composante graphitique. Cet effet est pris en compte en déconvoluant la composante (1) en deux demi bandes de nature différente. L'asymétrie présente aux fortes énergies peut être paramétrée à l'aide d'une fonction purement lorentzienne, alors que du côté des faibles énergies, la bande est constituée d'un mélange de types lorentzien et gaussien.

On distingue également sur le spectre C1s la présence de composantes corrélées aux groupements fonctionnels situés dans les zones désorganisées en surface. Les teneurs en hétéroatomes (essentiellement O, H et N) contenues dans les noirs de carbone étant très faibles (voir tableau V.2), leur contribution est donc réduite. La composante (2) à 285,1 eV est attribuée aux liaisons C-H. Des liaisons  $C(sp^2)-O$  de type phénoliques (C-OH ou C-OR) sont également détectées (composante 3 à 285,8 eV). Enfin, les composantes à plus hautes énergies de liaison correspondent aux liaisons C=O (composante 4 à 286,5 eV) et aux groupements COOH (composante 5 à 288,6 eV). Notons que les pics satellites provenant des transitions



**Figure V.13:** Spectre XPS C1s des noirs de carbone N115 bruts.

secondaires ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) et des processus d'excitations secondaires accompagnant la photoémission dans les solides (plasmons) ont été identifiés à des énergies de liaison  $E_b$  supérieures à 290 eV.

### Les noirs de carbone N115 (non activés) fluorés:

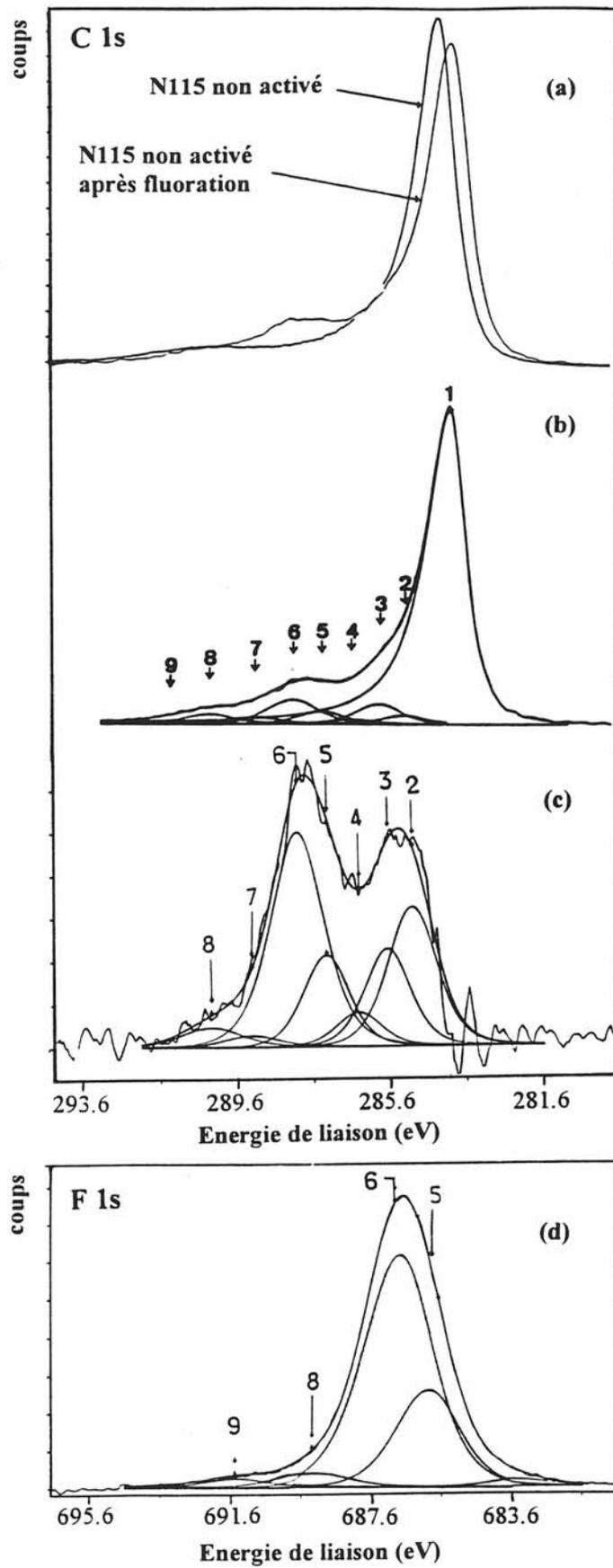
Afin de définir le mécanisme de fluoration, nous avons dans un premier temps caractérisé un composé peu fluoré. Par conséquent, parmi les composés fluorés obtenus (voir tableau V.6), nous avons analysé le composé faiblement fluoré  $CF_{0,06}$  (50%  $F_2$ , 70h).

Les enveloppes C1s des noirs de carbone (non activés) obtenues avant et après fluoration sont comparées à la figure V.14a. Après fluoration, le pic graphitique est décalé de 0,35 eV vers les énergies de liaison plus faibles. Ce phénomène déjà observé pour les composés d'intercalation du fluor dans les fibres de carbone (voir III.5.2.) est lié à un abaissement du niveau de Fermi  $E_F$ . Le gap énergétique entre les niveaux de coeur 1s du carbone et l'énergie de Fermi  $E_F$  est réduit provoquant le décalage du spectre. Rappelons que Palchan et al. [III.16] ont enregistré une diminution de l'énergie de liaison de la composante graphitique pouvant atteindre 0,5 eV.

Les spectres XPS C1s et F1s du composé  $CF_{0,06}$  (N115 non activé, 50%  $F_2$ , 70h) sont représentés sur la figure V.14. Le spectre de différence digitale (Figure V.14c) obtenu par soustraction des spectres C1s des noirs de carbone fluorés et de départ, permet de mettre en évidence la contribution propre à l'effet de la fluoration. On remarque que la contribution la plus marquée est située vers 288 eV. La composante graphitique (1) à  $283,90 \pm 0,05$  eV reste majoritaire. Par conséquent, de nombreux domaines graphitiques conservent leur structure d'origine. La fluoration gazeuse n'altère donc pas de façon significative la structure des noirs de carbone. Cette hypothèse est également confirmée par le taux de recouvrement faible qui est égal à 21% (voir tableau V.7).

La structure des noirs de carbone étant relativement complexe, les enveloppes C1s ont été déconvoluées à l'aide de plusieurs composantes. De manière à faciliter la compréhension de l'étude XPS, le principe de déconvolution et d'attribution des composantes est détaillé ci-après pour le composé  $CF_{0,06}$ .

Dans le tableau V.9, sont rassemblées les informations déduites de l'analyse XPS. On y trouve entre autre les pourcentages relatifs de chaque composante qui peuvent correspondre à une ou plusieurs attributions.



**Figure V.14:** Spectres XPS des noirs de carbone N115 non activés fluorés (50% F<sub>2</sub>, 70h; CF<sub>0,06</sub>) <sup>a)</sup> comparaison des enveloppes C1s avant et après fluoration, <sup>b)</sup> spectre C1s, <sup>c)</sup> spectre C1s de différence digitale et <sup>d)</sup> spectre F1s.

	N115 non activé		Numérotation et attribution des composantes	
	Non fluoré	CF <sub>0,06</sub>		
C1s	284,4 (93%)	283,9 (63,6%)	1	* C-C sp <sup>2</sup> (C aromatiques)
	285,1 (0,8%)	285,1 (1,8%)	2	* C-C sp <sup>3</sup> aliphatique et contamination (C-H)
	285,8 (1,5%)	285,8 (3,5%)	3	* C(sp <sup>2</sup> )-O (phénol), C-OR
	(0,7%)			* C(sp <sup>3</sup> ) aliphatique: effet inductif d'un fluor (C-CF)
	286,5 (-)	286,5 (0,8%)	4	* C(sp <sup>3</sup> )-O (C-OR) et C=O
				* C(sp <sup>3</sup> ) aliphatique: effet inductif (C-CF <sub>2</sub> )
	-	287,0 (1,9%) (-)	5	* C(sp <sup>2</sup> )-F semi-covalente * C(sp <sup>3</sup> )-O en position α d'un groupement CF ou CF <sub>2</sub> .
	288,6 (-) (0,5%)	287,9 (5,5%) (-)	6	* C-F covalentes (type I) * COOH
	-	289,0 (1,5%)	7	* CF-CF ou CF-CF <sub>2</sub> (type I)
		* CF en bordure des îlots fluorés (CF) <sub>n</sub> plissés (type II)		
	(2%)	(-)	8	* pic satellite (π → π*) * CF <sub>2</sub> (type I) en bordure des domaines graphitiques * C(sp <sup>3</sup> )-F covalentes (type II) type fluorures de graphite
	290,1 (-) (-)	290,1 (-) (2,5%)		
	291,2 (0,5%)	291,2 (0,5%)	9	* Plasmon
F1s		686,4 (1,7%) (2,9%)	5	* Molécules F <sub>2</sub> adsorbées en surface * F-C semi-covalentes
		687,1 (9,3%)	6	* F-C covalentes (type I)
		689,3 (0,5%)	8	* F-C(sp <sup>3</sup> ) covalentes (type II)
		690,4 (0,2%)	9	* F-C(sp <sup>3</sup> ) covalentes (type II) avec effet de charge
		691,5 (0,6%)	10	
O (%)	1	2,8		
F/C	-	0,19		

**Tableau V.9: Energies de liaison C1s et F1s, quantités relatives de C, F et O (%) et rapports F/C de noirs de carbone N115 non activés avant et après fluoration.** Les spectres XPS correspondants sont représentés aux figures V.13 et V.14. Les tirets indiquent que la contribution est nulle.

On distingue sur le spectre C1s les composantes (1) à (4) ( $E_b < 287$  eV) attribuées aux atomes de carbone non fluorés (ou non fonctionnels) des autres composantes (5) à (10) ( $E_b > 287$  eV) relatives aux liaisons C-F. En accord avec les informations déduites de l'analyse des composés standards (voir tableau V.8), les attributions suivantes sont proposées:

**La composante C 1s (2) à  $285,1 \pm 0,1$  eV est associée aux liaisons C-H et aux liaisons C-C (sp<sup>3</sup>) aliphatiques situées dans les domaines désorganisés.**

Les composantes C1s (3) et (4) respectivement situées à 285,8 et 286,5 eV peuvent être attribuées à la fois à des liaisons carbone-oxygène similaires à celles existant à la surface des noirs de carbone de départ et à l'effet inductif d'un ou de deux atomes de fluor (voir V.3.1.2) c'est-à-dire aux carbones en position  $\underline{C}$ -CF ou  $\underline{C}$ -CF<sub>2</sub>. Les déplacements chimiques par rapport à la composante (2) qui sont multiples de 0,7 eV (0,7 et 1,4 eV) permettent en effet de proposer ces attributions.

#### Les liaisons C-F semi-covalentes formées par intercalation du fluor entre les domaines graphitiques

La composante C1s (5) centrée à 287,15 eV correspond aux atomes de carbone (sp<sup>2</sup>) des domaines graphitiques liés aux atomes de fluor intercalés. La nature des liaisons C-F formées est identique à celle caractérisée pour l'intercalation du fluor dans la plupart des matériaux graphitiques (voir III.5.2.) c'est-à-dire semi-covalente. Sur le spectre F1s (Figure V.14d), la composante correspondante est située à 686,4 ± 0,1 eV. Toutefois, la composante F1s (5) peut également être associée aux espèces fluorées adsorbées en surface [V.18].

#### Les liaisons C-F covalentes formées en bordure des domaines graphitiques (type I)

La composante C1s (6) la plus intense sur le spectre différence (Figure V.14c) est localisée à 287,9 eV. Sa position équivaut à un déplacement chimique de 4 eV par rapport à la composante graphitique (1). Cette valeur a déjà été observée par Watanabe et al. [V.9 et V.18]. Cadman et al. [V.20] ont obtenu sur le spectre C1s de plaquettes de HOPG fluorées par décharge micro-onde de SF<sub>6</sub> une composante décalée de 4,7 eV qu'ils ont attribuée aux groupements CF covalents. De plus, nous avons précédemment indiqué au chapitre III que la fluoration des fibres de carbone conduisait à la formation de liaisons C-F covalentes par réaction du fluor avec les atomes de carbone des défauts de surface. Leur contribution provoque l'apparition sur le spectre C1s d'une composante dont le positionnement à environ 288,5 eV est similaire à celui enregistré pour les groupements CHF du PVF (voir tableau V.8). Compte tenu de ces informations, la composante C1s (6) peut être attribuée à des liaisons C-F covalentes formées par réaction du fluor avec les atomes de carbone des zones désorganisées assurant la jonction entre les domaines graphitiques. Autrement dit, le fluor réagit préférentiellement avec les sites réactifs. Notons que la nature des atomes de carbone mis en jeu est variée. En effet, il peut s'agir d'atomes de carbone:

\* sp<sup>3</sup> pontants assurant la connexion des domaines graphitiques,

- \*  $sp^2$  des cycles aromatiques en bordure de ces mêmes domaines,
- \*  $sp^2$  non aromatiques (type éthylène) constituant certains groupements fonctionnels.

Les liaisons C-F covalentes peuvent être formées par substitution d'un atome de fluor à un atome d'hydrogène (C  $sp^2$ ) ou par addition sur un atome de carbone (C  $sp^3$  pontants). Puisque la contribution des liaisons C-C aromatiques est pratiquement inchangée après fluoration (voir début de ce paragraphe), les domaines graphitiques au voisinage des liaisons C-F covalentes ne sont pas modifiés.

Pour ce type de liaison, l'écart interne  $\Delta C_i-F_i$  estimé pour les groupements CHF du PVF est de 399 eV (voir tableau V.8). Ainsi, la correspondance sur le spectre F1s doit se trouver à une énergie de liaison proche de  $287,9 + 399$  soit 686,9 eV. En fait, il s'agit de la composante F1s (6) située à  $687,1 \pm 0,1$  eV.

La composante C1s (7) située à 289 eV est attribuée, par analogie avec le polymère fluoré  $(CF_2-CHF)_n$  [V.20], aux groupements CF covalents en position  $\alpha$  d'un groupement  $CF_2$  ou éventuellement CF ( $\underline{C}F-CF_2$  ou  $\underline{C}F-CF$ ). La contribution sur le spectre F1s de ces groupements est prise en compte dans la composante F1s (6).

### Les liaisons $C(sp^3)-F$ covalentes de type fluorures de graphite (type II)

Clark et al. [V.21] ont également observé une composante située à 289,5 (composante C1s 7) sur le spectre C1s des fluorures de graphite qu'ils ont attribuée aux liaisons  $C(sp^3)-F$  covalentes localisées en bordure des plans plissés  $(CF)_n$ .

Pour le composé  $CF_{0,06}$  (N115 non activé fluoré sous 50%  $F_2$  pendant 70 heures), ce type de groupements CF n'intervient pas car la contribution des liaisons  $C(sp^3)-F$  covalentes similaires aux fluorures de graphite est très réduite. En effet, d'après sa position à 290,1 eV, la composante (8) (peu intense) peut être associée aux liaisons  $C(sp^3)-F$  covalentes des îlots entièrement fluorés qui adoptent une structure polyalicyclique plissée identique à celle des fluorures de graphite  $(CF)_n$  et  $(C_2F)_n$  (voir schéma figure V.11). En raison de l'hybridation de l'atome de carbone ( $sp^3$ ) et de cette structure polyalicyclique plissée, on distingue ce type de liaison  $C(sp^3)-F$  covalente de celles de même nature (covalente) localisées au voisinage d'un domaine graphitique (composante C1s 6) que nous avons décrites ci-dessus. L'étude XPS des fluorures de graphite indique que la composante correspondante sur le spectre F1s se situe à environ 689,2 eV (voir tableau V.8), énergie de liaison qui correspond à la position de la composante F1s (8).

Cependant, ces liaisons C(sp<sup>3</sup>)-F covalentes ne sont pas les seules à contribuer à la composante C1s (8). En effet, les travaux antérieurs de Cadman et al. [V.20] nous révèlent que le décalage entre les deux composantes relatives aux groupements CF et CF<sub>2</sub> (type I) situés en bordure des domaines graphitiques est de 2 eV. On remarque sur le spectre C1s du composé CF<sub>0,06</sub> que le déplacement chimique entre la composante C1s (6) associée aux groupements CF et la composante C1s (8) est égal à 2 eV. De ce fait, la composante C1s (8) peut également être attribuée aux groupements CF<sub>2</sub> formés en périphérie des domaines graphitiques et dans les zones désorganisées. Les liaisons C-F covalentes formant ces groupements CF<sub>2</sub> sont similaires à celles associées à la composante C1s (6). Par conséquent, la contribution de ces groupements CF<sub>2</sub> sur le spectre F1s est prise en compte dans la composante F1s (6). Notons que les informations quantitatives (voir tableau V.9) confirment cette double attribution de la composante C1s (8) [V.19].

Les îlots fluorés adoptant la structure plissée des fluorures de graphite (type II) peuvent provoquer en raison de leur caractère isolant des effets de charge qui ne sont que partiellement compensés par les électrons de conduction. Ainsi, un décalage des composantes peut être observé sur les spectres XPS. Ceci se traduit également par l'apparition sur les spectres C1s des composantes (9) et (10) situées à E<sub>b</sub> C1s égales à 291,7 et 293,4 eV et à E<sub>b</sub> F1s de 690,6 et 693,4 eV. Notons que lorsque la contribution des îlots fluorés plissés est réduite, ces composantes n'apparaissent pas sur les spectres XPS. C'est le cas par exemple du composé CF<sub>0,06</sub> obtenu par fluoration de noirs de carbone non activés.

L'ensemble des informations déduites de l'étude XPS des noirs de carbone N115 (positions en énergie de liaison, pourcentages relatifs et attributions des composantes) est résumé dans le tableau V.10.

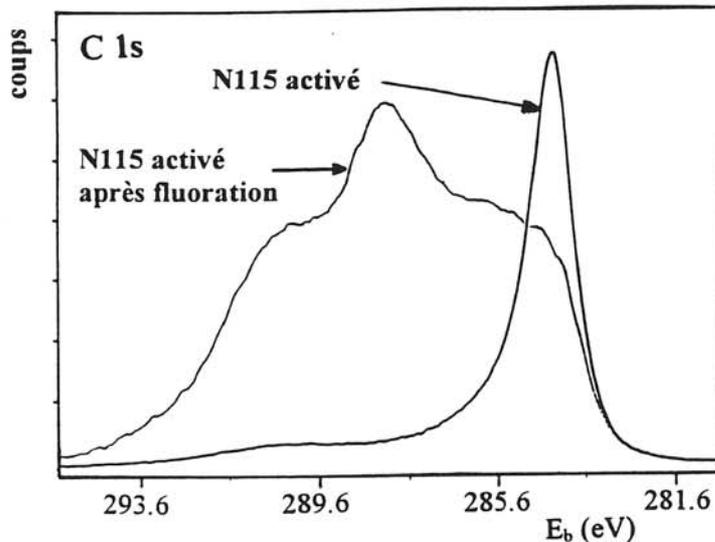
D'après les attributions proposées et les modifications des spectres XPS engendrées par la fluoration des noirs de carbone N115 non activés, on peut conclure que le fluor réagit essentiellement avec les atomes de carbone constituant les défauts de surface (zones désorganisées en périphérie des domaines graphitiques) pour former des liaisons C-F covalentes (type I). Une faible quantité d'atomes de fluor est également intercalée entre les domaines graphitiques interagissant de façon semi-covalente avec les atomes de carbone d'hybridation sp<sup>2</sup>. Enfin, il semblerait que des molécules de fluor soient physisorbées en surface en quantité non négligeable.

### c) Les noirs de carbone N115 activés

Parmi les noirs de carbone activés fluorés (voir tableau V.6), il nous a semblé préférable d'étudier les deux composés contenant les taux de fluor extrêmes à savoir  $CF_{0,17}$  et  $CF_{0,38}$ .

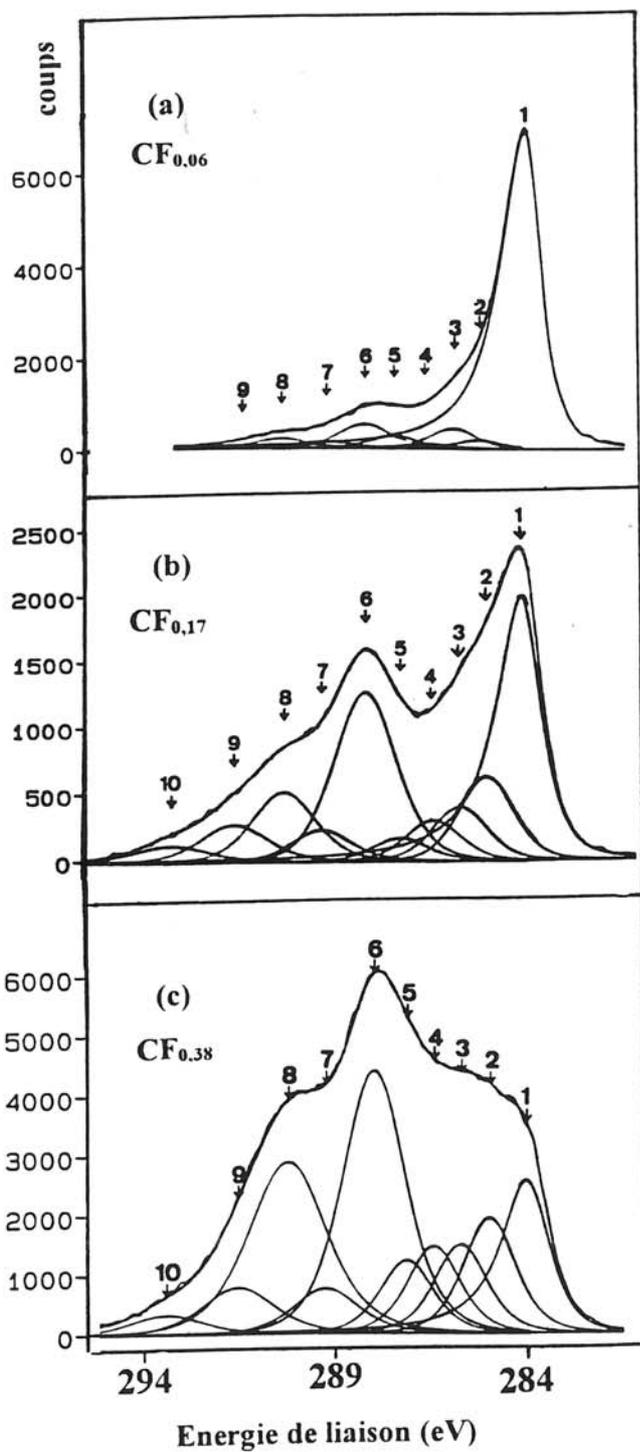
Les enveloppes C1s des noirs de carbone N115 activés avant et après fluoration (50%  $F_2$ , 300 heures, composé  $CF_{0,38}$ ) sont comparées à la figure V.15. Le spectre C1s après fluoration présente des modifications beaucoup plus marquées que celles observées pour les noirs de carbone non activés (voir figure V.14a). Les contributions des composantes associées aux liaisons C-F sont beaucoup plus importantes.

