



**HAL**  
open science

# Contribution à la compréhension des propriétés tribologiques intrinsèques de composés lamellaires : application aux composés d'intercalation du graphite

Karl Delbé

► **To cite this version:**

Karl Delbé. Contribution à la compréhension des propriétés tribologiques intrinsèques de composés lamellaires : application aux composés d'intercalation du graphite. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université des Antilles-Guyane, 2008. Français. NNT: . tel-00431713

**HAL Id: tel-00431713**

**<https://theses.hal.science/tel-00431713v1>**

Submitted on 13 Nov 2009

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

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



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DES ANTILLES ET DE LA GUYANE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité : Physique

par **Karl DELBÉ**

*Diplomé d'Etudes Approfondies*

**CONTRIBUTION À LA COMPRÉHENSION DES PROPRIÉTÉS  
TRIBOLOGIQUES INTRINSÈQUES DE COMPOSÉS LAMELLAIRES :  
APPLICATION AUX COMPOSÉS D'INTERCALATION DU GRAPHITE**

Soutenue le 09 juin 2008, devant la Commission d'Examen

JURY :

Mr A. HAMWI	<i>Professeur, LMI, Université Clermont II</i>	<i>Président de jury</i>
Mr D. BILLAUD	<i>Professeur, LCSM, Université de Nancy I</i>	<i>Rapporteur</i>
Mr F. BOUCHER	<i>Chargé de Recherche CNRS, IMN, Université de Nantes</i>	<i>Rapporteur</i>
Mr H. RAMKISSOON	<i>Professeur, University of the West Indies, St Augustine</i>	<i>