La fluoration gazeuse de noirs de carbone N115 activés sous 20%  $F_2$  pendant 2,5 heures d'une part et sous 50%  $F_2$  pendant 300 heures d'autre part permet d'obtenir respectivement les composés  $CF_{0,17}$  et  $CF_{0,38}$ . Les spectres C1s et F1s de ces deux composés sont représentés aux figures V.16, V.17 et V.18. Les attributions des composantes, identiques

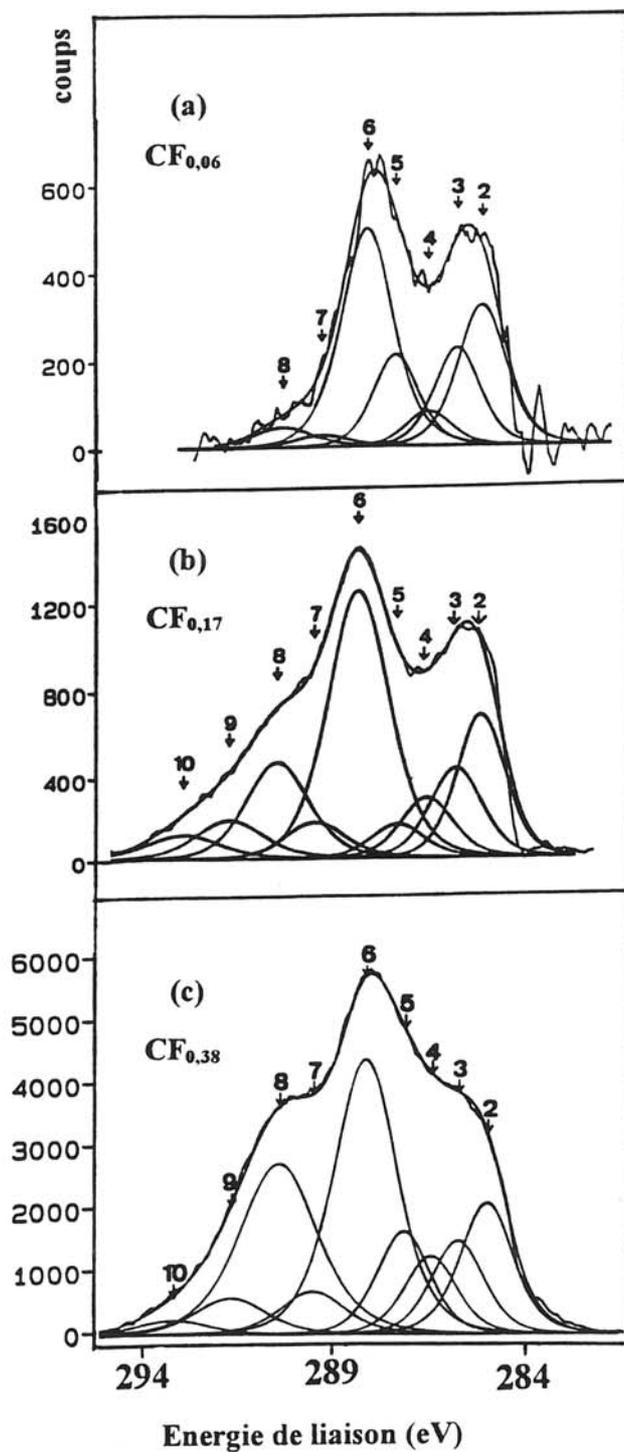


**Figure V.15:** Comparaison des enveloppes C1s des noirs de carbone N115 activés avant et après fluoration (composé  $CF_{0,38}$ ).

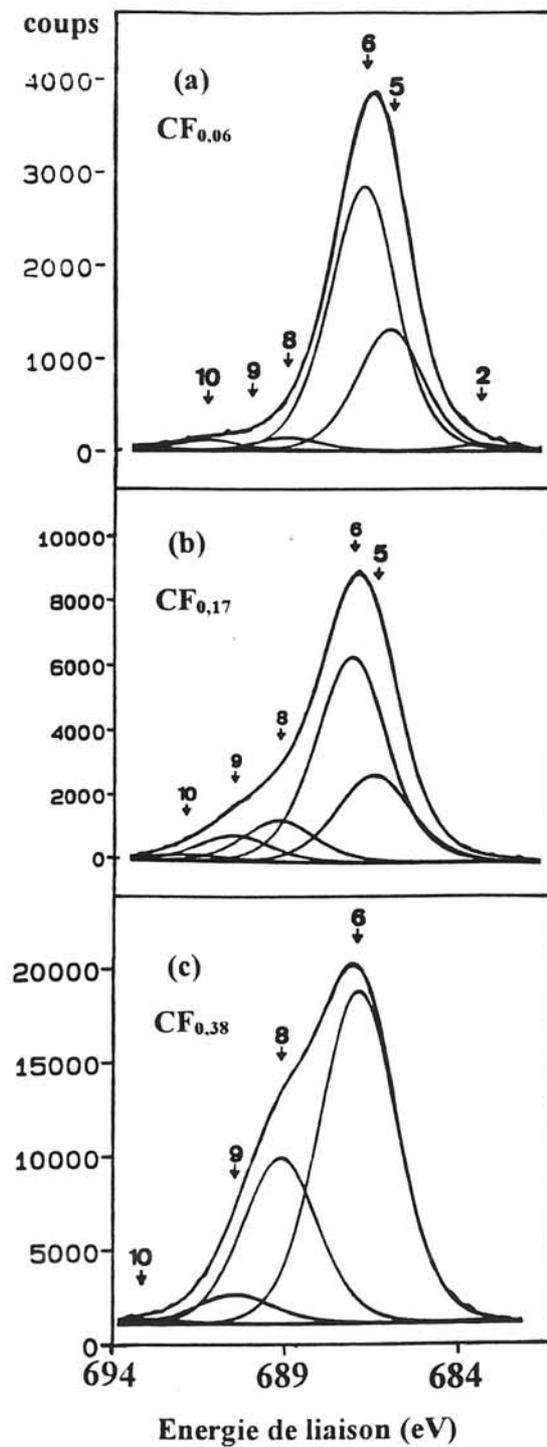
à celles définies précédemment, sont résumées dans le tableau V.11. Nous remarquons tout d'abord que les liaisons C-F semi-covalentes sont toujours détectées à la surface du composé  $CF_{0,17}$ . En effet, le spectre F1s est constitué d'une composante F1s (5) à 686,6 eV. Toutefois, leur contribution est plus réduite que dans le cas du composé  $CF_{0,06}$  (N115 non activés). Lorsque le taux de fluoration augmente les noirs de carbone contiennent de moins en moins d'espèces fluorées intercalées en surface. Ces liaisons semi-covalentes ne sont d'ailleurs plus



**Figure V.16:** Spectres C1s des noirs de carbone N115 non activés <sup>a)</sup> et activés <sup>b,c)</sup> fluorés.



**Figure V.17:** Spectres C1s de différence digitale des noirs de carbone N115 non activés <sup>a)</sup> et activés <sup>b,c)</sup> fluorés.



**Figure V.18:** Spectres F1s des noirs de carbone N115 non activés <sup>a)</sup> et activés <sup>b,c)</sup> fluorés.

	N115 activé				Numérotation et attribution des composantes	
	CF <sub>0,17</sub>	CF <sub>0,22</sub>	CF <sub>0,38</sub>			
C1s	284,2 (19,2%)	284,3 (36,3%)	284,2 (9%)	1	* C-C sp <sup>2</sup> (C aromatiques)	
	285,1 (6%)	285,2 (7,3%)	285,2 (6%)	2	* C-C sp <sup>3</sup> aliphatique et contamination (C-H)	
	285,9 (3,7%)	286,0 (3,6%)	285,9 (4,6%)	3	* C(sp <sup>2</sup> )-O (phénol), C-OR et C(sp <sup>3</sup> ) aliphatique: effet inductif d'un fluor (C-CF)	
	286,6 (2,1%)	286,6 (1,2%)	286,6 (4,6%)	4	* C(sp <sup>3</sup> )-O (C-OR), C=O et C(sp <sup>3</sup> ) aliphatique: effet inductif (C-CF <sub>2</sub> )	
	287,4 (1,7%)	287,4 (2%)	287,3 (-)	5	* C(sp <sup>2</sup> )-F semi-covalente	
	(-)	(-)	(3,8%)		* C(sp <sup>3</sup> )-O en position α d'un groupement CF ou CF <sub>2</sub> .	
	288,3 (12,7%)	288,1 (13,6%)	288,2 (16,3%)	6	* C-F covalentes (type I) en périphérie des domaines graphitiques	
	289,4 (2,5%)	289,1 (1,9%)	289,4 (2,9%)	7	* CF-CF ou CF-CF <sub>2</sub> (type I)	
	290,4 (2,3%)	290,3 (2,6%)	290,4 (5%)	8	* CF en bordure des îlots fluorés (CF) <sub>n</sub> plissés (type II)	
	(3,2%)	(2,2%)	(8,5%)		* CF <sub>2</sub> (type I) en bordure des domaines graphitiques	
F1s	291,7 (3,3%)	291,7 (1,4%)	291,7 (3,3%)	9	* C(sp <sup>3</sup> )-F covalentes (type II) type fluorures de graphite	
	293,4 (1,1%)	293,1 (0,7%)	293,6 (1,4%)	10	* C(sp <sup>3</sup> )-F covalentes (type II) avec effet de charge	
	(0,6%)	(0,2%)	(-)		* C(sp <sup>3</sup> )-F covalentes (type II) avec effet de charge	
	686,6 (7,6%)	685,7 (-)	-	5	* CF <sub>3</sub> (type I)	
	(1,5%)	(0,8%)			* Molécules F <sub>2</sub> adsorbées en surface	
	(13,8%)	(14,9%)	(10,9%)		* F-C semi-covalentes	
	687,6 (2,6%)	687,1 (4,2%)	687,0 (8,6%)	6	* F-C covalentes (type I)	
	(2,5%)	(1,4%)	(-)		* CF <sub>2</sub> (type I)	
	689,4 (4,3%)	689,4 (1,5%)	689,3 (9,7%)	8	* CF <sub>3</sub> (type I)	
	(3%)	(0,6%)	(2,1%)	9	* F-C(sp <sup>3</sup> ) covalentes (type II)	
692,3 (0,9%)	-	693,4 (0,3%)	10	* F-C(sp <sup>3</sup> ) covalentes (type II) avec effet de charge		
O (%)	5,1	3	2,4			
F/C	0,62	0,32	0,49			

**Tableau V.10: Energies de liaison C1s et F1s, quantités relatives de C, F et O (%) et rapports F/C de noirs de carbone N115 activés fluorés.** Les spectres XPS correspondants sont représentés aux figures V.16 à V.18. Les tirets indiquent que la contribution est nulle.

détectées pour le composé  $CF_{0,38}$ . Par conséquent, l'intercalation du fluor entre les domaines graphitiques est une étape mineure du processus de fluoration des noirs de carbone activés.

A l'inverse, la quantité de liaisons C-F covalentes (type I) augmente avec le taux de fluoration. En effet, l'intensité de la composante C1s (6) ne cesse d'augmenter (voir figure V.16) et devient même majoritaire sur le spectre du composé  $CF_{0,38}$ . Comme indiqué précédemment (voir V.3.1), l'activation augmente la concentration de sites réactifs en surface, d'une part en rendant des domaines graphitiques sous-jacents accessibles au fluor par formation de porosité et d'autre part en formant des liaisons C-O par augmentation de la teneur en oxygène. Ainsi, puisque le fluor réagit préférentiellement avec les atomes de carbone constituant ces sites [V.10], la réactivité des noirs de carbone est considérablement augmentée. C'est pourquoi la concentration des liaisons C-F covalentes (type I) est beaucoup plus prononcée après activation des noirs de carbone.

Par ailleurs, la composante C1s (8) relative aux liaisons  $C(sp^3)$ -F covalentes (type II) des unités structurales polyalicycliques plissées similaires aux fluorures de graphite devient significative. Dès lors que les noirs de carbone sont activés, l'intensité de cette composante s'accroît avec le taux de fluoration (voir figures V.16 et V.17).

De plus, on remarque que la composante graphitique (1) reste majoritaire sur l'enveloppe C1s du composé  $CF_{0,17}$ , indiquant de ce fait que de nombreux domaines graphitiques n'ont pas été modifiés malgré la réactivité accrue. Ce n'est que pour des taux de fluoration beaucoup plus élevés ( $CF_{0,38}$ ), obtenus dans notre cas pour des temps de traitement relativement longs (300 heures) que la contribution de ces domaines diminue.

On remarque également sur les spectres C1s (Figure V.16) que l'évolution des intensités de la composante (1) est inversement corrélée à celle des intensités de la composante (8). Autrement dit, la contribution des domaines graphitiques diminue alors que celle des liaisons  $C(sp^3)$ -F covalentes (type II) augmente. La formation des îlots fluorés à structure polyalicyclique plissée correspond donc à la fluoration des domaines graphitiques. Ces îlots fluorés atteignent des dimensions suffisantes pour induire localement des effets de charge résultant de la photoémission (apparition des composantes C1s 9 et 10).

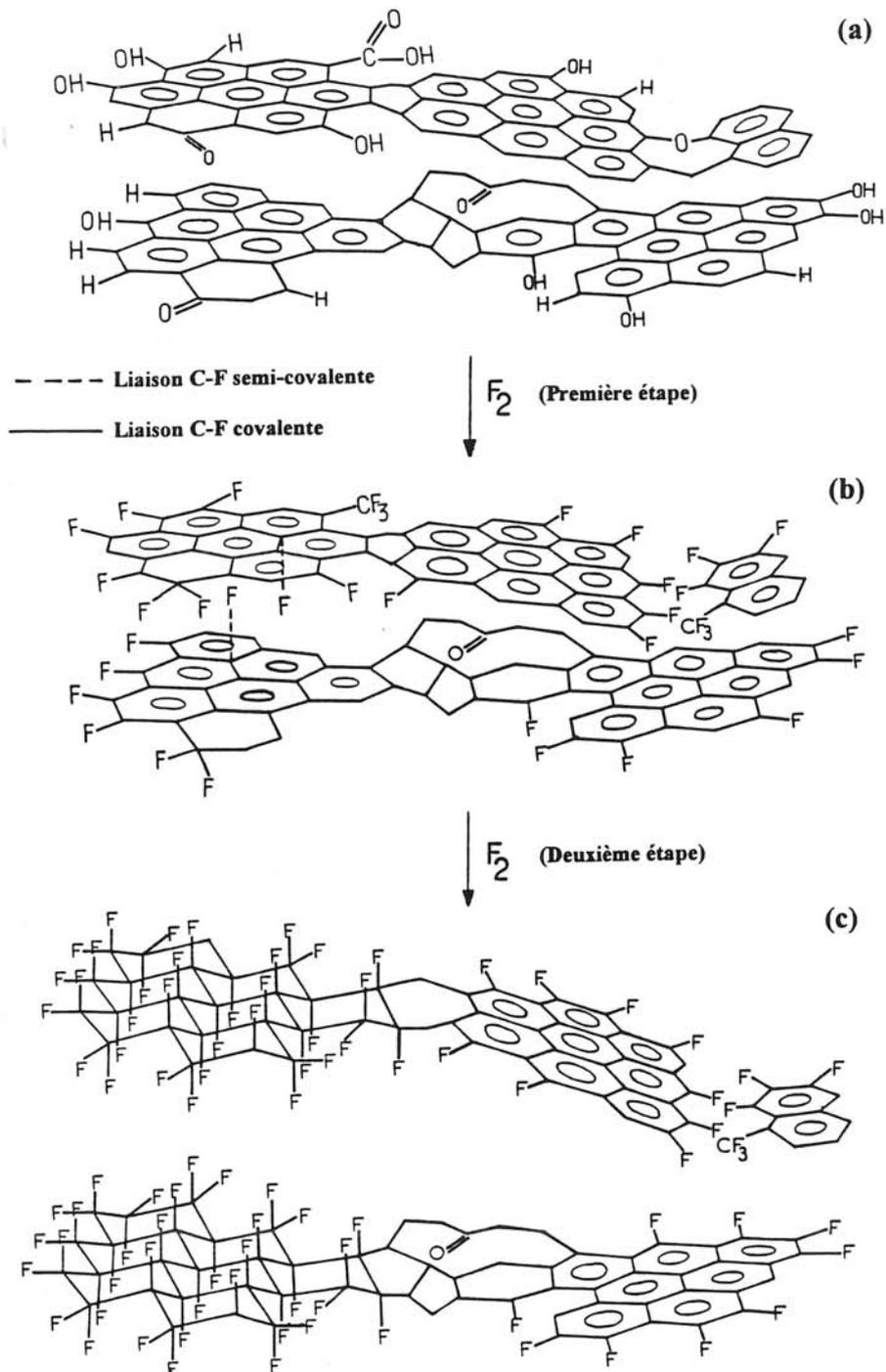
L'interprétation de l'évolution des spectres XPS des noirs de carbone N115 (non activés et activés) fluorés nous a permis d'obtenir de nombreuses informations sur la nature des liaisons C-F formées en surface. En outre, leur formation a pu être corrélée à la structure d'origine des noirs de carbone. Ainsi, nous sommes en mesure de proposer un mécanisme de fluoration.

### V.3.1.3.Mécanisme de fluoration des noirs de carbone N115

Un schéma réactionnel représentant les deux étapes essentielles du processus de fluoration est proposée à la figure V.19. Comme indiqué par l'interprétation des spectres XPS des noirs de carbone non activés, le fluor réagit dans un premier temps dans les zones de moindre organisation sur des sites porteurs d'hétéroatomes. Ainsi, il se forme en surface des liaisons C-F covalentes (type I) par réaction du fluor avec des atomes de carbone des sites réactifs (substitution d'un fluor à un hydrogène ou à un oxygène) (voir figures V.19a et b). Ces interactions qui constituent la première étape du mécanisme, affectent essentiellement la périphérie des particules et ne modifient pas l'hybridation  $sp^2$  des atomes de carbone des domaines graphitiques. En raison de la saturation de ces sites périphériques, le fluor n'est pas capable de pénétrer à l'intérieur de la particule, la fluoration est limitée à cette étape (cas des noirs de carbone N115 non activés). Un faible taux d'espèces fluorées s'intercale toutefois dans les domines graphitiques et une quantité non négligeable de molécules de fluor est également adsorbées en surface.

Un second stade de fluoration est atteint pour les noirs de carbone N115 activés. La formation de liaisons C=O pendant l'activation provoque la perte locale d'aromaticité et une diminution de la stabilité des domaines aromatiques (Figure V.19a), facilitant ainsi la fixation du fluor [V.21]. Par ailleurs, l'addition de fluor sur une double liaison C=C rompt la liaison  $\pi$  provoquant la perte de l'aromaticité du cycle qui s'étend ensuite au domaine entier. Les atomes de carbone perdent alors leur caractère  $sp^2$  pour adopter l'hybridation  $sp^3$ . Ils réagissent d'autant plus facilement avec le fluor car la stabilité du cycle est réduite [V.21]. De plus, par simple effet stérique, les domaines deviennent plissés. Cette addition du fluor sur une double liaison C=C engendre la fluoration du domaine graphitique par formation d'îlots fluorés, qui adoptent la structure polyalicyclique plissée similaire à celle des fluorures de graphite (voir figure V.19c). Toutefois, certains domaines graphitiques coexistent au voisinage des zones fluorées. Par conséquent, à température ambiante, le fluor ne réagit que sur des sites accessibles en surface. Bien que Luly et al. [V.11] indiquent que seule une fluoration à haute température ( $> 200^\circ\text{C}$ ) permet au processus de fluoration de se poursuivre à l'intérieur des particules après avoir été amorcé en surface, on peut noter que nous obtenons un résultat similaire par fluoration à température ambiante dans les conditions décrites précédemment. En effet, on note la quasi-disparition de la contribution graphitique à la surface du composé  $\text{CF}_{0,38}$ . Par conséquent, la fluoration à température ambiante de noirs de carbone préalablement activés

permet toutefois d'atteindre une réactivité élevée confirmée par un taux de recouvrement égal à 128% (voir tableau V.7).



**Figure V.19:** Schéma réactionnel de la fluoration des noirs de carbone: <sup>a)</sup> Structure initiale des noirs de carbone, <sup>b)</sup> 1<sup>ère</sup> étape: formation de liaisons C-F covalentes (type I) par réaction du fluor avec les atomes de carbone en périphérie des domaines graphitiques et <sup>c)</sup> 2<sup>ème</sup> étape: formation d'îlots fluorés à structure polyalicyclique plissée.

## V.3.2. Fluoration d'autres types de noirs de carbone

### V.3.2.1. Influence de la morphologie et de la microstructure des noirs de carbone

Comme indiqué au paragraphe V.2, les noirs de carbone étudiés (le noir extra-conducteur XE-2, les noirs au four N115, N326 et N772 et le noir thermique MT N990) présentent des morphologies et structures différentes. Afin d'étudier l'influence de ces caractéristiques sur la réactivité des noirs de carbone, les cinq types de noirs non activés ont été traités sous 1 bar d'un mélange gazeux contenant 50% de F<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub> pendant 70 heures. Les prises de masse obtenues ainsi que les données déduites des analyses élémentaires et XPS sont rassemblées dans le tableau V.11. Les spectres XPS C1s à haute résolution, C1s (différence digitale) et F1s sont respectivement représentés aux figures V.20, V.21 et V.22. La déconvolution et les attributions des composantes sont identiques à celles proposées précédemment (voir V.3.1.2. et tableau V.10). Les informations obtenues à partir de l'analyse XPS des noirs de carbone non activés fluorés sont rassemblées dans le tableau V.12.

Nous remarquons que la teneur en fluor fixé augmente avec la surface spécifique. Cependant, ces deux paramètres ne varient pas de façon proportionnelle. Ces observations, en accord avec Watanabe et al. [V.9], indiquent que la texture n'est pas le seul paramètre qui régit la réactivité des noirs de carbone vis-à-vis du fluor. En effet, l'aspect qualitatif des spectres XPS C1s (Figure V.20) n'évolue pas d'un type de noir à l'autre. En plus de la composante

Type de noirs	Prise de masse (%)	Teneur en fluor: Analyse élémentaire (% massique)	Taux de recouvrement T (%)	$([F]/[C])_{PM}$	$([F]/[C])_{AE}$	$([F]/[C])_{XPS}$	$\frac{([F]/[C])_{XPS}}{([F]/[C])_{AE}}$
XE-2	58	30,70	16,7	0,37	0,28	0,35	1,36
N115	10	6	21	0,06	0,04	0,19	4,75
N326	8	6,10	37,4	0,05	0,04	0,34	8,50
N772	4	3	56,4	0,02	0,02	0,29	14,50
MT N990	2	1,55	105	0,01	0,01	0,44	44,00

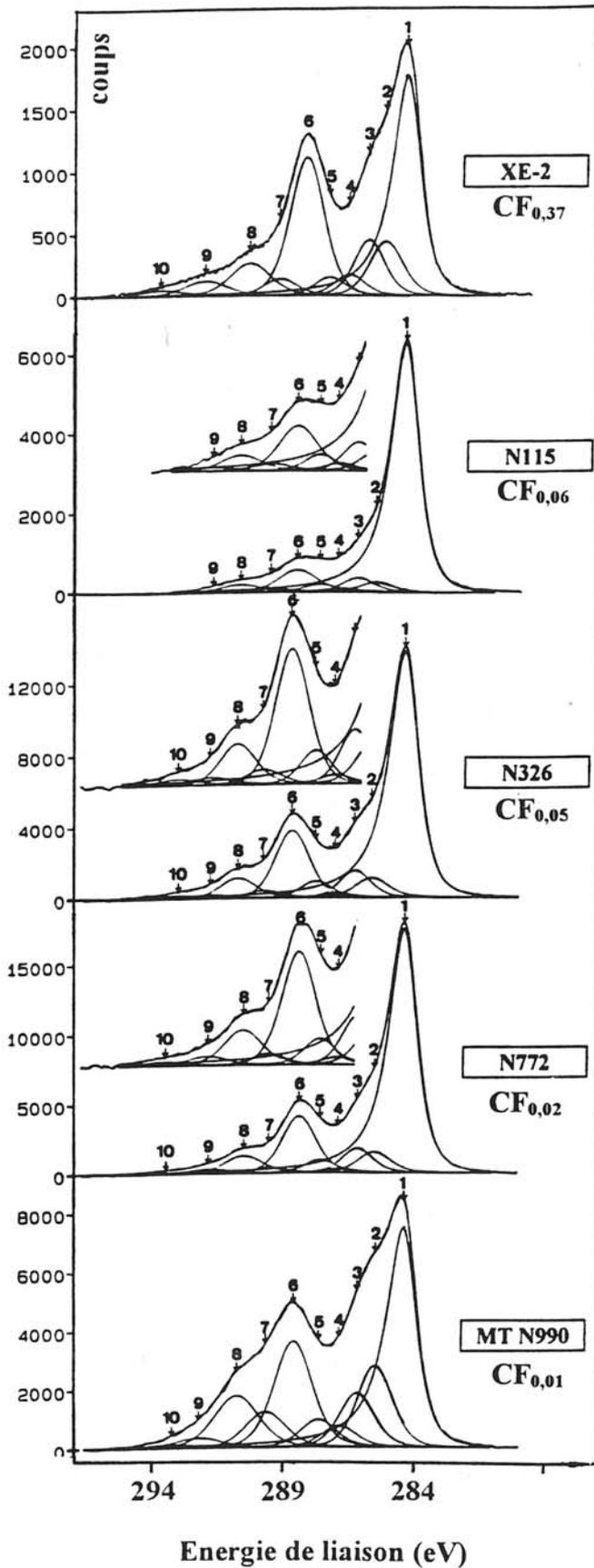
**Tableau V.11:** Teneurs en fluor contenu dans des noirs de carbone non activés après fluoration sous 50% F<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub> pendant 70 heures à température ambiante. Rapports [F]/[C] déterminés par prise de masse (PM), analyse élémentaire (AE) et XPS .

graphitique (1) qui reste majoritaire, on retrouve la contribution relative aux liaisons C-F covalentes (type I) de manière plus ou moins marquée selon le type de noir de carbone (composante C1s 6). Par conséquent, le mécanisme de fluoration est identique pour les cinq noirs de carbone étudiés. Les informations quantitatives sont donc corrélées à la densité de défauts de surface c'est-à-dire à la structure du noir de carbone qui joue également un rôle capital. C'est pourquoi les taux de recouvrement T diffèrent fortement d'un type de noir de carbone à un autre (voir tableau V.11).

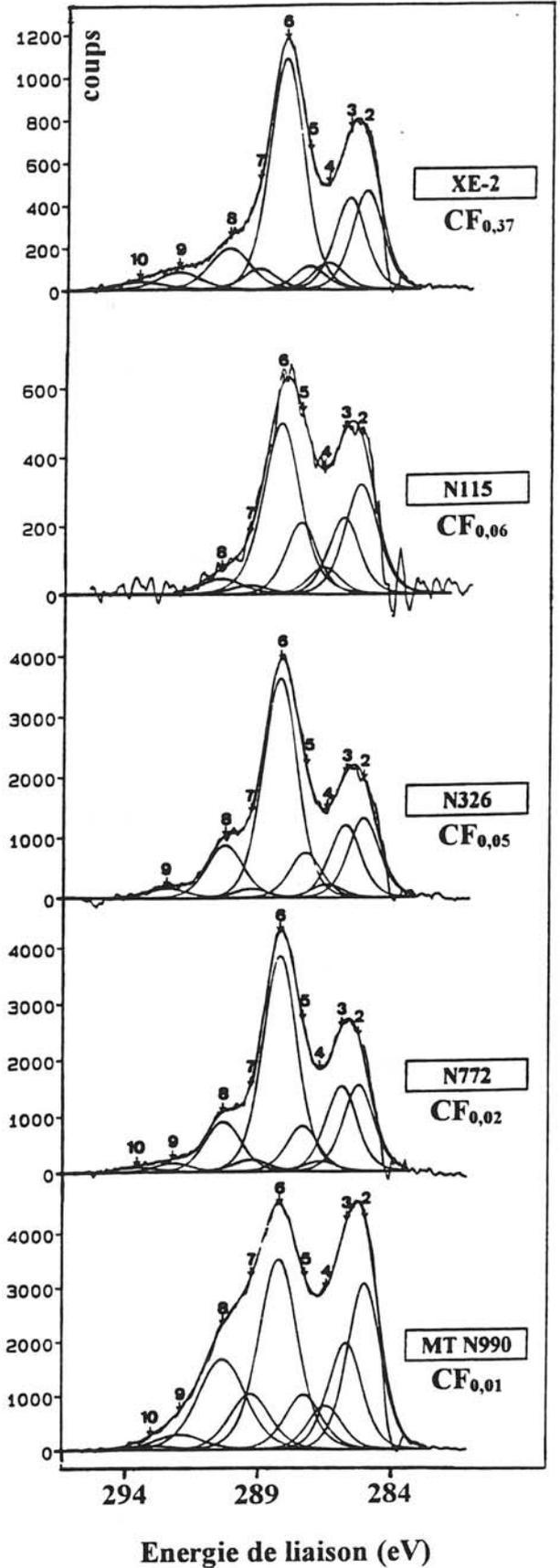
De plus, comparativement aux prises de masse, les teneurs en fluor détectées par XPS varient de façon beaucoup moins prononcée et ne sont pas corrélées aux surfaces spécifiques. Le composé  $CF_{0,01}$  (MT N990) est caractérisé par un rapport  $(F/C)_{XPS}$  de 0,44 supérieur à ceux des autres noirs de carbone alors que la teneur en fluor égale à 1,55% (massique) est la plus faible. Ceci est confirmé par les spectres C1s (Figure V.20 et 21) et F1s (Figure V.22) de ce composé  $CF_{0,01}$  sur lesquels la contribution des liaisons C-F covalentes ( $E_b$  C1s > 288 eV) est la plus marquée de la série. Remarquons qu'à la surface du noir thermique fluoré, les liaisons C-F semi-covalentes ne sont pas détectées car le spectre F1s ne présente pas de composante à  $E_b < 687$  eV. Le fluor n'est lié que de façon covalente avec les atomes de carbone.

En fait, l'analyse de surface par XPS reflète l'influence du degré de désorganisation structurale présent à la surface, alors que l'analyse élémentaire rend compte de l'effet de la texture. D'après la nature des noirs de carbone étudiés, la désorganisation (l'organisation) structurale en surface diminue (augmente) avec la surface spécifique. C'est pourquoi les rapports F/C déduits de l'analyse élémentaire et de l'XPS n'évoluent pas de la même manière avec la surface spécifique.

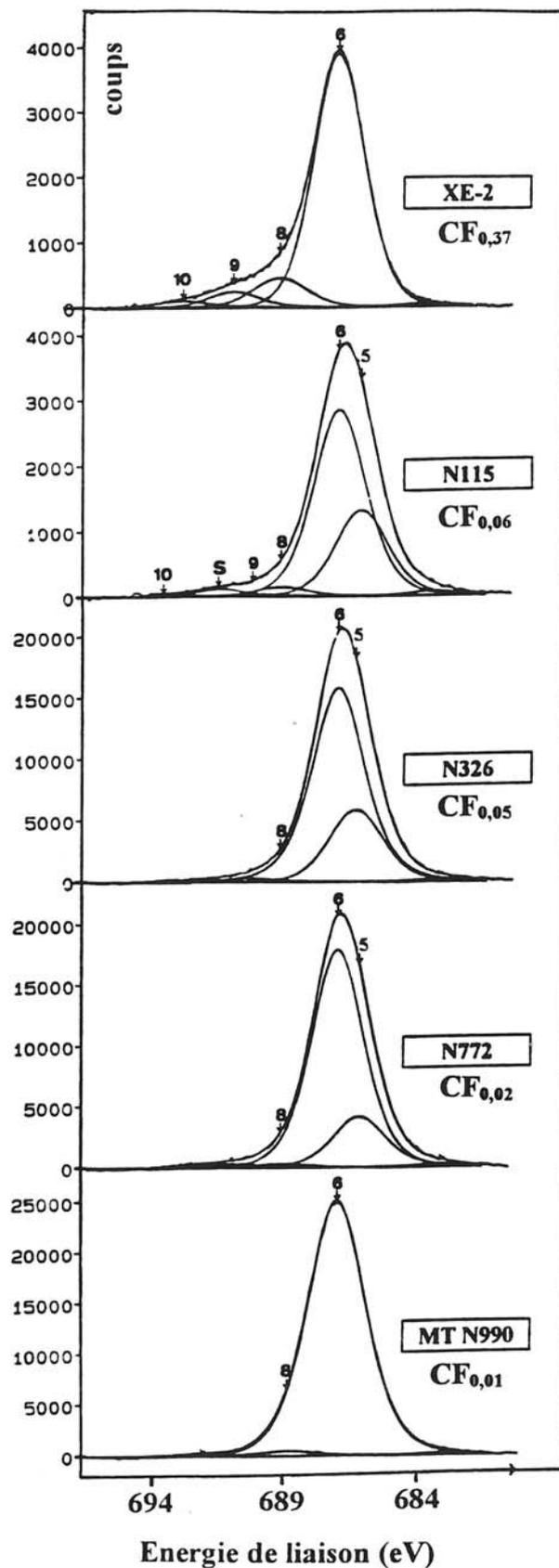
Papirer et al. [V.22, V.23] indiquent que la bromation et la chloration à haute température ( $\approx 450^\circ C$ ) sont caractérisées par une diffusion des atomes de brome et de chlore dans les particules. Ces auteurs obtiennent des rapports  $([X]/[C])_{XPS} / ([X]/[C])_{AE}$  pour  $X = Br$  et  $Cl$  relativement faibles et même voisins de 1. Les rapports beaucoup plus élevés que nous obtenons pour la fluoration (voir tableau V.11) confirment la limitation de la réactivité du fluor à la surface des particules. Le fluor ne pénètre pas à l'intérieur de la particule. D'autre part, le rapport  $([F]/[C])_{XPS} / ([F]/[C])_{AE}$  varie significativement d'un type de noir à un autre. Ces différences sont reliées à l'influence de caractéristiques structurales et morphologiques des noirs de carbone sur la réactivité du fluor en surface.



**Figure V.20:** Spectres C1s des différents noirs de carbone non activés fluorés dans les conditions suivantes: 50% F<sub>2</sub> pendant 70h à température ambiante.



**Figure V.21:** Spectres C1s de différence digitale des noirs de carbone non activés fluorés dans les conditions suivantes: 50% F<sub>2</sub> pendant 70h à température ambiante.



**Figure V.22:** Spectres F1s des différents noirs de carbone non activés fluorés dans les conditions suivantes: 50% F<sub>2</sub> pendant 70h à température ambiante.

		Numérotation et attribution des composantes									
	MT N990 CF <sub>0,01</sub>	N772 CF <sub>0,02</sub>	N326 CF <sub>0,05</sub>	N115 CF <sub>0,06</sub>	XE-2 CF <sub>0,37</sub>						
C1s	284 (32,4%)	284 (18,8%)	283,9 (47,6%)	283,9 (63,6%)	284,4 (28,8%)	1	* C-C sp <sup>2</sup> (C aromatiques)				
	285,1 (6%)	285,1 (3,8%)	285,1 (3,4%)	285,1 (1,8%)	285,2 (6,5%)	2	* C-C sp <sup>3</sup> aliphatique et contamination (C-H)				
	285,8 (5%)	285,8 (5,3%)	285,8 (5,5%)	285,8 (3,5%)	285,8 (7,5%)	3	* C(sp <sup>2</sup> )-O (phénol), C-OR et C(sp <sup>3</sup> ) aliphatique: effet inductif d'un fluor (C-CF)				
	286,5 (2,2%)	286,5 (0,5%)	286,5 (0,8%)	286,5 (0,8%)	286,6 (1,8%)	4	* C(sp <sup>3</sup> )-O (C-OR) et C=O et C(sp <sup>3</sup> ) aliphatique: effet inductif (C-CF <sub>2</sub> )				
	287,3 (-) (2,8%)	287,4 (1,4%)	287,3 (1,5%)	287,0 (1,9%)	287,3 (-) (1,5%)	5	* C(sp <sup>2</sup> )-F semi-covalente * C(sp <sup>3</sup> )-O en position α d'un groupement CF ou CF <sub>2</sub> .				
	288,2 (11,5%)	288 (10%)	288,1 (11,2%)	287,9 (5,5%)	288,2 (16,3%)	6	* C-F covalentes (type I) en périphérie des domaines graphitiques				
	289,2 (2,6%)	289,2 (0,5%)	289,2 (0,6%)	289,0 (1,5%)	289,2 (1,5%)	7	* CF-CF ou CF-CF <sub>2</sub> (type I)				
	290,3 (5,1%)	290,1 (2,1%)	290,2 (2,9%)	290,1 (-)	290,3 (0,9%)	8	* CF en bordure des îlots fluorés (CF) <sub>n</sub> plissés (type II)				
	(-)	(0,3%)	(-)	(2,5%)	(2,6%)		* CF <sub>2</sub> (type I) en bordure des domaines graphitiques				
	-	-	-	291,2 (0,5%)	291,8 (1,4%)	9	* C(sp <sup>3</sup> )-F covalentes (type II) type fluorures de graphite				
293,9 (-) (0,9%)	-	-	-	293,7 (1,3%)	10	* C(sp <sup>3</sup> )-F covalentes (type II) avec effet de charge					
-	686,2 (2,2%)	686,4 (4,5%)	686,4 (1,7%)	-	5	* Molécules F <sub>2</sub> adsorbées en surface					
(13,5%)	(9,9%)	(2%)	(2,9%)	-		* F-C semi-covalentes					
687,1 (12%)	687 (5,2%)	687 (5,6%)	687,1 (-)	687,3 (1,1%)	6	* F-C covalentes (type I)					
(3,6%)	(1,2%)	(1,8%)	(-)	(0,6%)		* CF <sub>2</sub> (type I)					
689,2 (1%)	688,9 (0,3%)	-	689,3 (0,5%)	689,1 (2,4%)	8	* F-C(sp <sup>3</sup> ) covalentes (type II)					
-	-	-	690,4 (0,2%)	690,9 (1,6%)	9	* F-C(sp <sup>3</sup> ) covalentes (type II) avec effet de charge					
-	-	-	691,5 (0,6%)	692,6 (0,6%)	10	* F-C(sp <sup>3</sup> ) covalentes (type II) avec effet de charge					
O (%)	1,4	1	1,5	2,8	1,1						
F/C	0,44	0,29	0,34	0,19	0,35						

**Tableau V.12: Energies de liaison C1s et F1s, quantités relatives de C, F et O (%) et rapports F/C de noirs de carbone non activés fluorés (50% F<sub>2</sub>, 70h).** Les spectres XPS correspondants sont représentés aux figures V.16 à V.18. Les tirets indiquent que la contribution est nulle.

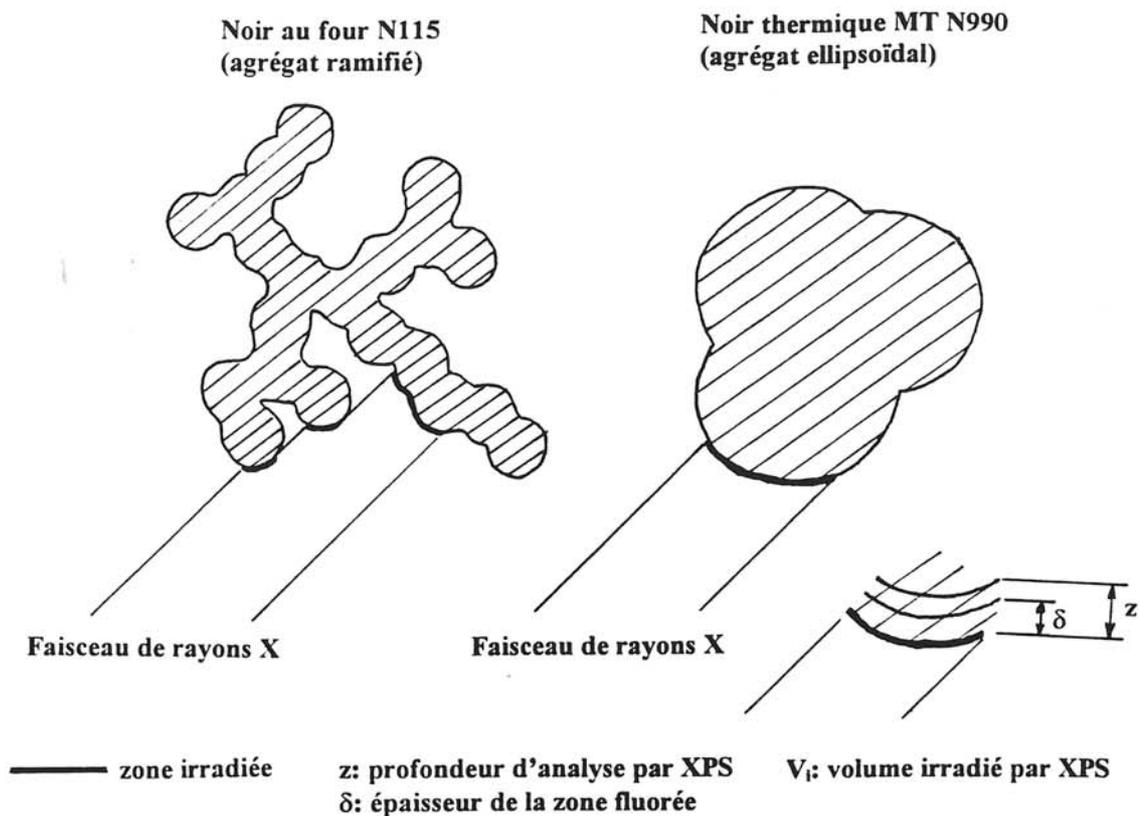
### a) Influence de la porosité des noirs de carbone

Lorsque le fluor réagit en surface dans des sites de porosité ouverte, on peut supposer selon la taille des pores qu'une partie du fluor fixé ne soit pas détectée par XPS en raison de son éloignement par rapport à la surface externe; Ainsi, le rapport  $([F]/[C])_{XPS} / ([F]/[C])_{AE}$  devrait diminuer lorsque le taux de porosité ouverte augmente. Dans le cadre de notre étude, la teneur en porosité ouverte s'accroît comme suit: MT N990 et N772  $\ll$  N326 et N115  $\ll$  XE-2. Pour les noirs XE-2, la faible valeur du rapport  $([F]/[C])_{XPS} / ([F]/[C])_{AE}$  de 1,36 (voir tableau V.11) est en grande partie corrélée à la porosité ouverte qui représente 70% de la surface spécifique. Par contre, pour MT N990 et N772, la porosité ouverte est inexistante. Enfin, elle ne représente que 20 à 25% de la surface spécifique pour les noirs de carbone N326 et N115. Par conséquent, pour les noirs thermiques et au four, la porosité ouverte est beaucoup trop réduite pour qu'elle intervienne de façon significative dans l'évolution du rapport  $([F]/[C])_{XPS} / ([F]/[C])_{AE}$  en fonction de la surface spécifique (voir tableau V.11).

### b) Influence de la forme et de la structure des agrégats

La quantité de fluor fixé  $([F]/[C])_{AE}$  dépend de la surface réactive ramenée au volume total non poreux qui est fonction de la forme et de la structure des agrégats.

La zone explorée par XPS dépend essentiellement de la forme des agrégats. L'illustration de la structure texturale des noirs de carbone N115 et MT N990 à la figure V.23 montre que le volume  $V_i$  irradié par XPS est similaire d'un type de noirs de carbone à l'autre bien que la zone irradiée ne soit pas répartie en surface de la même façon. Le volume  $V_i$  est corrélé à une fraction d'atomes de carbone en surface. Par conséquent,  $([F]/[C])_{XPS} / ([F]/[C])_{AE}$  est inversement proportionnel à  $V_i$ . Si l'on ramène ce volume au volume total non poreux ( $V_t$ ), le rapport  $([F]/[C])_{XPS} / ([F]/[C])_{AE}$  est proportionnel à  $V_i / V_t$ . Ainsi, l'écart entre  $([F]/[C])_{XPS}$  et  $([F]/[C])_{AE}$  est d'autant plus marqué que le volume total est élevé. Comme le montre la figure V.23, ce dernier augmente avec la taille des particules qui évolue comme suit: XE-2 < N115 < N326 < N772 < MT N990. L'évolution du rapport  $([F]/[C])_{XPS} / ([F]/[C])_{AE}$  est beaucoup plus élevée pour des unités texturales sphéroïdales (noirs thermiques, figure V.23b) que pour les autres noirs de carbone constitués majoritairement d'agrégats linéaires et ramifiés (noirs au four N115, figure V.23a).



**Figure V.23:** Schématisation de la zone explorée par XPS en fonction de la texture des noirs de carbone: Cas des noirs au four N115 et thermiques MT N990.

Bien que les noirs N115 et XE-2 possèdent des particules et des agrégats de taille similaire, les XE-2 sont caractérisés par une teneur en vide interne beaucoup plus élevée (voir V.2). En raison de leur éloignement par rapport à la surface externe, les atomes de fluor localisés dans ces vides internes ne sont que partiellement détectés par XPS. Ainsi, le rapport  $([F]/[C])_{XPS} / ([F]/[C])_{AE}$  des noirs XE-2 est plus faible que celui des noirs N115.

### c) Influence de l'ordre structural graphitique en surface

D'après le mécanisme de fluoration des noirs de carbone (voir V.3.1.3.), la réactivité dépend également du degré d'ordre structural ou autrement dit du caractère graphitique en surface.

L'étape essentielle du mécanisme de fluoration est la formation de liaisons C-F covalentes par substitution ou par addition sur des sites réactifs (défauts de surface). Le noir thermique synthétisé à 1100°C est celui qui possède l'organisation structurale la plus réduite et par conséquent la densité de défauts (ou de sites réactifs) la plus élevée. De ce fait, sa réactivité en surface est la plus importante. C'est pourquoi, parmi les noirs de carbone étudiés, le rapport  $([F]/[C])_{XPS}$  de 0,44 est le plus élevé (voir tableau V.11). Par ailleurs, les spectres C1s et F1s (Figures V.20 et 22) du composé  $CF_{0,01}$  (MT N990) révèlent la formation de groupements CF et  $CF_2$  covalents en surface et l'absence des liaisons C-F semi-covalentes. Malgré la réactivité accrue, la réaction du fluor à la surface du noir MT N990 ne forme pas d'îlots fluorés de structure polyalicyclique plissée identique aux fluorures de graphite. En ce qui concerne les noirs au four, les spectres F1s présentent une composante (5) située à 686,6 eV qui est attribuée à la fois aux liaisons F-C semi-covalentes et aux espèces fluorées adsorbées en surface (voir tableau V.12). La contribution de ces espèces dans le calcul du rapport  $([F]/[C])_{XPS}$  explique la différence peu marquée avec celui obtenu pour le noir thermique (voir tableau V.11).

De plus, bien que l'ordre structural des XE-2 soit largement supérieur à celui des autres noirs de carbone, le rapport  $([F]/[C])_{XPS}$  égal à 0,350 est supérieur à ceux des noirs au four et pratiquement du même ordre que celui des noirs MT N990. Puisque les particules des noirs de carbone XE-2 sont à la fois très poreuses et évidées intérieurement, on peut supposer que le fluor pénètre à l'intérieur des particules. L'épaisseur des coquilles vides de 3 à 6 nm [V.1 et V.5] étant inférieure à l'épaisseur de la zone explorée par XPS, ces atomes de fluor sont détectés. Contrairement aux autres noirs de carbone, le rapport  $([F]/[C])_{XPS}$  des XE-2 ne concerne donc pas uniquement les atomes de fluor fixés en surface externe mais également ceux localisés sur la surface interne des coquilles vides.

Le spectre F1s (Figure V.22) du composé  $CF_{0,37}$  (noir de carbone XE-2) est constitué d'une composante (6) majoritaire associée aux liaisons C-F covalentes (type I) formées en périphérie des domaines graphitiques. Cependant, on distingue également, par la présence de la composante F1s (8), la contribution significative des liaisons C-F covalentes (type II) associées à la fluoration des cycles aromatiques qui deviennent alors alicycliques plissés (type fluorures

de graphite). On peut supposer en raison de leur contribution relativement faible que ces îlots fluorés sont formés par réaction du fluor sur des domaines graphitiques de petite taille ayant une réactivité plus prononcée que ceux plus étendus. Remarquons par ailleurs que ce type de liaison C-F covalente (type II) n'est pas détecté à la surface des autres noirs de carbone fluorés dans les mêmes conditions. Les noirs XE-2 présentent donc une réactivité tout à fait particulière qui est corrélée à leur morphologie: forme des agrégats, vides internes, porosité ouverte et surface spécifique élevée.

En conclusion, la réactivité en surface externe des noirs de carbone avec le fluor diminue lorsque la cristallinité augmente.

### V.3.2.2. Influence du processus d'activation

Les conditions de fluoration des noirs de carbone activés sont résumées dans le tableau V.13. Comme pour les noirs N115 (voir V.3.1), les prises de masse des noirs N772 et MT N990 enregistrées sont plus élevées lorsqu'une activation à l'air a été réalisée préalablement à la fluoration (comparer les tableaux V.11 et V.13). Cependant, les rapports  $([F]/[C])_{XPS}$  n'augmentent pas dans les mêmes proportions. L'activation qui crée une porosité en surface permet au fluor d'accéder à des domaines graphitiques sous-jacents non détectés par XPS car trop éloignés de la surface. C'est pourquoi, la différence entre  $([F]/[C])_{XPS}$  et  $([F]/[C])_{AE}$  est moins marquée.

Par contre, l'activation des XE-2 n'améliore pas leur réactivité. En effet, les spectres C1s et F1s (Figures V.24 et V.25) des noirs XE-2 activés fluorés ( $CF_{0,30}$ ) sont identiques à ceux des XE-2 non activés fluorés ( $CF_{0,37}$ ). Au contraire, la réduction du temps de traitement (4 heures au lieu de 70) engendre une diminution de la prise de masse à 27% au lieu de 30,7% (voir tableau V.13).

Les spectres XPS C1s et F1s des noirs de carbone activés, représentés aux figures V.24 et V.25, possèdent la même allure que ceux exposés précédemment.

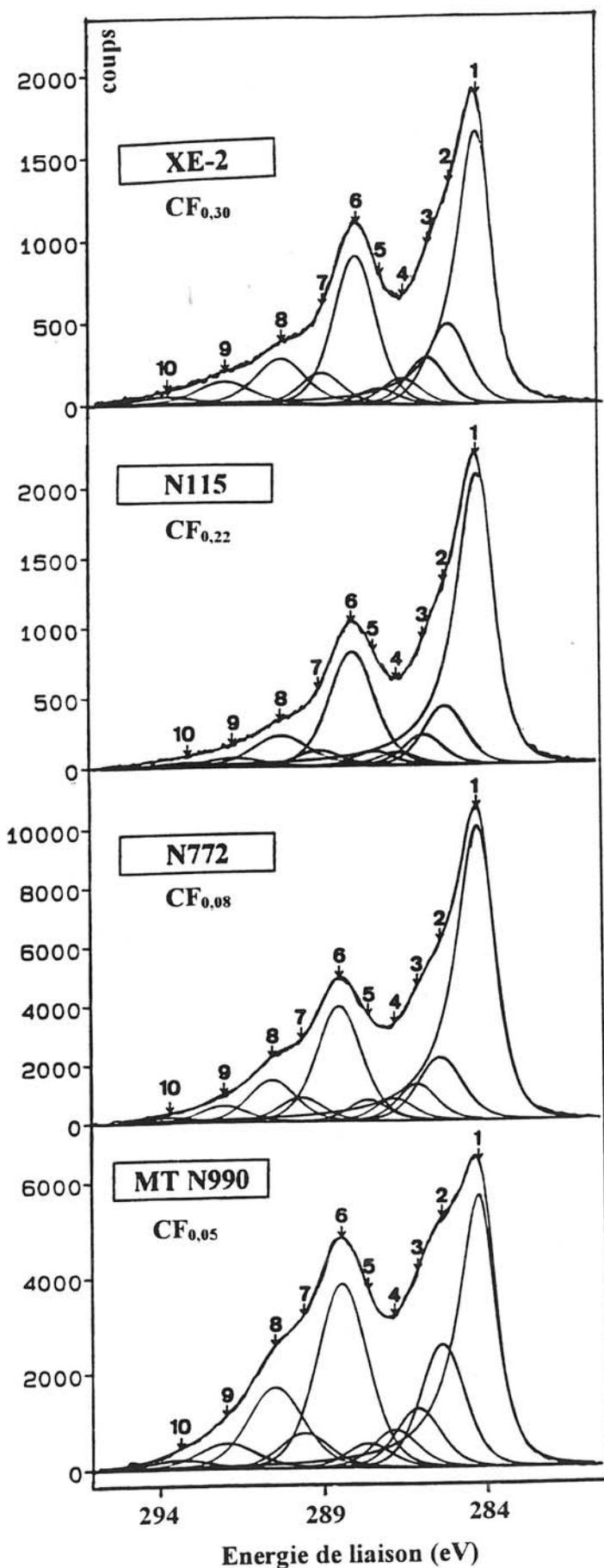
Comparativement aux résultats obtenus sans activation (voir figures V.20, V.21 et V.22), on note sur les spectres des noirs au four activés fluorés une nette diminution de la composante F1s (5) relative aux espèces fluorées intercalées entre les domaines graphitiques ou adsorbées en surface. La quasi-totalité du fluor est donc liée de façon covalente aux atomes de carbone. Comme précédemment, la quantité de liaisons C-F covalentes (type I) reste prédominante (composante F1s 6 de la figure V.25). Sur les spectres F1s des noirs au four et

thermiques, on remarque l'apparition de la composante (8). Pour ces noirs de carbone, l'activation permet de fluorer une partie des domaines graphitiques en formant des liaisons C(sp<sup>3</sup>)-F covalentes (type II).

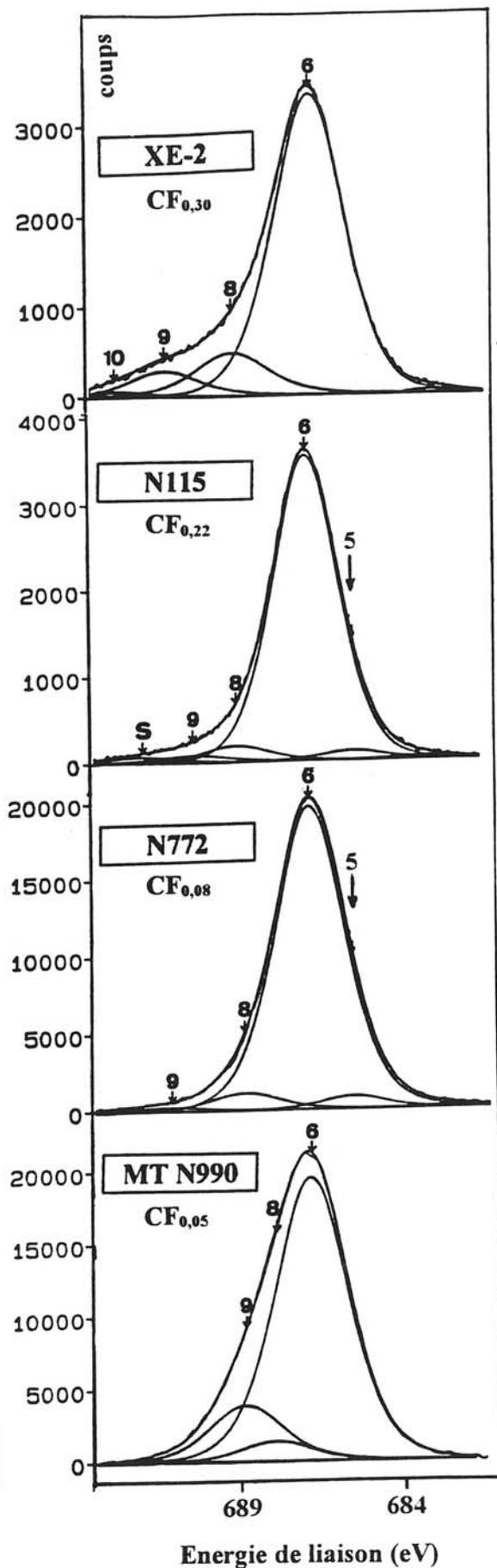
Type de noirs de carbone (composition)	Conditions de fluoration	Prise de masse (%)	Teneur en fluor: Analyse élémentaire (% massique)	Taux de recouvrement T (%)	([F]/[C]) <sub>PM</sub>	([F]/[C]) <sub>AE</sub>	([F]/[C]) <sub>XPS</sub>
<b>XE-2</b> (CF <sub>0,30</sub> )	30% F <sub>2</sub> 24 h	47,6	27,00	13,8	0,30	0,23	0,274
<b>N115</b> (CF <sub>0,22</sub> )	20% F <sub>2</sub> 3,5 h	35	10	36	0,22	0,07	0,32
<b>N772</b> (CF <sub>0,08</sub> )	20% F <sub>2</sub> 4 h	13	5,65	99	0,08	0,04	0,36
<b>MT N990</b> (CF <sub>0,05</sub> )	20% F <sub>2</sub> 4 h	8	7,40	472	0,05	0,05	0,50

**Tableau V.13:** Teneurs en fluor contenu dans des noirs de carbone activés fluorés à température ambiante. Rapports [F]/[C] déterminés par prise de masse (PM), analyse élémentaire (AE) et XPS .

A l'exception du XE-2, l'activation améliore la réactivité des noirs de carbone et conduit à la formation de liaisons C(sp<sup>3</sup>)-F covalentes par fluoration des domaines graphitiques. D'un point de vue qualitatif, le mécanisme de fluoration (voir V.3.1.3.) est donc similaire pour les cinq noirs de carbone étudiés. Seul l'aspect quantitatif, qui est corrélée à leur réactivité, diffère en fonction de leurs caractéristiques structurales et morphologiques.



**Figure V.24:** Spectres C1s des différents noirs de carbone activés fluorés.



**Figure V.25:** Spectres F1s des différents noirs de carbone activés fluorés.

## V.4. Noirs de carbone fluorés obtenus par voie plasma radiofréquence

Comme indiqué précédemment, une activation préalable améliore considérablement la réactivité des noirs de carbone lors de la fluoration gazeuse. Des traitements préliminaires, réalisés par plasma radiofréquence ont montré un effet similaire. C'est pourquoi, à l'exception du noir de carbone XE-2 pour lequel nous avons montré que l'activation n'améliorait pas la réactivité, la fluoration par voie plasma a été entreprise sur les noirs de carbone N115 et MT N990 préalablement activés à 500°C pendant 2 heures à l'air.

### V.4.1. Conditions de traitement

De manière à étudier l'influence d'additifs comme l'oxygène et l'argon dans la composition du précurseur gazeux, les traitements par voie plasma ont été réalisés à l'aide de trois types de plasma:

\* **Plasma CF<sub>4</sub> pur**: Le débit de CF<sub>4</sub> (QCF<sub>4</sub>) est égal à 16 cm<sup>3</sup>/mn et la pression est de 50 mtorr.

\* **Plasma CF<sub>4</sub> + 25% O<sub>2</sub>**: Le débit de CF<sub>4</sub> est identique à celui du plasma CF<sub>4</sub> pur. L'ajout de 25% d'oxygène provoque une légère augmentation de pression à 56 mtorr. Le pourcentage ( $\tau$ ) d'oxygène ajouté à CF<sub>4</sub> est défini par le rapport des débits:  $\tau = (QO_2 / QCF_4) \times 100$ .

\* **Plasma Ar + 30% CF<sub>4</sub>**: QCF<sub>4</sub> = 10 cm<sup>3</sup>/mn, QAr = 33,3 cm<sup>3</sup>/mn et p = 550 mtorr.

La puissance et le temps de traitement ont été maintenus constants et respectivement égaux à 50 W et 60 min.

### V.4.2. Réactivité des noirs de carbone vis-à-vis des radicaux F<sup>•</sup>: Influence de leur surface spécifique

Contrairement au pyrocarbone et au graphite exfolié, les noirs de carbone possèdent une grande réactivité vis-à-vis du plasma radiofréquence qui conduit à des prises de masse significatives. Les résultats obtenus par traitements à l'aide des trois types de plasmas décrits ci-dessus, sont rassemblés dans le tableau V.14.

Type de noirs de carbone (Surface spécifique en m <sup>2</sup> /g)	Type de plasma	Prise de masse (%)	Composition	(F/C) <sub>XPS</sub>
MT N990 activés (8)	CF <sub>4</sub>	3,3	CF <sub>0,020</sub>	0,30
N115 activés (145)		6,2	CF <sub>0,040</sub>	0,29
XE-2 non activés (1000)		8,1	CF <sub>0,050</sub>	0,32
MT N990 activés (8)	CF <sub>4</sub> + 25% O <sub>2</sub>	5,6	CF <sub>0,035</sub>	0,50
N115 activés (145)		21,5	CF <sub>0,136</sub>	0,41
XE-2 non activés (1000)		30	CF <sub>0,190</sub>	0,36
MT N990 activés (8)	Ar + 30% CF <sub>4</sub>	4	CF <sub>0,025</sub>	0,39
N115 activés (145)		9,3	CF <sub>0,059</sub>	0,27
XE-2 non activés (1000)		16,5	CF <sub>0,104</sub>	0,34

**Tableau V.14:** Prises de masse et compositions obtenues par traitements de noirs de carbone par plasmas CF<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub> + 25% O<sub>2</sub> et Ar + 30% CF<sub>4</sub>.

Quelque soit le type de plasma, les prises de masse augmentent avec la surface spécifique du noir de carbone. Comme dans le cas de la fluoration gazeuse, l'évolution de ces deux paramètres n'est pas proportionnelle. Par conséquent, les interactions des radicaux F<sup>•</sup> avec la surface des noirs de carbone ne sont pas uniquement régies par l'aspect textural. Le processus de fluoration par voie plasma étant contrôlé par l'interaction des radicaux fluorés avec les atomes de carbone situés aux défauts de surface (voir IV.4.3.), l'organisation structurale (ou la densité de défauts) des noirs de carbone joue par conséquent un rôle primordial sur leur réactivité.

#### V.4.3. Influence de la composition du précurseur gazeux sur l'interaction radicaux F<sup>•</sup> - surface du noir de carbone N115 activé

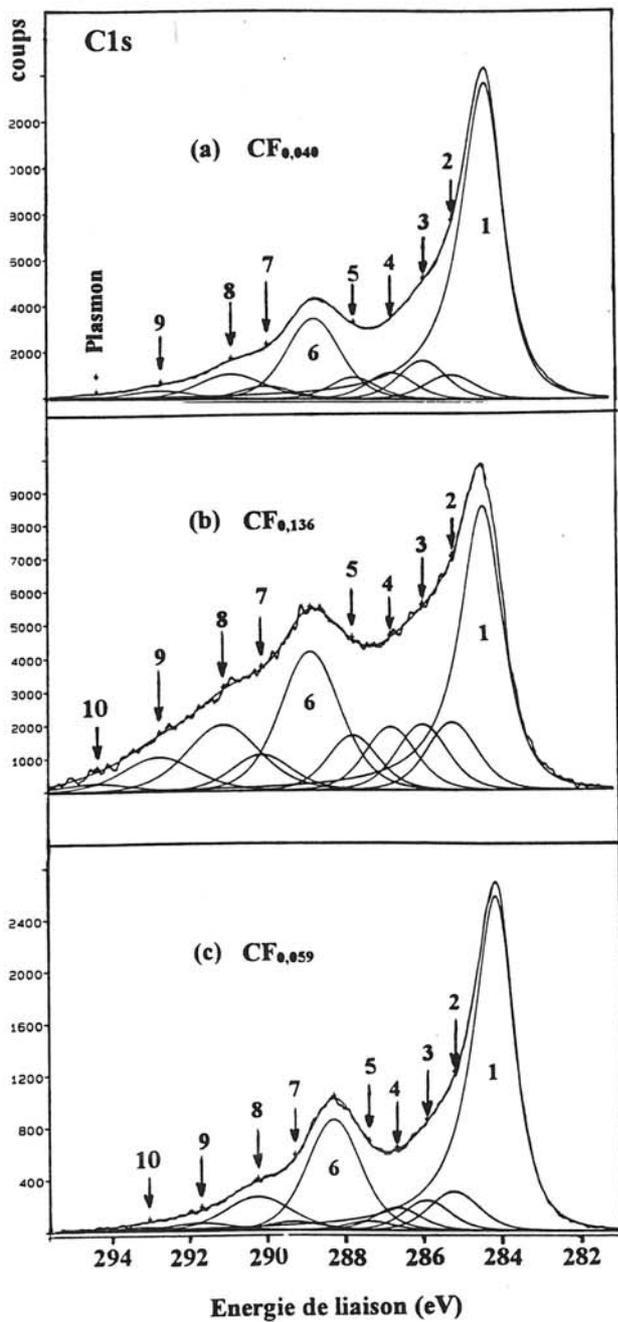
Les spectres XPS C1s et F1s des noirs de carbone N115 (activés) traités par voie plasma sont respectivement reportés aux figures V.26 et V.27. La déconvolution des enveloppes C1s et F1s ainsi que leurs attributions sont basées sur le même principe que celui défini au paragraphe V.3.1. Les données déduites de la caractérisation par XPS sont reportées dans la tableau V.15.

Le composé  $CF_{0,04}$  obtenu par fluoration par plasma  $CF_4$  pur présente un spectre C1s (Figure V.26a) dans lequel la contribution des liaisons C-C aromatiques [composante C1s (1)] est similaire à celle du noir de carbone de départ, indiquant par conséquent que les domaines graphitiques ne sont pratiquement pas altérés par ce type de traitement. Par ailleurs, les spectres XPS indiquent clairement que le traitement par voie plasma  $CF_4$  entraîne l'apparition de pics situés aux fortes énergies de liaison ( $E_b$  C1s > 287 eV et  $E_b$  F1s > 686 eV) caractéristiques de liaisons C-F covalentes formées en surface. Parmi ces pics, le plus intense est celui situé à 288,7 eV [composante C1s (6)] attribué aux liaisons C-F covalentes (type I) identiques à celles rencontrées à la surface des noirs de carbone traités par fluoration gazeuse. Le spectre F1s confirme l'existence de ce type de liaisons caractérisées par le pic observé à 687,7 eV sur la figure V.27a. Puisque les domaines graphitiques ne semblent pratiquement pas altérés, ces liaisons C-F covalentes sont formées par réaction des radicaux  $F^\bullet$  avec les atomes de carbone situés dans les zones désorganisées assurant la jonction entre ces domaines. Ainsi, comme pour la fluoration gazeuse, il s'agit de processus soit de substitution d'un fluor atomique à un hétéroatome soit d'addition sur un atome de carbone  $sp^3$  pontant. Les liaisons sont donc localisées en périphérie des zones organisées sans pour cela en modifier la structure en profondeur.

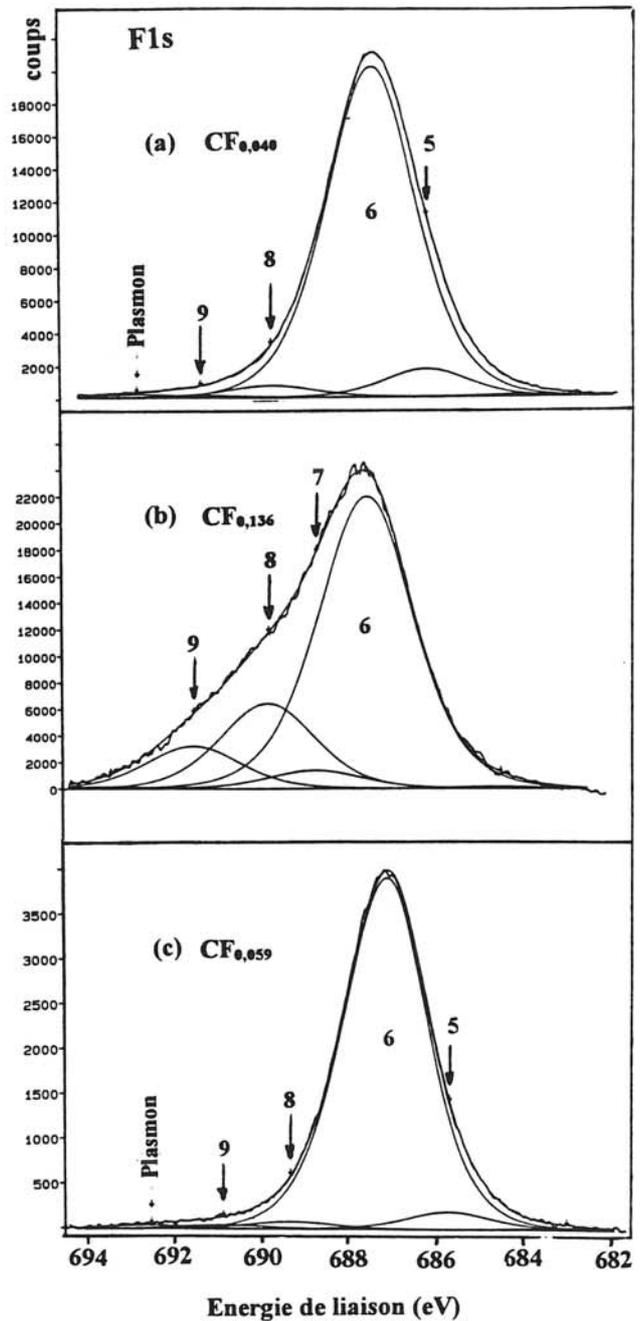
Des groupements  $CF_2$  sont également détectés. En effet, le spectre C1s est constitué d'une composante C1s (8) à 290,8 eV. La formation de ces groupements difluorés nécessite la rupture d'une double liaison C=O ou la substitution de deux radicaux  $F^\bullet$  à deux hétéroatomes liés au même atome de carbone. D'après la composition de surface des noirs de carbone N115 de départ (voir V.3.1.2.b.), les contributions des liaisons C=O et des groupements fonctionnels COOH sont très faibles. C'est pourquoi, les groupements  $CF_2$  sont relativement peu nombreux (composante C1s 8 peu intense).

Simultanément à la formation de ces groupements CF et  $CF_2$  covalents, certains radicaux  $F^\bullet$  s'intercalent entre les domaines graphitiques et interagissent de façon semi-covalente avec les atomes de carbone d'hybridation  $sp^2$ . Ceci est confirmé par la présence sur les spectres XPS C1s et F1s de deux composantes (5) peu intenses respectivement localisées à 287,7 et 686,4 eV.

Enfin, nous remarquons que l'intensité de la composante F1s (8) à 689,9 eV est très faible. Par conséquent, les liaisons C( $sp^3$ )-F covalentes de type  $(CF)_n$  associées à la fluoration des domaines graphitiques sont pratiquement inexistantes.



**Figure V.26:** Spectres C1s des noirs de carbone N115 (activés) traités par plasma a)  $\text{CF}_4$ , b)  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  et c)  $\text{Ar} + \text{CF}_4$ .



**Figure V.27:** Spectres F1s de noirs de carbone N115 (activés) traités par plasma a)  $\text{CF}_4$ , b)  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  et c)  $\text{Ar} + \text{CF}_4$ .

	CF <sub>0,040</sub> (Plasma CF <sub>4</sub> )	CF <sub>0,136</sub> (Plasma CF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> )	CF <sub>0,059</sub> (Plasma Ar + CF <sub>4</sub> )	Numérotation et attribution des composantes	
C1s	284,4 (46,1%)	284,4 (25%)	284,2 (44,8%)	1	* C-C sp <sup>2</sup> (C aromatiques)
	285,2 (2,7%)	285,2 (4,6%)	285,2 (4,1%)	2	* C-C sp <sup>3</sup> aliphatique et C-H
	285,9 (4,0%)	286,0 (4,5%)	285,9 (3,0%)	3	* C(sp <sup>2</sup> )-O (phénol), C-OR * C(sp <sup>3</sup> ) aliphatique: effet inductif d'un fluor (C-CF)
	286,7 (2,8%)	286,8 (4,3%)	286,7 (2,3%)		* C(sp <sup>3</sup> )-O (C-OR), C=O * C(sp <sup>3</sup> ) aliphatique: effet inductif (C-CF <sub>2</sub> )
	287,7 (9,7%)	287,7 (3,7%)	287,4 (0,9%)	5	* C(sp <sup>2</sup> )-F semi-covalente * C(sp <sup>3</sup> )-O en position α d'un groupement CF
	288,7 (9,7%)	288,8 (11,3%)	288,3 (12,7%)	6	* C-F covalentes (type I)
	289,9 (1,6%)	290,1 (3%)	289,3 (1,0%)	7	* CF-CF ou CF-CF <sub>2</sub> (type I) * CF en bordure des îlots fluorés (CF) <sub>n</sub> plissés
	290,8 (3,7%)	291,0 (6,6%)	290,2 (4,8%)		* CF <sub>2</sub> (type I) * C(sp <sup>3</sup> )-F covalentes (type II) type fluorographites
	292,6 (1,3%)	292,7 (3,5%)	291,7 (1,1%)	9	* C(sp <sup>3</sup> )-F covalentes (type II) avec effet de charge
	294,2 (0,3%)	294,3 (0,9%)	293,0 (0,5%)	10	* C(sp <sup>3</sup> )-F covalentes (type II) avec effet de charge * CF <sub>3</sub> (type I)
F1s	686,4 (1,7%)	-	685,7 (1,1%)	5	* Molécules F <sub>2</sub> adsorbées en surface * F-C semi-covalentes
	687,7 (18,9%)	687,7 (18,4%)	687,2 (18,5%)		6
	-	688,9 (1,2%)	-	7	* F-C covalente (type I) avec effet de charge
	689,9 (0,7%)	689,9 (5,4%)	689,4 (0,4%)	8	* F-C(sp <sup>3</sup> ) covalentes (type II)
	691,5 (0,2%)	691,7 (2,6%)	690,9 (0,2%)	9	* F-C(sp <sup>3</sup> ) covalentes (type II) avec effet de charge
O	3,7	4,7	4		
F/C	0,29	0,41	0,27		

**Tableau V.15: Energies de liaison C1s et F1s (eV), quantité relatives de C, F et O (%) et rapports F/C de noirs de carbone N115 (activés) traités par voie plasma. Les spectres XPS correspondants sont représentés aux figures V.26 et V.27.**

Aucune modification n'est notée pour des temps de traitement supérieurs à 60 minutes. En effet, les noirs de carbone N115 traités pendant des durées supérieures à 60 minutes présentent des caractéristiques similaires à CF<sub>0,04</sub>. Il semble par conséquent qu'un taux limite de fluoration soit atteint après 60 minutes.

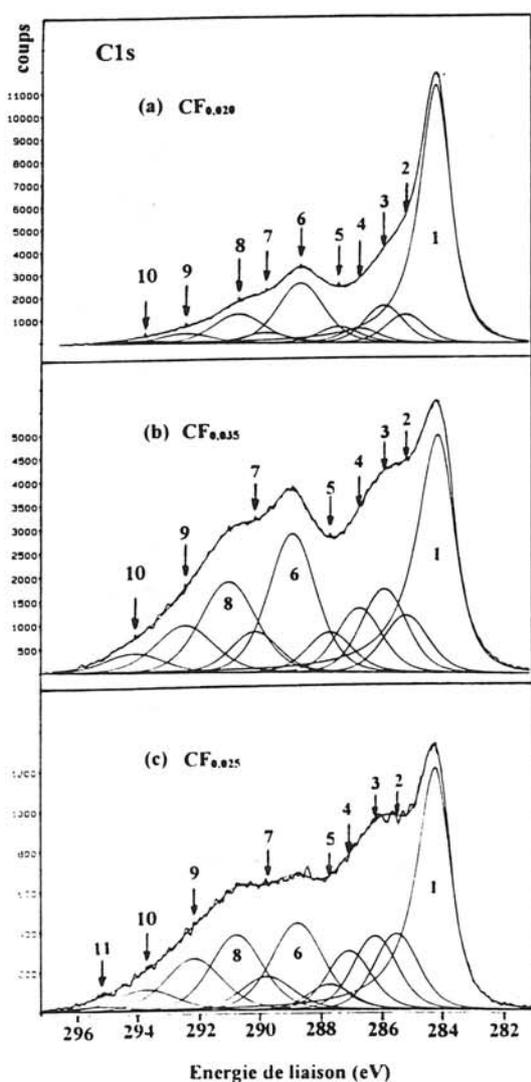
Lorsque les noirs de carbone N115 sont traités par plasma CF<sub>4</sub> + 25% O<sub>2</sub>, la contribution des liaisons C-F sur les spectres XPS (Figures V.26b et V.27b) est beaucoup plus

marquée. Il faut donc admettre que l'ajout d'oxygène à  $\text{CF}_4$  augmente la concentration en radicaux fluorés, comme l'indique Ryan et al. [I.53] mais provoque également, par interaction des radicaux  $\text{O}^\bullet$  avec la surface, une dégradation de la surface des noirs de carbone améliorant ainsi leur réactivité. En quelque sorte, on peut comparer l'effet induit par la présence d'oxygène dans le précurseur gazeux à celui de l'activation. En effet, les images STM de noirs de carbone traités par plasma d'air, obtenues par Donnet et al. [V.24], révèlent sans ambiguïté la création de défauts en surface. En outre, ces auteurs indiquent que des groupements fonctionnels sont formés. Ce qui se traduit par une nette augmentation de la teneur en oxygène: 7,5% au lieu de 0,5%. L'ajout d'oxygène à  $\text{CF}_4$  peut par conséquent avoir les mêmes effets ce qui expliquerait l'amélioration de la réactivité. Par ailleurs, le spectre F1s présente une asymétrie vers les fortes énergies de liaison qui laisse apparaître une composante F1s (8) à 689,9 eV attribuée aux liaisons  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F}$  covalentes de type  $(\text{CF})_n$ . Par conséquent, la dégradation de la surface, provoquée par réaction chimique des radicaux  $\text{O}^\bullet$ , réduit la stabilité de certains domaines graphitiques qui interagissent alors avec les radicaux  $\text{F}^\bullet$  pour former des filots polyalicycliques plissés de type  $(\text{CF})_n$  constitués de liaisons  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F}$  covalentes (type II). Notons que l'apparition de composantes F1s (7) et (9) observées à 688,9 et 691,7 eV révèle l'existence d'effets de charge induits par les zones fluorées en surface.

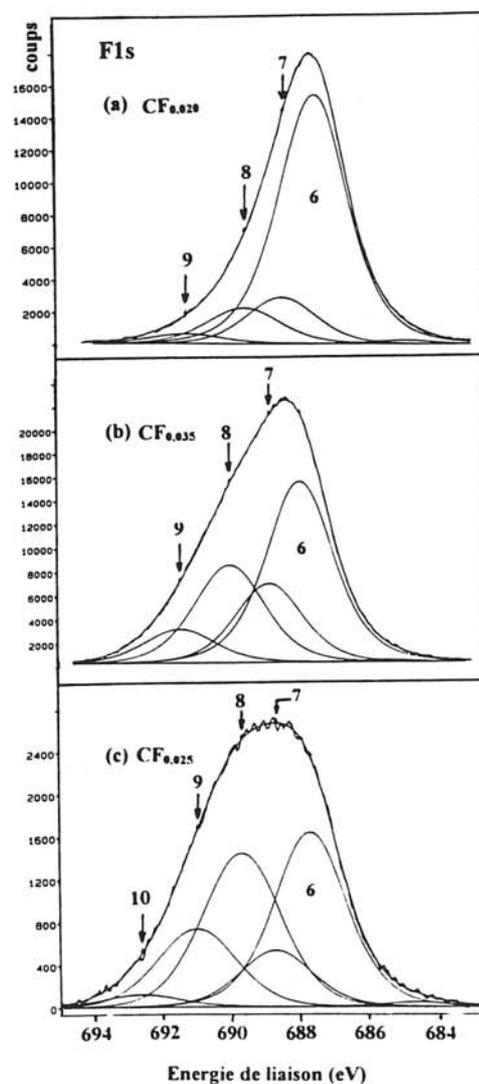
Lorsque les noirs de carbone N115 activés sont traités par plasma  $\text{Ar} + 30\% \text{CF}_4$ , les spectres XPS C1s (Figure V.26c) et F1s (Figure V.27c) ont la même allure que ceux observés après traitement par plasma  $\text{CF}_4$  pur. Toutefois, l'intensité des composantes relatives aux groupements  $\text{CF}$  (composante 6) et  $\text{CF}_2$  (composante 8) est plus importante. Par conséquent, l'argon crée en surface des défauts qui rendent les noirs de carbone plus réactifs [V.24]. Cependant, l'enveloppe F1s indique clairement que les domaines graphitiques n'ont pas été fluorés [absence de la composante F1s 8 relative aux liaisons  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F}$  covalentes de type  $(\text{CF})_n$ ]. L'effet de l'argon n'est donc pas semblable à celui de l'oxygène. Donnet et al. [V.24] indiquent qu'un plasma d'argon provoque la création de défauts à la surface des noirs de carbone sans modification chimique, contrairement au plasma d'air. D'après Donnet [V.24], ce processus ne modifie pas de façon significative la géométrie de noirs de carbone puisque les images STM à grande échelle obtenues avant et après traitement par plasma d'air et d'argon sont identiques.

#### V.4.4. Influence de l'organisation structurale des noirs de carbone sur l'interaction radicaux F<sup>•</sup> - surface

L'effet des deux additifs (O<sub>2</sub> et Ar) dépend de la nature du noir de carbone et plus particulièrement de l'organisation structurale en surface. En effet, les spectres XPS des noirs de carbone thermiques MT N990 traités par plasma, reportés aux figures V.28 et V.29, ne mettent pas en évidence, notamment pour le plasma Ar + CF<sub>4</sub>, des effets similaires à ceux observés précédemment pour N115.



**Figure V.28:** Spectres C1s des noirs de carbone MT N990 (activés) traités par plasma <sup>a)</sup> CF<sub>4</sub>, <sup>b)</sup> CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> et <sup>c)</sup> Ar + CF<sub>4</sub>.



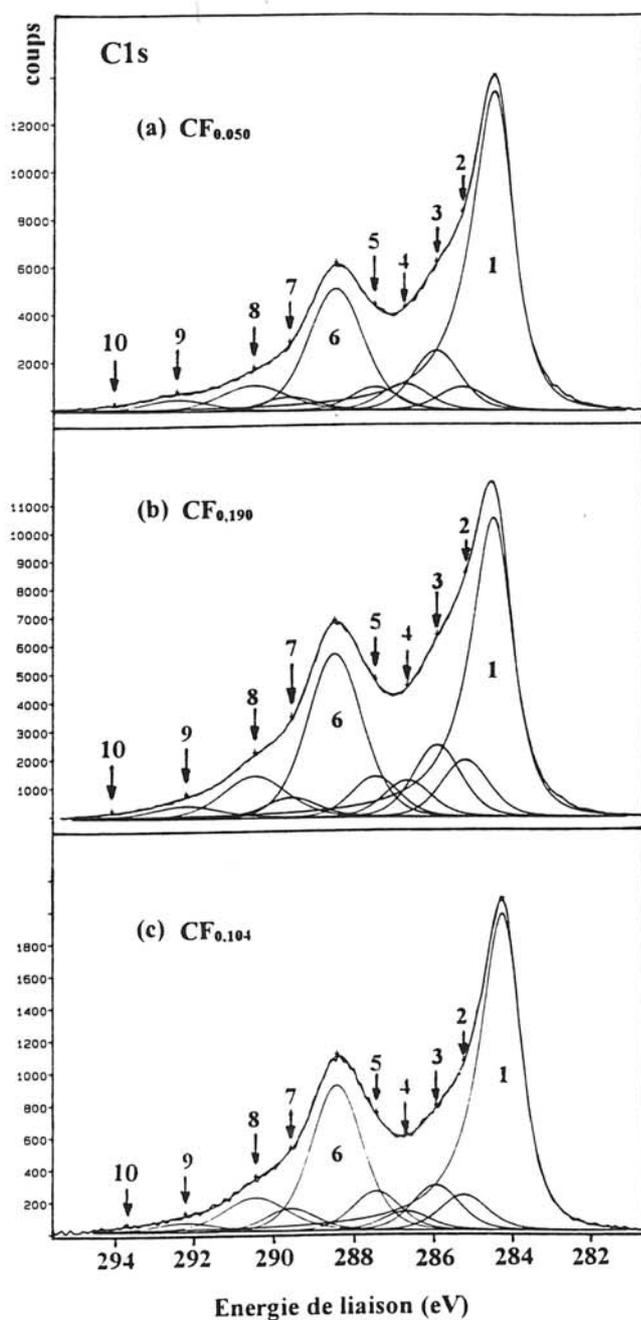
**Figure V.29:** Spectres F1s de noirs de carbone MT N990 (activés) traités par plasma <sup>a)</sup> CF<sub>4</sub>, <sup>b)</sup> CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> et <sup>c)</sup> Ar + CF<sub>4</sub>.

En raison de l'organisation structurale limitée des noirs thermiques, le spectre XPS C1s obtenu après traitement par plasma CF<sub>4</sub> pur (Figure V.28a) révèle une réactivité en surface plus marquée que pour les noirs de carbone N115. En effet, à la surface des noirs MT N990, il existe beaucoup plus de surfaces prismatiques et par conséquent de sites réactifs qui sont corrélés à une extension et une stabilité plus réduites des domaines graphitiques. C'est pourquoi, comparativement au spectre F1s des N115 traités par plasma CF<sub>4</sub> pur (Figure V.27a), on remarque sur le spectre F1s des noirs thermiques (Figure V.29a) l'apparition de la composante F1s (8) qui correspond aux liaisons C(sp<sup>3</sup>)-F covalentes de type (CF)<sub>n</sub> formées par fluoration de ces domaines.

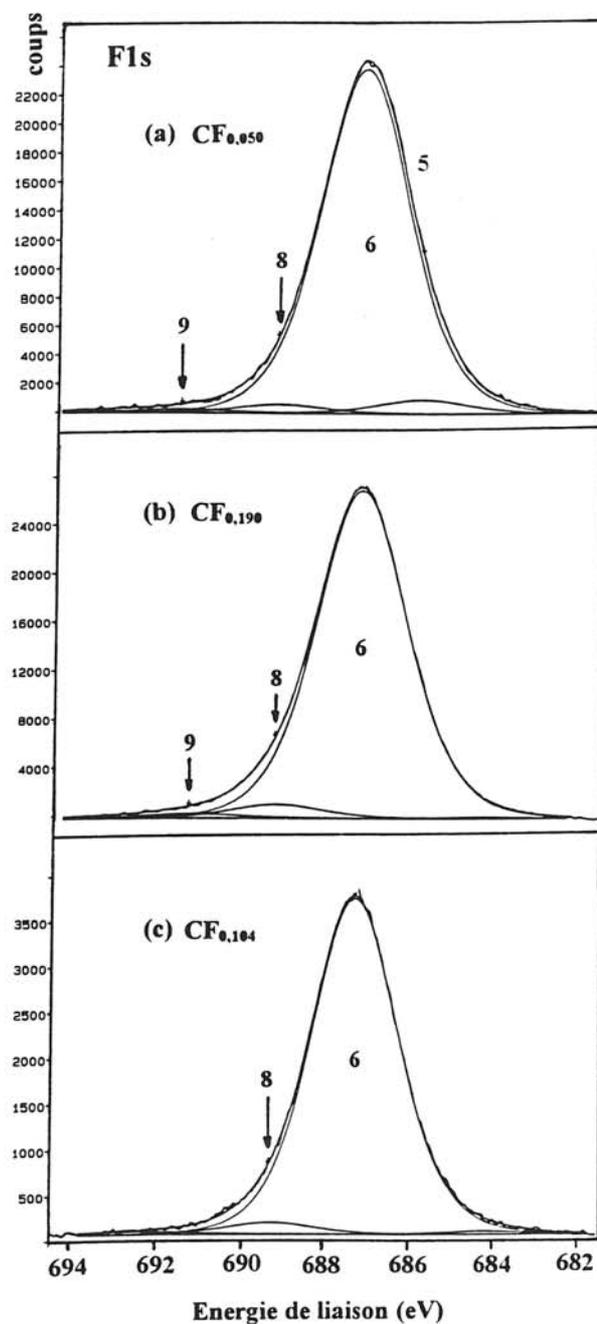
Alors que l'effet de l'ajout d'oxygène à CF<sub>4</sub> sur le traitement des noirs MT N990 est similaire à celui observé pour les N115, bien que plus prononcé en raison de la plus grande densité de défauts à la surface des noirs thermiques, l'ajout d'argon a quant à lui un effet totalement différent. En effet, les enveloppes C1s et F1s des MT N990 traités par plasma Ar + CF<sub>4</sub> (Figures V.28c et V.29c) sont très différentes de celles obtenues après plasma CF<sub>4</sub> pur (Figures V.28a et V.29a). L'enveloppe F1s centrée vers 689 eV est très large. Sa déconvolution fait apparaître deux composantes à 687,7 et 689,7 eV d'intensités similaires. Les deux types de liaisons C-F covalentes sont donc détectées dans des proportions identiques. On peut donc conclure que lorsque l'ordre structural des noirs de carbone est réduit, l'ajout d'argon à CF<sub>4</sub> améliore considérablement la réactivité des noirs de carbone.

Cette hypothèse est confirmée par les spectres XPS des noirs de carbone XE-2 traités par voie plasma (Figures V.30 et V.31). En effet, les spectres XPS sont similaires quel que soit le type de plasma et présentent de plus des rapports F/C pratiquement égaux à 0,34 (voir tableau V.14). La présence des composantes C1s (6) et F1s (6) indique que les radicaux F<sup>•</sup> ne réagissent qu'avec les atomes de carbone des défauts de surface pour former des liaisons C-F covalentes (type I). Bien que très réactif, le fluor atomique ne parvient pas à initier la fluoration des domaines graphitiques, qui à la surface des noirs de carbone XE-2, sont étendus et stables. Seule une contribution légèrement plus importante des groupements CF et CF<sub>2</sub> covalents apparaît sur les spectres C1s (composantes 6 et 8 plus intenses). Toutefois, l'évolution des prises de masse: 8,1, 30 et 16,5% obtenues respectivement après traitements par plasma CF<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> et Ar + CF<sub>4</sub> sur le noir XE-2 montre clairement que l'ajout d'additifs améliore la réactivité qui comme nous venons de l'indiquer n'est pas mis en évidence en surface (dans la zone explorée par XPS). Ceci ne peut s'expliquer que par formation de sites réactifs situés à

une profondeur de la surface externe trop importante pour que les liaisons C-F formées puissent être détectées par XPS.



**Figure V.30:** Spectres C1s des noirs de carbone XE-2 (non activés) traités par plasma <sup>a)</sup> CF<sub>4</sub>, <sup>b)</sup> CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> et <sup>c)</sup> Ar + CF<sub>4</sub>.



**Figure V.31:** Spectres F1s de noirs de carbone XE-2 (non activés) traités par plasma <sup>a)</sup> CF<sub>4</sub>, <sup>b)</sup> CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> et <sup>c)</sup> Ar + CF<sub>4</sub>.

## V.4.5. Conclusions

L'interaction des radicaux  $F^\bullet$  avec la surface des noirs de carbone est donc régie d'une part par les aspects structuraux et morphologiques et d'autre part par les caractéristiques du plasma et plus particulièrement la composition du précurseur gazeux. L'ajout d'oxygène ou d'argon à  $CF_4$  aboutit à la création de défauts de surface qui permettent d'augmenter la réactivité des matériaux.

\* l'ajout de  $O_2$  provoque une réaction chimique avec le squelette carboné qui crée des défauts et augmente la teneur en oxygène à la surface des noirs de carbone, phénomène similaire à l'activation.

\* quant à Ar, les particules neutres  $Ar^\bullet$  dégradent la surface sans en modifier la composition chimique.

Les effets de ces deux additifs sont par ailleurs liés à l'organisation structurale des noirs de carbone. Lorsque les noirs de carbone sont bien graphités (cas des XE-2), l'activation de la surface ne permet pas d'initier la fluoration des domaines graphitiques [absence de liaisons  $C(sp^3)-F$  covalentes de type  $(CF)_n$ ]. Seule la contribution des groupements CF et  $CF_2$  est accrue sous les effets des additifs.

Lorsque la densité de défauts (organisation structurale réduite) est élevée (cas des N115 et surtout des MT N990), une partie des domaines graphitiques de moindre stabilité sont fluorés en formant des îlots de structure polyalicyclique plissée de type  $(CF)_n$ .

## V.5. Comparaisons entre les traitements de fluoration par voie gazeuse et par voie plasma

### V.5.1. Mécanisme de fluoration

La caractérisation par XPS des noirs de carbone traités par voie plasma a indiqué que les liaisons C-F formées par interaction des radicaux F<sup>•</sup> avec la surface sont de même nature que celles détectées en surface des noirs de carbone fluorés par voie gazeuse.

Bien que les deux techniques de fluoration ne mettent pas en jeu les mêmes espèces fluorées réactives, les radicaux F<sup>•</sup> d'une part et le fluor gazeux d'autre part, le mécanisme de fluoration par voie plasma est identique à celui proposé pour la fluoration gazeuse (voir V.3.1.3.). Le processus débute par réaction des espèces fluorées avec les sites réactifs (atomes de carbone porteurs d'hétéroatomes, atomes de carbone pontants entre les domaines graphitiques) situés aux défauts de surface pour former les liaisons C-F covalentes (type I) en périphérie des domaines graphitiques. Simultanément, quelques atomes de fluor s'intercalent entre ces domaines en formant des liaisons à caractère semi-covalent. Notons qu'à l'issue de cette première étape la planéité des domaines graphitiques ne semble pas modifiée.

En fonction de l'organisation structurale du noir et de la nature du plasma, le processus de fluoration peut ensuite se poursuivre. L'interaction des radicaux F<sup>•</sup> est susceptible de provoquer la fluoration de certains domaines graphitiques qui perdent alors, selon le mécanisme décrit précédemment (voir V.3.1.3.), leur planéité (et aromaticité) en adoptant une structure polyalicyclique plissée similaire aux fluorures de graphite (CF)<sub>n</sub> et (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>. Les liaisons C-F mises en jeu sont alors de type C(sp<sup>3</sup>)-F covalent.

### V.5.2. Comparaison des réactivités

Les réactivités des noirs de carbone sont régies d'une part par leur surface spécifique et le degré d'ordre structural en surface et d'autre part par le type de fluoration (nature des espèces réactives). Les réactivités sont par ailleurs corrélées à la limitation du processus de fluoration. Nous comparons ainsi les réactivités entre les traitements par voie plasma et par voie gazeuse dans le tableau V.16.

Pour les noirs N115 et XE-2, nous remarquons que les réactivités induites par voie plasma sont plus réduites que celles obtenues par voie gazeuse. Contrairement à la fluoration

gazeuse, l'activation préalable des noirs de carbone N115 ne suffit pas pour que le processus de fluoration par plasma  $CF_4$  se poursuive jusqu'à la deuxième étape.

Bien que le fluor atomique  $F^*$  (espèce active prépondérante dans les plasmas fluorés) soit beaucoup plus réactif que le fluor gazeux, les conditions expérimentales mises en jeu par voie plasma sont nettement moins agressives que dans le cas de la fluoration gazeuse (1 bar). Watanabe et al. [V.9] indiquent que le taux de réaction est proportionnel à la racine carré de la pression du précurseur gazeux. Le taux de réaction par voie gazeuse serait donc cent fois supérieur à celui des traitements par voie plasma.

Type de noirs de carbone	Organisation structurale	Fluoration gazeuse	Plasma		
			$CF_4$	$CF_4 + 25\%O_2$	Ar + 30% $CF_4$
XE-2	élevée	(1)+(2)	(1)		
N115 non activés	intermédiaire	(1)			
N115 activés		(1)+(2)	(1)	(1)+(2)	(1)
MT N990 non activés	faible	(1)			
MT N990 activés		(1)+(2)	(1)+(2)		

**Tableau V.16:** Comparaison des réactivités de surface entre les traitements de fluoration par voie plasma et par voie gazeuse en fonction de la nature du noir de carbone. On différencie les réactivités en fonction de la limitation du processus de fluoration à la première étape (1) ou à la deuxième étape (1) + (2).

## V.6. Conclusions

La fluoration des noirs de carbone, entreprise à l'aide des deux types de traitements de fluoration, indique clairement que la cinétique de réaction est principalement régie par la texture (surface spécifique, porosité et forme des agrégats) et par l'ordre structural (caractère graphitique et densité de défauts). Les taux de fluoration sont d'autant plus importants que la surface spécifique est élevée. Toutefois, un taux de saturation est rapidement atteint, ce qui indique une limitation de la réactivité des noirs de carbone, phénomène qui peut être supprimé par une activation préalable (voie gazeuse) ou simultanée (voie plasma) au traitement.

L'interprétation des spectres XPS nous a permis de définir la nature des liaisons C-F formées et de les corréler à la structure des noirs de carbone. Ainsi, la cinétique de fluoration a pu être définie à l'aide de deux étapes. La première fait intervenir simultanément l'interaction des espèces fluorées actives avec les atomes de carbone des sites réactifs par formation de liaisons C-F covalentes en périphérie des domaines graphitiques (substitution du fluor à un hétéroatome par exemple) et l'intercalation d'espèces fluorées entre les domaines graphitiques interagissant de façon semi-covalente avec les atomes de carbone  $sp^2$  (processus minoritaire). Selon la réactivité des noirs de carbone, la cinétique peut se poursuivre par la fluoration de certains domaines graphitiques initiée par perte locale d'aromaticité. Cette deuxième étape provoque la formation d'îlots fluorés qui possèdent une structure polyalicyclique plissée similaire aux fluorures de graphite. Les liaisons mises en jeu sont alors de type C( $sp^3$ )-F covalent. Rappelons qu'en raison de leur stabilité, certains domaines graphitiques ne sont pas altérés par la fluoration, conservant ainsi leur organisation d'origine. La détection dans la zone explorée par XPS de ces domaines non modifiés indique clairement qu'aux températures de fluoration utilisées ( $< 80^\circ\text{C}$ ) les espèces fluorées réactives ne diffusent pas à l'intérieur des particules. La fluoration des noirs de carbone est donc limitée aux zones accessibles en surface.

Par ailleurs, le taux relatif de ces liaisons C-F dépend fortement de la structure des noirs de carbone et du type de traitement de fluoration. Ainsi, nous avons montré que la contribution des liaisons C-F covalentes associées à la première étape est d'autant plus importante que la densité de sites réactifs est élevée. La réactivité des noirs de carbone avec les espèces fluorées réactives diminue lorsque la cristallinité augmente.

De plus, la fluoration des domaines graphitiques est corrélée à leur stabilité et leur étendue. Il est nécessaire de réduire la stabilité des domaines graphitiques préalablement (voie

gazeuse) ou simultanément (voie plasma) aux traitements de fluoration, par perte locale d'aromaticité, pour que ceux-ci puissent être entièrement fluorés.

Enfin, en raison des conditions expérimentales moins agressives, le taux de fluoration par voie plasma est plus réduit que celui obtenu par voie gazeuse. Cependant, l'ajout d'additifs ( $O_2$  ou Ar) à  $CF_4$  améliore considérablement la cinétique de fluoration par augmentation de la densité de défauts.

Ainsi, selon la nature du noir de carbone et le type de traitement de fluoration, la composition de surface des noirs de carbone fluorés est très variée. Lorsque le processus de fluoration est limité à la première étape, les noirs de carbone fluorés ne sont constitués que de liaisons C-F covalentes formées en périphérie des domaines graphitiques (qui ne sont pas altérés par la fluoration). Par contre, lorsque la réaction se poursuit par la deuxième étape, les noirs de carbone fluorés possèdent, en plus de ces domaines graphitiques constitués en périphérie de liaisons C-F covalentes, des îlots fluorés qui adoptent une structure polyalicyclique plissée similaire aux fluorures de graphite. Ainsi, les compositions de surface variées des noirs de carbone fluorés sont susceptibles de moduler certaines propriétés telles que la résistivité et la permittivité électrique.

## V.7. Références

- [V.1] W. M. Hess et C. R. Herd "Carbon black science and technology" by J. B. Donnet, R. C. Bansal et M. J. Wang, Ed. Marcel Dekker New York (1993).
- [V.2] P. Ehrburger, F. Louys et J. Lahaye, *Carbon*, 27 (1989) 389.
- [V.3] J. B. Donnet et Custodero, *Carbon*, 30 (1992) 813.
- [V.4] J. Jagiello, E. Papirer, *J. Colloid Interface Sci.*, 142 (1) (1991) 232.
- [V.5] R. D. Heidenreich, W. M. Hess et L. L. Ban, *J. Applied Cryst.*, 1 (1968) 1.
- [V.6] C. R. Herd, G. C. Mc Donald et W. M. Hess, *Rubber Chem. Technol.*, 65 (1991) 1.
- [V.7] D. F. Harling et F. A. Heckman, *Mater. Plast. Elastomeric*, 35 (1969) 80.
- [V.8] M. Huttepain et A. Oberlin, *Carbon*, 28 (1990) 103.
- [V.9] N. Watanabe, Y. Kita et O. Mochizuki, *Carbon*, 17 (1979) 359.
- [V.10] H. Colas, L. Lopez, R. Ruaux et J. Maire, *Proc. Journées d'Etudes sur les Solides Finement Divisés* (Ed. par J. Ehretsmann) CEA., CNRS., INSTN., p83 Saclay (1967).
- [V.11] M. H. Luly, *J. Mater. Res.*, 3 (5) (1988) 890.
- [V.12] G. Nansé, E. Papirer, P. Fioux, F. Moguet et A. Tressaud, accepté par *Carbon* (1997).
- [V.13] G. Beamson et D. Briggs, *In High Resolution XPS of Organic Polymers (The Scienta ESCA 300 Database)* Wiley & Sons, Chichester (1992).
- [V.14] J. J. Pireaux, J. P. Delrue, A. Hecq et J. P. Dauchet, *In Physico-Chemical Aspects of Polymer Surfaces vol. 1* (Ed. by K. L. Mittal) Plenum Press, New York (1983).
- [V.15] D. T. Clark, W. J. Fast, W. K. R. Musgrave et I. Ritchie, *J. Polym. Sci.*, 2 (1973) 389.
- [V.16] D. T. Clark et D. Shuttlerworth, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, 18 (1980) 27.
- [V.17] D. F. O'Kane et D. W. Rice, *J. Macrom. Sci. Chem.*, A10 (3) (1976) 567.
- [V.18] N. Watanabe, T. Nakajima et H. Touhara, *Studies in Inorganic Chemistry: Graphite Fluorides*, Vol. 8, Elsevier Amsterdam (1988).

- [V.19] G. Nansé, E. Papirer, P. Fioux, F. Moguet et A. Tressaud, proposé au journal Carbon (1996).
- [V.20] P. Cadman, J. D. Scott et J. M. Thomas, Carbon, 15 (1977) 75.
- [V.21] D. T. Clark et J. Peeling, J. Polym. Sci., 14 (1976) 2941.
- [V.22] E. Papirer, R. Lacroix, J. B. Donnet, G. Nansé et P. Fioux, Carbon, 32 (7) (1994) 1341.
- [V.23] E. Papirer, R. Lacroix, J. B. Donnet, G. Nansé et P. Fioux, Carbon, 33 (1) (1995) 63.
- [V.24] J. B. Donnet, W. D. Wang, A. Vidal et M. J. Wang, Carbon, 32 (2) (1994) 199.

**CONCLUSIONS GENERALES:**  
**REACTIVITE DES MATERIAUX CARBONES SOUS**  
**FLUOR GAZEUX ET SOUS PLASMAS FLUORES**

Les utilisations potentielles des fluorures de graphite  $(CF)_n$  et  $(C_2F)_n$  comme lubrifiants et comme cathode dans les piles au lithium ainsi que l'exceptionnelle amélioration de la conductivité électrique des composés d'intercalation du fluor dans le graphite, ont conduit à de nombreux travaux sur la synthèse et la caractérisation des matériaux carbonés fluorés. Toutefois, les travaux antérieurs concernaient essentiellement les matériaux carbonés à degré de graphitisation élevé tels que le graphite naturel, le graphite pyrolytique fortement orienté (HOPG) et les fibres de carbone vapodéposées (VGCF: Vapor-Grown Carbon Fibers).

Notre travail a été consacré à la fluoration d'une vaste gamme de matériaux carbonés à degrés de cristallinité extrêmement variés (depuis les fibres de carbone traitées à haute température jusqu'aux noirs de carbone caractérisés par l'absence d'organisation à courte distance) ainsi qu'à la caractérisation des différents matériaux carbonés fluorés obtenus. L'objectif principal de notre étude a été de déterminer, essentiellement par spectroscopie de photoélectrons, la nature des liaisons C-F présentes dans ces composés.

La mise en oeuvre d'un équipement plasma radiofréquence nous a permis de comparer les effets induits par ce type de traitement avec ceux de la fluoration gazeuse. Des corrélations ont pu être établies entre la structure des matériaux carbonés et leur réactivité vis-à-vis des espèces fluorées actives ( $F_2$  ou  $F^*$ ) par l'utilisation de techniques aussi variées que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission, la microscopie à effet tunnel ou encore la spectroscopie de photoélectrons. Grâce à l'étude de l'évolution des spectres XPS, nous avons également pu proposer des mécanismes de fluoration. Par ailleurs, la décomposition des fibres de carbone intercalées par le fluor a pu être étudiée grâce à l'analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée (ATVC) couplée à un spectromètre de masse. L'identification des étapes par analyse de la phase gazeuse, la caractérisation de composés intermédiaires et la détermination des mécanismes de décomposition nous a permis de proposer un modèle de décomposition des composés d'intercalation.

(i) Comparaison des réactivités des matériaux carbonés vis-à-vis de F<sub>2</sub> gazeux (voie gazeuse) et des radicaux F° (voie plasma)

**\* Réactivité sous F<sub>2</sub> gazeux**

Pour les matériaux carbonés à degré de graphitisation élevé [dans le cadre de notre étude: fibres de carbone traitées à haute température et graphite exfolié], nous avons montré que la fluoration gazeuse à température ambiante en présence de HF permettait d'aboutir à l'intercalation du fluor entre les plans graphitiques. La caractérisation par diffraction des rayons X des composés d'intercalation indique clairement que la cinétique d'intercalation augmente considérablement avec la teneur en fluorure d'hydrogène HF et avec la pression de fluor appliquée.

Lorsque le matériau carboné est caractérisé par un degré de graphitisation plus faible [cas des fibres de carbone brutes et du pyrocarbone], le processus d'intercalation est inhibé par la présence de nombreux défauts de surface. Nous avons montré que le fluor réagissait préférentiellement avec ces défauts pour former des liaisons covalentes stables qui rendent l'espace interfeuillet difficilement accessible. Cette réaction parasite vis-à-vis de l'intercalation est d'autant plus favorisée que les conditions de fluoration sont rendues plus agressives par augmentation de la pression de fluor.

Pour des carbones qui ne présentent pas d'organisation structurale à grande distance [cas des noirs de carbone], la réaction de fluoration est caractérisée par l'absence de processus d'intercalation. En effet, le fluor réagit préférentiellement avec les atomes de carbone des défauts de surface. Les traitements réalisés sur les noirs de carbone indiquent clairement que la cinétique de réaction est principalement régie par la texture (surface spécifique, porosité et forme des agrégats) et par l'ordre structural (organisation des domaines graphitiques et densité de défauts) de ces matériaux carbonés. Les taux de fluoration augmentent avec la surface spécifique. Toutefois, un taux de saturation est rapidement atteint, révélant une réactivité limitée des noirs de carbone qui peut cependant être améliorée par une activation préalable au traitement de fluoration.

**\* Réactivité sous l'effet d'un plasma CF<sub>4</sub>**

Nous avons montré que les traitements de fluoration par voie plasma permettaient d'obtenir un traitement de surface par interactions des radicaux F° avec les atomes de carbone des défauts de surface. En effet, la caractérisation par spectroscopie d'électrons Auger des matériaux carbonés traités par plasma indique clairement que le fluor ne diffuse pas à l'intérieur

du matériau. Les interactions F<sup>•</sup>-surface sont donc limitées à des réactions de surface. A la différence de la fluoration gazeuse, ce type de traitement ne met pas en jeu de processus d'intercalation. La réactivité du matériau carboné dépend essentiellement de son organisation structurale (densité de défauts en surface) et de sa surface spécifique. La caractérisation par XPS des fibres de carbone (fortement graphitées) traitées par voie plasma CF<sub>4</sub> indique que la réactivité des matériaux carbonés à degré de graphitisation élevé est limitée à l'extrême surface. Les modifications de surface induites par plasma ne deviennent significatives sur les spectres XPS que pour des matériaux carbonés à degré de graphitisation plus limité.

Les noirs de carbone quant à eux possèdent une réactivité vis-à-vis des radicaux F<sup>•</sup> très élevée. Les traitements de fluoration par voie plasma des cinq types de noirs de carbone étudiés ont montré que leur réactivité vis-à-vis du plasma est d'autant plus élevée que leur surface spécifique est importante et que leur organisation structurale est réduite (nombreux défauts de surface).

D'autre part, nous avons montré que les paramètres expérimentaux du plasma influent sur la teneur en fluor en surface. Pour les matériaux carbonés caractérisés par des surfaces spécifiques faibles (fibres de carbone, graphite exfolié et pyrocarbone), les conditions optimales sont obtenues par plasma CF<sub>4</sub> pur sous faible débit et à pression élevée. Pour les noirs de carbone qui sont beaucoup plus réactifs, l'ajout d'additifs tels que l'oxygène ou l'argon à CF<sub>4</sub> augmente considérablement leur réactivité par création de défauts de surface (phénomène similaire à l'activation).

La réactivité des matériaux carbonés dépend donc d'une part de leurs caractéristiques structurales et morphologiques et d'autre part de la nature du traitement de fluoration. L'intercalation du fluor, obtenue par traitements de fluoration par voie gazeuse, est d'autant plus favorisée que le matériau carboné possède un degré de graphitisation élevé. Au fur et à mesure que l'organisation structurale diminue, le processus d'intercalation est inhibé par réaction du fluor avec les défauts de surface pour devenir pratiquement inexistant pour les noirs de carbone. Au contraire, la réaction de fluoration par traitement par voie plasma est considérablement améliorée lorsque le matériau carboné possède un degré de graphitisation faible et une surface spécifique élevée.

**(ii) Processus d'intercalation et désintercalation du fluor dans des matériaux carbonés graphités**

L'analyse par diffraction des rayons X des composés d'intercalation obtenus par fluoration de matériaux carbonés à degré de graphitation élevé nous a permis de déterminer certaines caractéristiques structurales telles que le stade d'intercalation et la périodicité  $I_c$  le long de l'axe c. Pour les composés de stade  $\geq 2$ , les périodicités  $I_c$  sont différentes des valeurs théoriques, indiquant que ces composés sont interstratifiés. Pour les composés de stade 1, les distances  $I_c$  varient avec la teneur en fluor intercalé de 0,47 à 0,61 nm, valeurs obtenues respectivement pour les composés  $C_6F$  (stades 1 + 2) et  $C_3F$  (stade 1). **L'évolution des stades d'intercalation en fonction des conditions de fluoration indique clairement que le processus d'intercalation s'effectue par le passage d'un stade n à un stade (n-1) (stades 3, 2 puis 1) avec l'existence de composés intermédiaires caractérisés par un mélange de stades n + (n-1).**

Par ailleurs, nous avons montré par analyse par microscopie électronique en transmission (MET) des composés  $C_xF$  de stade 1 que l'intercalation du fluor provoquait un désordre structural important (nombreux défauts). La caractérisation des composés de stade supérieur ou égal à 2 a mis en évidence une instabilité sous vide de ces composés, se traduisant par une désintercalation du fluor: les images de MET ne laissent donc apparaître que des domaines graphitiques contenant de nombreux défauts. En conséquence, le processus d'intercalation dans les fibres de carbone induit une désorganisation structurale.

L'analyse thermogravimétrique sous pression atmosphérique de  $N_2$  à  $200^\circ C/h$  des fibres ex-braï THT fluorées ( $C_4F$ ) et du graphite exfolié fluoré ( $C_{3,5}F$ ), tous deux de stade 1 majoritaire, a mis en évidence deux étapes de décomposition. La première étape (au-dessus de  $50^\circ C$ ) correspond à un départ de HF qui induit une diminution de la distance interfeuillet d'une partie des domaines de stade 1. A l'issue de cette étape, les diffractogrammes X et les spectres XPS sont toujours caractéristiques d'un composé d'intercalation de stade 1, indiquant qu'à pression atmosphérique ces composés sont stables jusqu'à  $250^\circ C$  environ. Au-delà de ces températures, le fluor se désintercale totalement en créant une désorganisation structurale similaire au processus d'exfoliation.

La méthode d'Analyse Thermique à Vitesse de transformation Contrôlée (ATVC) couplée à un spectromètre de masse, a permis de décomposer (sous pression totale maintenue constante et égale à  $10^{-2}$  mbar) les fibres de carbone intercalées par le fluor à une vitesse aussi

faible que possible (avancement de la réaction: environ  $0,03 \text{ h}^{-1}$ ). Dans ces conditions, nous avons pu mettre en évidence trois étapes de décomposition. La désintercalation du fluor s'effectue dans un premier temps dès  $100^\circ\text{C}$  en passant d'un composé de stade 1 majoritaire à un composé de stade 2 interstratifié avec la présence de domaines graphitiques. Nous avons montré que la désintercalation du fluor provoquait la formation de nombreux défauts (désordre structural) qui réduit considérablement la taille des cristallites. Cette première étape de désintercalation peut être décrite par un mécanisme d'avancement d'interface bidimensionnel plus complexe que le mécanisme classique, en raison d'une recombinaison du fluor avec les défauts pour former des liaisons C-F covalentes en périphérie des domaines graphitiques.

La désintercalation se poursuit dans un second temps par le passage du composé d'interstratification à un matériau carboné graphitique (entièrement désintercalé) dont les domaines graphitiques sont recouverts en périphérie de groupements C-F covalents. Nous avons montré que cette deuxième étape s'effectuait selon un mécanisme d'avancement d'interface bidimensionnel classique. Contrairement à la première étape, cette deuxième étape de désintercalation du fluor ne s'accompagne pas d'une recombinaison du fluor. Pour expliquer cette différence, nous avons avancé l'hypothèse que la fluoration complète des défauts (saturation) avait été atteinte à l'issue de la première étape ainsi que le degré limite de désorganisation structurale. Ces deux étapes de désintercalation sont caractérisées par des énergies d'activation respectivement égales à  $90 \pm 22$  et à  $140 \pm 14 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Le composé se décompose enfin avec formation d'espèces volatiles  $\text{CF}_4$  et  $\text{C}_2\text{F}_4$  par rupture de liaisons C-C. Cette étape s'effectue selon un mécanisme bidimensionnel de germination et croissance de germes. L'énergie d'activation correspondante est de  $240 \pm 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Le composé obtenu en fin de décomposition est typique d'un matériau carboné fortement désordonné. En conséquence, l'intercalation-désintercalation des fibres de carbone est comparable à un processus d'exfoliation. Le caractère graphitique du composé obtenu après décomposition permet toutefois d'envisager un cyclage des processus d'intercalation-désintercalation.

### **(iii) Nature des liaisons C-F dans les matériaux carbonés fluorés**

La caractérisation par XPS des différents composés fluorés obtenus a mis en évidence l'existence de trois grands types de liaisons C-F dont les quantités relatives dépendent du type de composé fluoré:

\* **les liaisons C-F semi-covalentes** sont formées par interaction entre le fluor intercalé et les atomes de carbone  $sp^2$  des domaines graphitiques. Sur le spectre C1s, la composante attribuée à ce type de liaison est située entre 287 et 287,8 eV. Quant à la composante correspondante sur le spectre F1s, elle est localisée entre 685,7 et 687 eV. Ce type de liaison C-F est essentiellement détecté dans les composés d'intercalation.

\* **les liaisons C-F covalentes (type I)** formées par réaction du fluor avec les atomes de carbone des défauts de surface en périphérie des domaines graphitiques. Nous avons montré que ces liaisons pouvaient être formées soit par substitution d'un atome de fluor à un hétéroatome (H ou O) soit par addition sur un atome de carbone  $sp^3$  pontant assurant la jonction entre domaines graphitiques. Ce type de réaction peut provoquer la formation de groupements CF, CF<sub>2</sub> et/ou CF<sub>3</sub> covalents. Les composantes C1s relatives à ces groupements CF, CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub> covalents sont respectivement situées entre 288 et 289,5 eV, entre 290 et 291 eV et entre 292 et 293 eV. Sur le spectre F1s, la composante correspondante à ces trois groupements est positionnée entre 687 et 688 eV.

\* **les liaisons C( $sp^3$ )-F covalentes (type II)** correspondent à la fluoration de domaines graphitiques par formation d'îlots fluorés qui adoptent une structure polyalicyclique plissée similaire à celle des fluorures de graphite (CF)<sub>n</sub> et (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>. Les composantes C1s et F1s attribuées à ce type de liaison sont respectivement positionnées à des énergies de liaison proches de 290 et 690 eV. Notons que ce type de liaison n'a été détecté qu'en surface des noirs de carbone (activés) fluorés.

Dans les composés d'intercalation, il n'existe que deux types de réactions: d'une part l'intercalation du fluor (liaisons C-F semi-covalentes), d'autre part la réaction du fluor avec les atomes de carbone des défauts de surface (liaisons C-F covalentes de type I). Nous avons montré que le rapport  $\frac{C - F(\text{semi-covalent})}{C - F(\text{covalent})}$  augmente avec le degré de graphitisation du matériau carboné, indiquant que l'intercalation est favorisée.

A la surface des noirs de carbone fluorés, la contribution des liaisons C-F semi-covalentes est pratiquement nulle. Comme indiqué par l'interprétation des spectres XPS, le fluor réagit préférentiellement dans les zones de moindre organisation avec des atomes de carbone porteurs d'hétéroatomes (groupements fonctionnels), formant ainsi des liaisons C-F covalentes (type I). Selon la nature des groupements fonctionnels, cette réaction peut induire la formation de groupements CF, CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub> covalents dont la contribution est d'autant plus importante que la densité de défauts de surface est élevée. Nous avons montré qu'un second

stade de fluoration pouvait être atteint en particulier après activation des noirs. Cette seconde étape correspond à la fluoration de domaines graphitiques par formation d'îlots fluorés qui adoptent la structure aliphatique plissée similaire à celle des fluorures de graphite, donnant naissance aux liaisons C(sp<sup>3</sup>)-F covalentes (type II). Toutefois, la détection par XPS des domaines graphitiques met clairement en évidence l'absence de diffusion du fluor à l'intérieur des particules, indiquant que la fluoration des noirs de carbone est limitée aux zones accessibles en surface.

Nous avons également mis en évidence que les traitements de fluoration par voie plasma donnaient lieu à une réaction préférentielle des radicaux F<sup>•</sup> avec les atomes de carbone des défauts de surface. La surface des matériaux carbonés traités par voie plasma est donc majoritairement constituée de liaisons C-F covalentes localisées en périphérie des domaines graphitiques qui conservent leur configuration d'origine. Ces liaisons sont formées selon un processus de substitution ou d'addition similaire à celui rencontré pour la fluoration gazeuse des noirs de carbone.

La fluoration de matériaux carbonés conduit donc à une variété importante de liaisons C-F. Les morphologies différentes des carbones de départ ainsi que les conditions expérimentales de fluoration, permettent de moduler les propriétés physico-chimiques des matériaux carbonés traités et d'envisager de nouvelles applications potentielles dans des domaines variés, comme par exemple:

- la modulation des propriétés de transport telles que la conductivité électrique des fibres de carbone qui varie avec la teneur en fluor intercalé et la permittivité électrique des noirs de carbone fluorés,
- le stockage et le transport du fluor et d'agents fluorants gazeux par processus d'intercalation-désintercalation dans des matériaux à squelette graphitique,
- l'amélioration des propriétés de surface des matériaux carbonés traités par voie plasma telles que l'adhérence des fibres de carbone avec une matrice d'aluminium et la mouillabilité du graphite exfolié et du pyrocarbone.

## ANNEXES

**ANNEXE A: COMPOSES D'INTERCALATION DU GRAPHITE.**

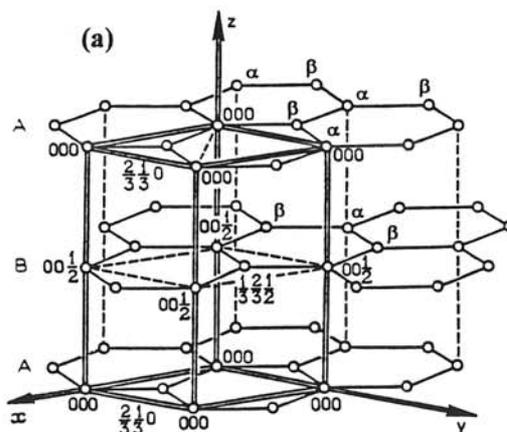
**ANNEXE B: LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (XPS).**

**ANNEXE C: ESTIMATION DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE  
FLUORÉE FORMÉE À LA SURFACE DES NOIRS DE CARBONE ET  
CALCUL DU TAUX DE RECOUVREMENT.**

## ANNEXE A

### COMPOSES D'INTERCALATION DU GRAPHITE

Le graphite hexagonal, variété allotropique du carbone cristallisé, est composé d'un empilement compact, de séquence ABAB, de feuillets hexagonaux d'atomes de carbone parallèles. Cet arrangement confère au graphite un système cristallin hexagonal de groupe  $P6_3/mmc$  et de paramètres  $a = 0,2461$  nm et  $c = 0,6708$  nm. La maille est représentée à la figure A.1. Les feuillets d'atomes de carbone sont décalés les uns par rapport aux autres d'une longueur de liaison C-C égale à  $0,1421$  nm de sorte que le centre de chaque hexagone du plan A soit au-dessus d'un atome du plan B et inversement. Dans le plan, les liaisons entre atomes de carbone, qui sont séparés de  $0,142$  nm, permettent une forte cohésion interne. Par contre, la cohésion entre les couches graphitiques constituant le graphite est assurée par des interactions de type Van der Waals. Cette faible cohésion confère au graphite un espace interlamellaire important de  $0,335$  nm. Cet espace constitue une structure d'accueil pour l'insertion de nombreuses espèces moléculaires ou ioniques, par exemple, qui sont appelées intercalats.



## A.1. Classification des intercalats

Le graphite, en raison de son caractère amphotère, est susceptible d'accueillir dans l'espace interfeuillettes des espèces pouvant soit céder des électrons aux plans graphitiques soit accepter des électrons provenant du graphite. Les composés d'intercalation du graphite (CIG) ainsi formés appartiennent, selon la nature du transfert de charge entre l'intercalat et le graphite, à deux catégories [A.1]:

\* Les composés d'intercalation du graphite donneurs (donneurs-CIG) dans lesquels le transfert de charge s'effectue de l'intercalat vers le graphite qui joue alors le rôle d'accepteur d'électrons. C'est le cas de l'intercalation des alcalins, alcalino-terreux et des terres rares.

\* Les composés d'intercalation du graphite accepteurs (accepteurs-CIG) où les rôles sont inversés et dans lesquels la charge est transférée du graphite vers l'intercalat. Ils peuvent être constitués d'acide de Lewis comme les halogènes, les métaux d'halogénures, des oxyhalogènes, des oxydes acides ( $N_2O_5$ ,  $SO_3$ ,...) ou des acides forts de Brønsted ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ).

Quelques exemples de composés d'intercalation, parmi ceux qui ont déjà été synthétisés [A.2] sont présentés dans le tableau ci-dessous:

Type	Intercalats	CIG
Donneurs	Alcalins	$LiC_6$ , $KC_8$ , $RbC_8$ , $CsC_8$
	Alcalino-terreux	$CaC_8$ , $SrC_6$ , $BaC_6$
Accepteurs	Halogènes	$C_8Cl$ , $C_8Br$ , $C_{8,7}IF_5$
	Acides	$C_5HNO_3$ , $C_8H_2SO_4$
	Fluorures métalliques	$C_8AsF_5$ , $C_{21}TiF_4$
	Chlorures métalliques	$C_9AlCl_{3,3}$ , $C_{4,7}FeCl_2$
	Oxydes métalliques	$C_{6,8}CrO_3$

**Tableau A.1:** Quelques exemples de composés d'intercalation du graphite.

## A.2. Organisation structurale

Les espèces intercalées entre les plans graphènes forment des couches empilées de façon ordonnée selon l'axe  $c$ . Le composé d'intercalation est alors dit de stade  $n$  où  $n$  est le nombre de plans graphènes compris entre deux feuillets d'intercalats (Figure A.2). Cette intercalation ne modifie pas la planéité des plans graphènes, les atomes de carbone conservant d'ailleurs leur caractère  $sp^2$ . Par contre, ce phénomène s'accompagne localement d'un écartement des feuillets graphitiques. La diffraction des rayons X permet de déterminer la longueur de périodicité  $I_c$  du motif formé selon l'axe  $\bar{c}$ .

Ces deux paramètres, stade  $n$  d'intercalation et périodicité  $I_c$  du motif, sont reliés par la relation suivante:

$$I_c \text{ (nm)} = 0,335 \cdot n + d_i \quad (\text{A.1})$$

où  $d_i$  est l'épaisseur (en nm) de l'espèce intercalée et 0,335 est la distance (en nm) entre deux feuillets d'atomes de carbone du graphite.

L'intercalation engendre également une modification de la séquence d'empilement des plans graphènes du graphite (AB). L'orientation relative de ces derniers peut être déduite grâce à la valeur de  $I_c$  déterminée par la diffraction des rayons X. Les composés d'intercalation des acides nitriques et perchloridriques possèdent des valeurs de  $I_c$  qui comprennent  $n$  plans graphènes pour les composés de stades impairs et  $2n$  pour ceux de stades pairs [A.3]. Le doublement de la valeur de  $I_c$  observé pour les stades pairs ( $n = 2, 4, \dots$ ) indique que l'ordonnement des plans graphènes adjacents à chaque feuillet d'intercalats devient de type AA (au lieu de AB). De plus, un groupe spatial ne peut être assigné à la maille qu'à condition que la séquence d'empilement soit AA [A.4]. Toutefois, lorsque l'espace de Van der Waals n'est pas occupé par l'intercalat, les feuillets d'atomes de carbone conservent leur séquence ABAB d'origine (Figure A.2).

Ainsi, les composés d'intercalation du graphite possèdent les séquences d'empilement suivantes [A.5]:

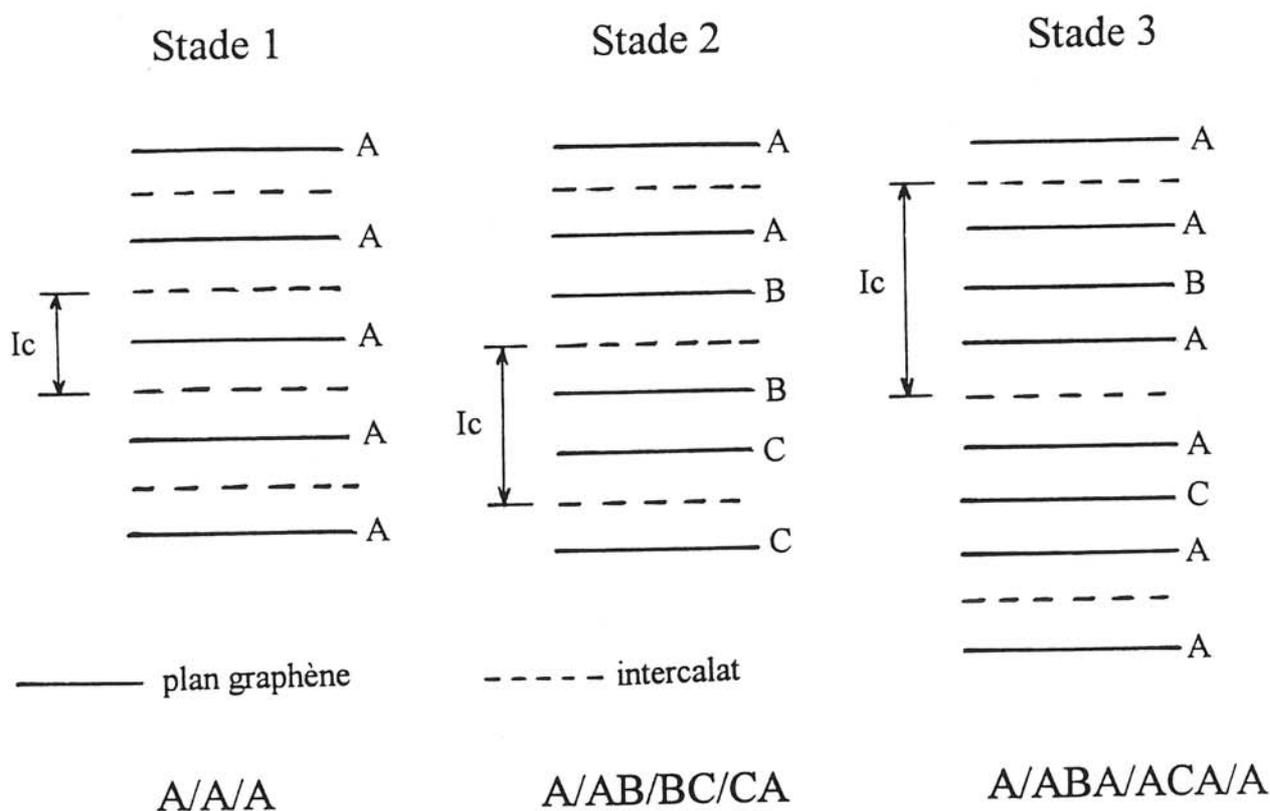
Stade un: .....A/A/A/A/A/A.....

Stade deux: ....A/AB/BC/CA/A.....

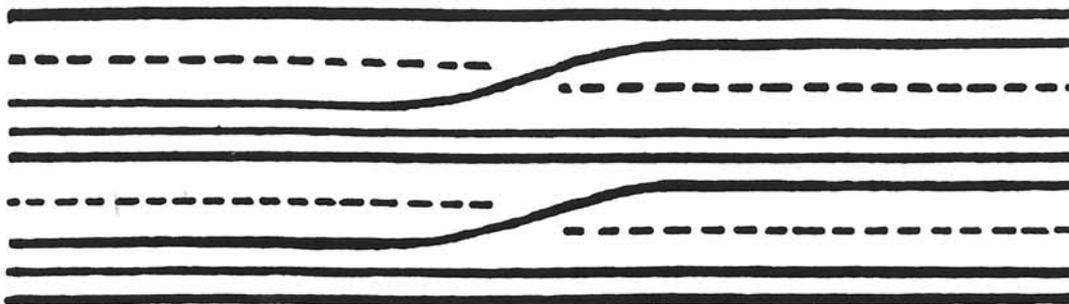
Stade trois: .....A/ABA/ACA/ABA/.....

"/": un feuillet d'intercalat.

Le modèle présenté à la figure A.2 est dit "classique". Il correspond en partie aux données expérimentales observées pour les CIG mais ne permet pas d'expliquer le passage d'un stade  $n$  à un stade  $(n-1)$  du processus d'intercalation ou encore celui de  $n$  à  $(n+1)$  pour la désintercalation. Pour qu'un tel mécanisme ait lieu, l'intercalation doit se faire par domaine. Ainsi, Daumas et Hérold [A.6] ont proposé un modèle d'organisation structurale des CIG (voir figure A.3) permettant d'expliquer les processus d'intercalation et de désintercalation. Pour un CIG de stade  $n$ , le feuillet d'intercalats occupe alors l' $n$ ème de la surface de chaque espace interfoliaire formant ainsi des domaines appelés domaines de Daumas-Hérold. Certaines zones des plans graphènes présenteraient alors une forme courbe. L'existence de ces domaines de petites tailles a fait l'objet de controverses puisqu'ils n'ont pas été réellement observés par les techniques de caractérisations classiques. Toutefois, des domaines entourés de dislocation et des zones de courbure des plans graphènes ont été mis en évidence par microscopie électronique en transmission (MET) dans le cas de composés Br-CIG et Fe-CIG [A.7, A.8] respectivement.



**Figure A.2:** Représentation schématique des séquences d'empilements des plans graphènes des composés d'intercalation de stades 1 à 3.



**Figure A.3: Modèle de Daumas-Hérold pour un composé d'intercalation de stade 3.**

### A.3. Transfert de charge

L'intercalation d'espèces entre les plans graphènes s'accompagne d'un transfert de charge qui dépend du caractère électropositif ou électronégatif de ces espèces:

\* pour les accepteurs-CIG (cas du fluor notamment), les atomes de carbone des plans graphènes seront chargés positivement ( $C^{\delta+}$ ) et l'intercalat négativement  $F^{\delta-}$ .

\* pour les donneurs-CIG, les atomes de carbone deviennent accepteurs d'électrons et sont chargés négativement ( $C^{\delta-}$ ) alors que l'intercalat possède une charge positive ( $D^{\delta+}$ , D symbolise les donneurs intercalés).

Une alternance de plans chargés positivement et négativement constituera donc le CIG:



où G représente un plan graphène, A et D les plans d'intercalats accepteurs et donneurs respectivement.

Le mécanisme du transfert de charge a été largement étudié pour les donneurs-CIG [A.9] qui mettent en jeu un recouvrement de la bande  $\pi$  du graphite avec celle de l'intercalat. Le niveau de Fermi est réajusté de manière à équilibrer la nouvelle distribution des charges. De part la diversité du comportement des espèces insérées dans les accepteurs-CIG, l'étude de leur état électronique est rendue plus complexe. En outre, le transfert de charge n'a jamais été identifié comme un recouvrement entre la bande  $\pi$  du graphite et celle de l'intercalat [A.10].

#### A.4. Références

- [A.1] G.R. Hennig, *Progr. Inorg. Chem.*, 1 (1959) 125.
- [A.2] L.B. Ebert, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 6 (1976) 181.
- [A.3] W. Rüdorff, *Z. Physik. Chem.*, B45 (1939) 42.
- [A.4] W. Rüdorff et E. Schulze, *Z. Anorg. U. Allg. Chem.*, 277 (1954) 156.
- [A.5] G.S. Parry et D.E. Nixon, *Nature*, 216 (1967) 909 et *J. Phys.*, C2 (1969) 2156.
- [A.6] N. Daumas et A. Hérold, *C.R. Acad. Sci.*, C268 (1969) 273.
- [A.7] W.T. Eeles et J.A. Turmbull, *Proc. Roy. Soc. London*, A.283 (1963) 179.
- [A.8] J.M. Thomas, G.R. Millward, R.F. Schlögl, H.P. Boehm, *Mater. Res. Bull.*, 15 (1980) 671.
- [A.9] M.S. Dresselhaus et G. Dresselhaus, *Topics in App. Phys.*, Ed. Springer, 51 (1982) 3.
- [A.10] J.W. Milliken et J.E. Fischer, *J. Chem. Phys.*, 78 (1983).

## ANNEXE B

# LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (XPS)

### B.1. Introduction

Cette technique d'analyse met en jeu l'interaction d'un rayonnement électromagnétique (rayons X) avec la matière qui provoque l'émission d'électrons appelés photoélectrons (phénomène primaire) et électrons Auger (phénomène secondaire) issus des niveaux atomiques excités. Ces derniers quittent le matériau irradié avec une énergie propre à leur niveau électronique d'origine ce qui permet d'identifier les atomes, de mesurer leurs niveaux d'énergie et d'obtenir des informations sur leurs états de liaisons.

### B.2. Principe de base

#### B.2.1. Le processus de photoémission

Il peut être décrit par le modèle à trois étapes de Spicer [B.1] illustré à la figure B.1:

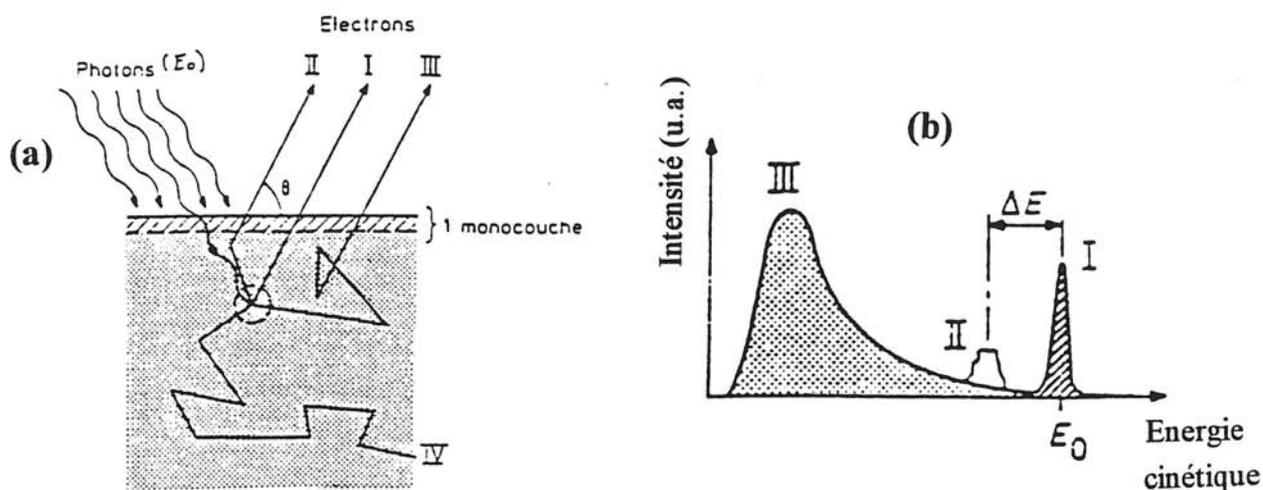
a) l'absorption d'un photon et l'excitation d'un photoélectron d'énergie  $E_0 = h\nu_0$ ,  
b) le transport vers la surface du matériau. Quatre phénomènes peuvent se produire: l'électron ne subit aucun choc inélastique et arrive à la surface du matériau avec une énergie  $E_0$  (cas I de la figure B.1a). Il en subit un (cas II) et possède une énergie  $E_0 - \Delta E$  à la surface. Il en subit plusieurs (cas III) et perd une énergie plus importante. Enfin, il est absorbé dans le solide (cas IV).

c) la traversée de la surface. Cette traversée est à l'origine de pertes d'énergie dues notamment aux interactions électron-phonon (perte d'énergie de quelques dixièmes d'eV

participant à l'élargissement des raies surtout dans les isolants), électron-électron (perte de quelques eV) et aux excitations collectives des électrons de valence (plasmons dont l'énergie varie de quelques eV à environ 30 eV).

### B.2.2. XPS : Une technique d'analyse de surface

De part la faible énergie des électrons émis et l'influence des chocs inélastiques (pertes d'énergie) lors du transport vers la surface, les électrons émis qui ont une énergie suffisante pour fournir le travail d'extraction  $e\Phi$  (où  $\Phi$  est la barrière de potentiel du solide) proviennent d'une profondeur  $z$  de l'ordre du libre parcours moyen  $\lambda_m$  des électrons.



**Figure B.1:** <sup>a)</sup> Processus d'interaction photoélectrons-solide au voisinage de la surface et <sup>b)</sup> représentation schématique d'un spectre de photoélectrons.

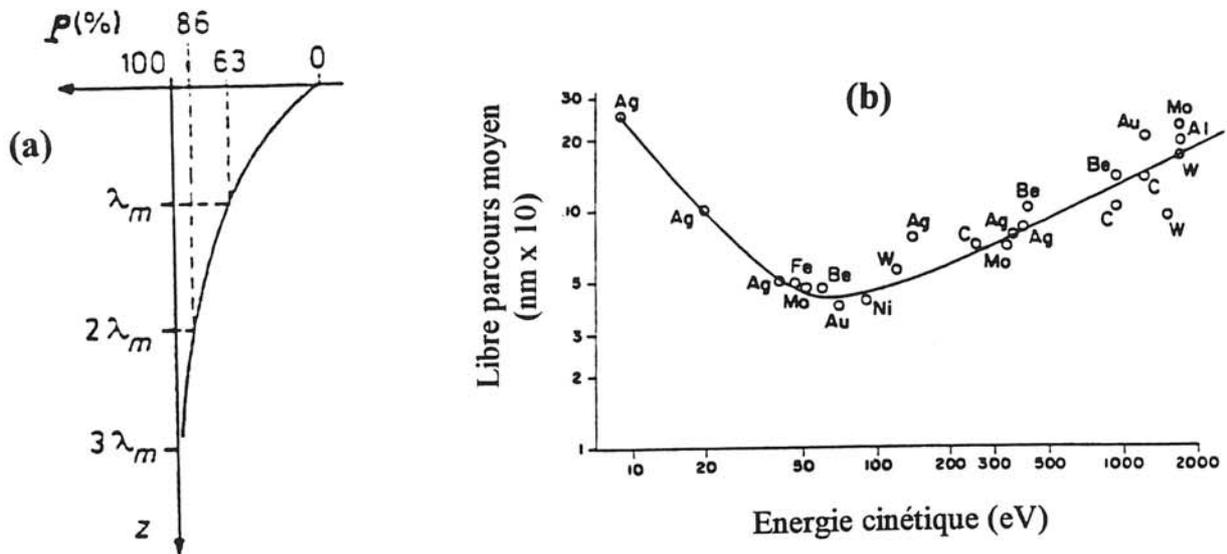
L'intensité du pic des photoélectrons émis au-delà d'une profondeur  $z$  est définie par la relation suivante:

$$I = I_0 \cdot e^{-z/\lambda_m} \quad (1)$$

où  $I_0$  est l'intensité totale et  $\lambda_m$  le libre parcours moyen des photoélectrons dans la matière.  $\lambda_m$  est la distance que peut parcourir un électron entre deux chocs inélastiques. Cette distance varie de 0,5 à 5 nm dans un domaine d'énergie cinétique allant de 10 à 1500 eV (Figure B.2b). Elle peut également varier d'un composé à l'autre puisqu'elle est fonction de la masse

volumique. En l'occurrence, elle est de l'ordre de 0,5 à 2 nm pour les métaux, de 1,5 à 4 nm pour les oxydes et de 4 à 10 nm pour les polymères [B.2].

D'après l'équation (1), 95% des photoélectrons détectés par le spectromètre proviennent d'une profondeur inférieure ou égale à  $3\lambda_m$  (Figure B.2a) [B.3]. Cette valeur doit être pondérée d'un facteur dépendant de l'angle solide (0.5 pour un angle de  $35^\circ$ ), ce qui nous permet d'écrire:  $z \approx \lambda_m$ . La profondeur d'analyse est donc du même ordre que le libre parcours moyen. C'est pour cette raison que la spectrométrie des électrons est une technique d'analyse de surface qui lui a valu un développement rapide dans le domaine de la physique et de la chimie du solide [B.4].



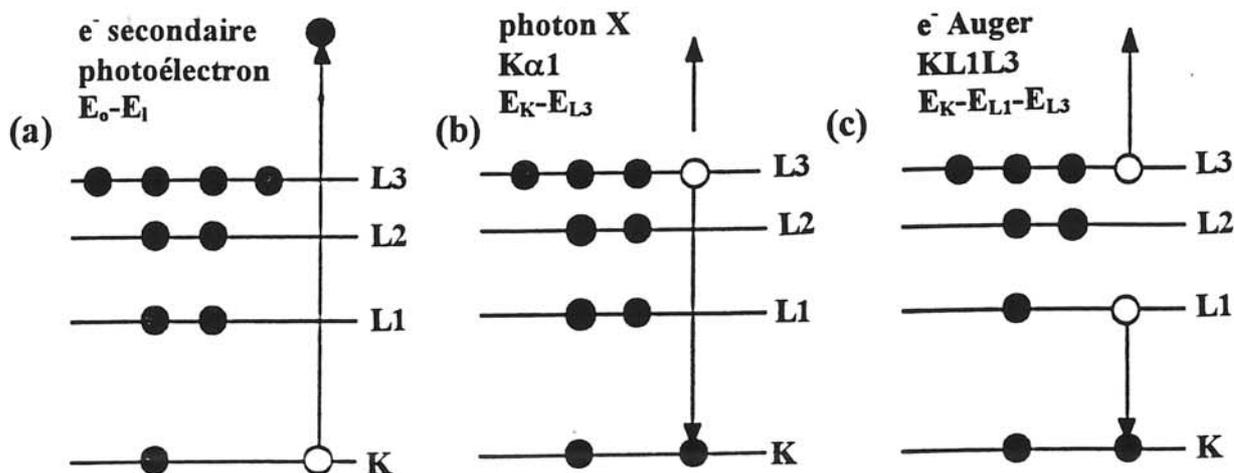
**Figure B.2:** <sup>a)</sup> Contribution P des différentes régions de l'échantillon au pic de photoélectrons en fonction de leur profondeur z et <sup>b)</sup> évolution du libre parcours moyen  $\lambda_m$  des électrons en fonction de leur énergie cinétique  $E_c$ .

### B.2.3. Principe

Un rayonnement de photons incidents peut exciter un niveau électronique X ( $X = K, L, M, \text{etc.}$ ) des atomes d'un élément A lorsque son énergie  $E_o = h\nu_o$  est supérieure à l'énergie de liaison  $E_l$  de l'électron émis appartenant au niveau électronique X. Dans ces conditions, les photons incidents vont engendrer dans un premier temps l'émission de photoélectrons (phénomène primaire: figure B.3a) qui va créer des trous sur le niveau électronique considéré.

Chaque trou va être "rempli" par un électron d'un niveau électronique supérieur. Cette désexcitation (phénomène secondaire) libère de l'énergie qui peut donner lieu à l'émission:

- i) d'un rayonnement (Figure B.3b).
- ii) d'un électron Auger (Figure B.3c).



**Figure B.3:** Excitation et désexcitation d'un atome. <sup>a)</sup> excitation d'un niveau K. <sup>b)</sup> désexcitation par émission de rayons X; transition  $KL_3$ ; émission de  $K\alpha_1$  et <sup>c)</sup> désexcitation par émission d'électrons Auger; transition  $KL_1L_3$ .

#### B.2.4. Principe de la mesure

Le photoélectron émis du niveau électronique X possède une énergie cinétique  $E_c$  égale à  $E_0 - E_f$ :

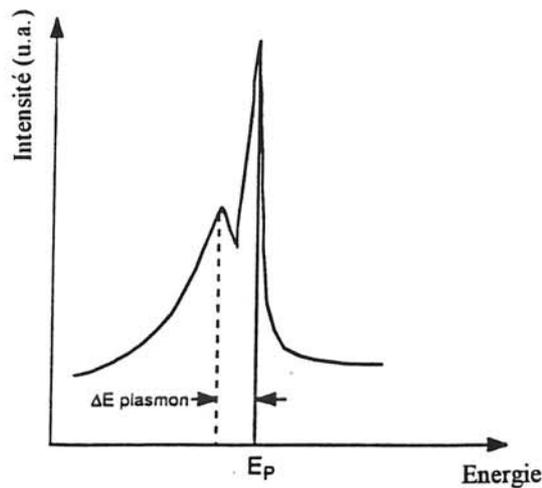
$$E_c = h\nu_0 - E_f \quad (2)$$

qui doit être supérieure au travail d'extraction  $e\Phi$  du matériau pour que ce photoélectron puisse quitter le matériau. L'énergie cinétique à la sortie de l'échantillon peut s'écrire comme suit:

$$E_c \leq h\nu_0 - E_f - e\Phi \quad (3)$$

où  $h\nu_0 - E_f - e\Phi$  est l'énergie cinétique maximale des photoélectrons provenant d'une profondeur inférieure au libre parcours moyen  $\lambda_m$ . La prépondérance de ces photoélectrons engendre la

présence d'un pic fin et intense à la valeur maximale  $h\nu_0 - E_f - e\Phi$  sur le spectre d'énergie. Comme vu précédemment, les électrons provenant d'une profondeur plus importante vont perdre de l'énergie par interaction au cours de leur parcours vers la surface (paragraphe B.2.1). Ce phénomène conduit à l'apparition d'une dissymétrie vers les faibles énergies cinétiques ou vers les hautes énergies de liaison (Figure B.4).



**Figure B.4:** Allure générale du spectre  $I(E)$  d'émissions d'électrons. Cas du pic de photoélectrons provenant d'un niveau X.

Dans la mesure où le rayonnement incident est monochromatique et que le travail d'extraction est connu, la mesure de l'énergie de ce pic permet de connaître l'énergie de liaison  $E_l$  des niveaux électroniques des atomes se trouvant dans la couche d'épaisseur  $z$ . Pour une énergie incidente de l'ordre du keV,  $z$  est de l'ordre de quelques nanomètres (car  $z \approx \lambda_m$ , voir B.2.2, figures B.2a et b).

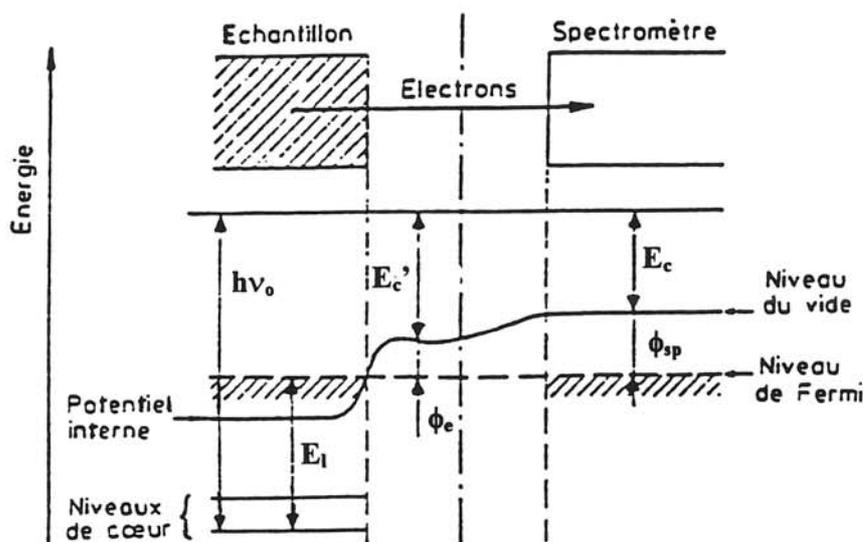
L'énergie des niveaux électroniques variant avec l'état de liaison chimique, cette méthode permet donc d'identifier les atomes et d'étudier leurs liaisons chimiques. Dans le cas des solides, les énergies de liaisons des électrons sont ramenées au niveau de Fermi. Le spectromètre et l'échantillon étant au même potentiel, leur niveau de Fermi est égal (Figure B.5), et de ce fait, le travail d'extraction se réduit donc à celui du spectromètre. L'équation (3) s'écrit:

$$E_c = h\nu_0 - E_f - e\Phi_{sp} \quad (4)$$

Les échantillons isolants présentent des effets de charge. En effet, le matériau ne peut combler les trous vacants dus au départ des photoélectrons. Il en résulte un potentiel mal défini. Pour compenser ces effets, il est nécessaire d'utiliser le "flood gun" (faisceau d'électrons

permettant de remplir les trous). Dans ce cas, l'étalonnage en énergies de liaison s'effectue par rapport à un élément témoin, généralement le pic 1s du carbone toujours présent en temps que contaminant [B.5].

La mesure précise des niveaux d'énergie des éléments a permis une progression considérable dans la connaissance de la structure électronique fine des atomes et molécules. Un tableau comportant les énergies de liaison des électrons de différents niveaux des éléments a ainsi pu être établi par Siegbahn [B.6].



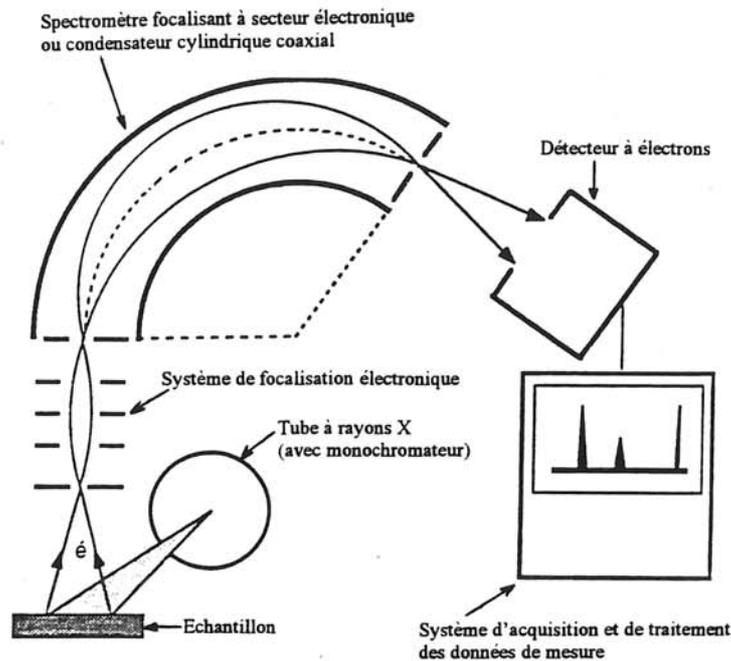
**Figure B.5:** Relations énergétiques en spectroscopie de photoélectrons dans le cas d'un solide métallique [B.7].

### B.3. Instrumentation

#### B.3.1. L'équipement

Le principe d'un ensemble de spectrométrie de photoélectron est schématisé à la figure B.6. L'échantillon est irradié grâce à une source de rayons X. Les photoélectrons sont focalisés par le système de lentilles électroniques à l'entrée du spectromètre à secteur magnétique pouvant être cylindrique ou hémisphérique. L'énergie cinétique des photoélectrons focalisés à l'entrée du spectromètre est telle que leur trajectoire est de la même forme que ce dernier, leur permettant ainsi de traverser le spectromètre pour arriver au détecteur. Cette énergie, appelée énergie passante, engendre une dispersion énergétique en sortie du spectromètre. Plus l'énergie passante est élevée, plus la dispersion sera grande, favorisant ainsi l'intensité au détriment de la résolution.

La variation du champ dispersif du spectromètre permet l'enregistrement du spectre  $I(E)$  des électrons émis par l'échantillon couvrant ainsi une gamme d'énergies désirées.



**Figure B.6:** Schéma de principe d'un ensemble de spectrométrie de photoélectrons.

### B.3.2. Rayonnement primaire d'excitation

Le rayonnement primaire d'énergie  $h\nu_0$  est fourni par une source de rayons X sous forme de raies  $K\alpha$  émises d'une anode bombardée par des électrons provenant d'un filament. Le choix de l'anode est étroitement lié à l'énergie du niveau à exciter et à la largeur à mi-hauteur de son spectre. En effet, afin d'obtenir une section efficace d'ionisation d'un niveau X maximal, le taux d'excitation  $U_x = E_0 / W_x$  doit être juste supérieur à l'unité.  $E_0$  étant approximativement proportionnel au carré du numéro atomique de l'élément de l'anode, il apparaît judicieux de choisir ce dernier le plus léger possible tout en restant compatible avec l'excitation du niveau.

Les anodes communément utilisées sont en aluminium ou en magnésium. Elles délivrent une raie principale intense mais aussi des raies satellites et un fond continu qui produisent des contributions parasites. Les largeurs à mi-hauteur des raies Al  $K\alpha$  ( $E_0 = 1486,6$  eV) et Mg  $K\alpha$  ( $E_0 = 1253,6$  eV) sont respectivement égales à 0,85 et 0,70 eV. La monochromatisation de la source de photons améliore la résolution [B.8] et élimine la contribution gênante des raies satellites.

### B.3.3. Le spectromètre

Les premiers spectromètres (prototypes de Siegbahn) étaient de type magnétique. De nos jours, il s'agit d'appareils électrostatiques classés en trois catégories: dispersifs, non dispersifs et semi-dispersifs. Le type dispersif, le plus courant en XPS, correspond à un analyseur de type condensateur hémisphérique à double focalisation (à  $180^\circ$ ).

Les énergies des électrons peuvent être analysées selon deux modes:

a) l'analyse en énergie constante. L'analyseur joue alors le rôle de filtre. L'optique d'entrée retarde les électrons jusqu'à l'énergie passante  $E$ . La résolution  $\Delta E$  est alors constante sur tout le domaine des énergies cinétiques.

b) L'analyse à résolution relative  $\Delta E/E$  constante. Dans ce cas, l'énergie d'analyse varie pendant la mesure. Lorsque l'énergie cinétique des électrons augmente, la résolution se dégrade et la transmission croît.

### B.3.4. Les échantillons

Les échantillons peuvent être solides, liquides ou gazeux. Toutefois, la majorité des équipements commercialisés sont destinés à l'analyse des solides pouvant se présenter sous forme de poudre ou massique. Leurs dimensions doivent être supérieures à la surface analysée (pour les côtés latéraux) et à la profondeur d'analyse. L'ensemble spectromètre-échantillon doit se trouver dans un ultra vide de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar afin de limiter la contamination et la pollution pouvant gêner l'analyse et les chocs entre les photoélectrons et les molécules ambiantes pendant leur chemin vers le détecteur. De plus, la plupart des composantes (source, détecteur) ne peuvent fonctionner que sous un vide poussé.

## B.4. Les applications

### B.4.1. Analyse qualitative

A l'aide des tables de Siegbahn [B.6], permettant de connaître les niveaux d'énergie caractéristiques de tous les éléments à partir du lithium, nous identifions aisément ces derniers par leur spectre. Nous observons également sur le spectre des pics Auger (dus au phénomène secondaire) qui apparaissent surtout pour les éléments légers. Ils se distinguent des pics de

photoélectrons à l'aide de leurs largeurs plus élevées et de leur position indépendante de l'énergie du rayonnement incident (phénomène intrinsèque) contrairement à celle des pics de photoélectrons.

#### B.4.2. Etude des liaisons chimiques de surface

L'énergie de liaison d'un électron d'un élément donné dépend de l'environnement chimique de cet élément. La position des pics est donc sensible à l'état de liaison chimique des atomes et à leur environnement. En se rapportant à la position des pics donnés par des éléments purs pris comme témoins, la mesure du déplacement du pic appelé déplacement chimique apporte des informations sur les états de liaison à la surface d'un solide, par exemple le degré d'oxydation de métaux, la coordinence,... Le tableau B.1 présente quelques valeurs de déplacements chimiques mesurés par spectroscopie de photoélectrons.

Elément et niveau	Etat d'oxydation									
	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7
N (1s)			0	+4.5		+5.1		+8		
S (1s)	-2		0				+4.5		+5.8	
Cl (2p)		0				+3.8		+7.1		+9.5
Cu (1s)			0	+0.7	+4.4					
Eu (3d)					0	+9.6				

**Tableau B.1:** Déplacement chimique en eV en fonction du degré d'oxydation pour un niveau donné d'un élément [B.9].

#### B.4.3. Analyse quantitative

En pratique, l'analyse n'est que semi-quantitative en raison de l'extrême sensibilité de l'émission d'électrons à l'état de surface. En négligeant les effets parasites ainsi que l'absorption des rayons X (pratiquement nulle sur l'épaisseur considérée), l'intensité mesurée par unité d'aire peut s'écrire comme suit:

$$I_A = K [N(\nu) \cdot \sigma \cdot \lambda_m \cdot \tau]_A \quad (5)$$

où  $K$  est un facteur caractéristique du spectromètre,  $\sigma$  est la section efficace d'excitation du niveau considéré de l'élément,  $\tau$  est le facteur de transmission du spectromètre-détecteur et  $N(v)$  est le nombre d'atomes  $A$  par unité de volume.

En considérant le rapport des concentrations, nous pouvons nous affranchir de certains paramètres pour finalement obtenir la relation:

$$N_A(V) / N_B(V) = (I_A / I_B) \cdot (\sigma_B / \sigma_A) \quad (6)$$

La précision courante sur les concentrations en surface est de l'ordre de 10 à 30% selon l'intensité des pics. Cette précision est naturellement meilleure lorsque l'on compare des composés d'une même série homogène.

## B.5. Références

- [B.1] C.N. Berglund et W.E. Spicer, *Phys. Rev.*, 136A (1964) 1030 et 1044.
- [B.2] D. Briggs et M.P. Seah, *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, Wiley, New York, (1983).
- [B.3] G. Hollinger, "Spectroscopies de photoélectrons : XPS ou ESCA et UPS", *Les techniques de l'ingénieur*, vol. P3, p2625-1.
- [B.4] J.P. Eberhart, "Analyse structurale et chimique des matériaux", Dunod (1989).
- [B.5] B. Carrière et J.P. Deville, *Test de calibration d'analyse XPS*, *Le vide*, 215 (1983) 119.
- [B.6] K. Siegbahn et al., *ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy* (Almqvist and Wiksells, Uppsala, Sweden, 1967).
- [B.7] L.C. Feldman et J.W. Mayer, *Fundamentals of surface and thin film analysis*, North-Holland, Elsevier Science Publishing Co, Inc, Amsterdam (1986).
- [B.8] D.A. Shirley (Ed) -*Electron spectroscopy. Proc. Int. Conf. Asilomar, USA*, (1971); North-Holland, Amsterdam, (1972).
- [B.9] G. Bouvy, *Spectrométrie d'électrons ESCA*, *J. de microscopie*, 14 (1972) 235.

## ANNEXE C

### ESTIMATION DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE FORMÉE À LA SURFACE DES NOIRS DE CARBONE FLUORÉS ET CALCUL DU TAUX DE RECOUVREMENT

#### C.1. Evaluation de l'épaisseur de la couche formée à la surface des noirs de carbone fluorés

Les informations quantitatives déduites de l'analyse élémentaire (AE) et de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) des noirs de carbone fluorés permettent de proposer une distribution spatiale du fluor en surface. Pour cela, nous nous sommes référés au modèle de la particule sphérique proposé par Fabisch [C.1] qui modélise les agrégats par des particules sphériques identiques de diamètre  $d$  (Figure C.1). La particule élémentaire sphérique est définie par son diamètre  $d$  et par l'épaisseur  $\delta$  de la couche fluorée (en supposant une répartition homogène du fluor en surface). Ainsi, on définit le volume en surface  $V_s$  de la couche fluorée et le volume de coeur  $V_c$  caractérisé par un diamètre égal à  $(d-2\delta)$ .

En supposant que l'épaisseur ( $\delta$ ) de la couche fluorée est supérieure à la profondeur d'analyse XPS, on peut écrire:

$$\left(\frac{F}{C}\right)_{\text{XPS}} > \left(\frac{F}{C}\right)_{\text{AE}}$$

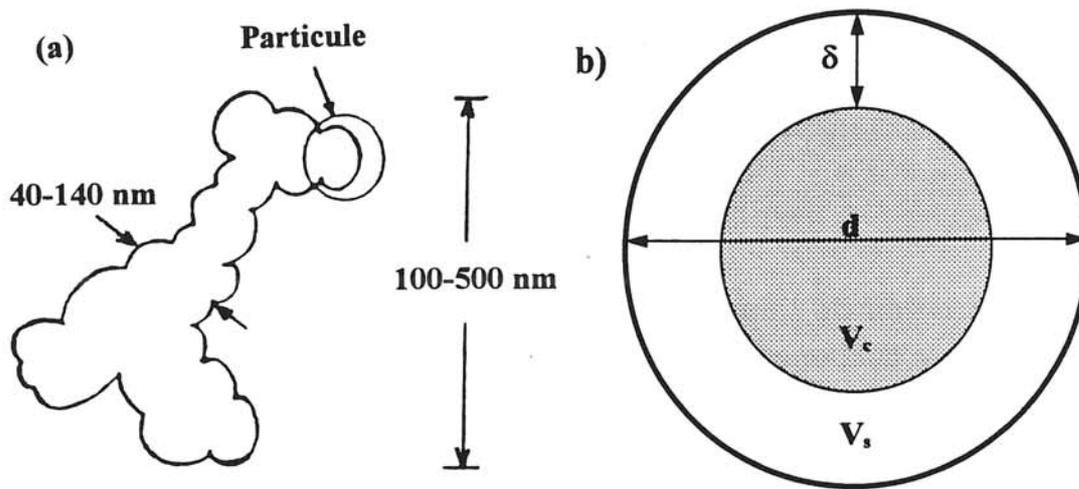
$$\frac{F_s}{C} > \frac{F_s \cdot V_s + F_c \cdot V_c}{C \cdot V_p} \quad (\text{C.1}) \quad \text{avec } V_s = \alpha \cdot V_p \quad (\alpha < 1)$$

où  $V_p$  est le volume total de la particule et  $F_s$  et  $F_c$  sont respectivement les concentrations en fluor à la surface et au coeur de la particule. D'après le modèle proposé à la

figure C.1, la concentration en fluor au sein du volume de coeur  $V_c$  est pratiquement nulle. Le rapport  $(F/C)_{AE}$  peut s'écrire:

$$\left(\frac{F}{C}\right)_{AE} \approx \frac{F_s \cdot V_s}{C \cdot V_p} = \frac{F_s \cdot \alpha \cdot V_p}{C \cdot V_p} = \frac{F_s \cdot \alpha}{C}$$

$$\text{soit } \left(\frac{F}{C}\right)_{AE} \approx \alpha \cdot \left(\frac{F}{C}\right)_{XPS} \quad (C.2)$$



**Figure C.1:** Représentation schématique de particules de noirs de carbone: <sup>a)</sup> forme des agrégats proposée par Fabish [C.1] et <sup>b)</sup> modèle de la particule sphérique.

Par ailleurs, le volume de la couche fluorée  $V_s$  peut être défini par deux relations:

$$V_s = \alpha \cdot V_p \quad (\text{voir relation C.1})$$

$$\text{et } V_s = V_p - V_c$$

$$\text{d'où la relation } \alpha \cdot V_p = V_p - V_c$$

$$\alpha \frac{\pi}{6} d^3 = \frac{\pi}{6} d^3 - \frac{\pi}{6} (d-2\delta)^3$$

$$(1-\alpha)d^3 = (d-2\delta)^3$$

$$\delta = \frac{d}{2} [1 - (1-\alpha)^{1/3}] \quad (C.3)$$

où  $d$  le diamètre moyen des particules et  $\alpha$  le rapport  $(F/C)_{AE} / (F/C)_{XPS}$ . On peut donc facilement estimer l'épaisseur  $\delta$  de la couche fluorée formée à la surface des noirs de carbone.

## C.2. Calcul du taux de recouvrement

Le taux de recouvrement de la surface des noirs de carbone par fixation du fluor peut être estimé par le rapport de la surface occupée par les atomes de fluor liés de façon covalente avec les atomes de carbone sur la surface spécifique du noir de carbone considéré. Ainsi, on définit le taux de recouvrement  $T$  (en %) comme suit:

$$T = \frac{x \cdot N}{100 \cdot M} \cdot \frac{a}{S} \quad (C.4)$$

où  $x$  est le pourcentage massique de fluor,  $M$  est la masse molaire du fluor (19 g/mol),  $N$  est le nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $a$  est l'aire occupée par un atome de fluor engagé dans une liaison covalente avec un atome de carbone ( $a = \pi r^2$  où  $r$  est le rayon covalent du fluor qui est égal à 0,072 nm) et  $S$  est la surface spécifique (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) obtenue par la méthode BET.

Toutefois, en supposant les atomes de fluor globalement sphériques, le taux maximum de recouvrement de la surface est égal à  $\frac{\pi r^2}{4r^2}$  soit 78,5% (tangence de deux atomes de fluor par rapport à une surface rectangulaire de côté  $2r \times 4r$ ).

Le calcul du taux de recouvrement maximum peut être un peu plus affiné en considérant le nombre d'atomes de carbone qui limite le nombre d'atomes de fluor en surface. En effet, le rayon covalent du fluor est plus faible que celui du carbone. A l'exception de quelques espèces adsorbées en surface, le fluor est lié au carbone (liaisons C-F covalentes). Le taux de recouvrement doit être pondéré du rapport des rayons de covalence au carré soit  $(0,72/0,77)^2$ . Le taux de recouvrement maximum est donc de 68,7%.

## C.3. Référence

[C.1] T. J. Fabish, *Surface Interface Anal.*, 5 (1983) 225.

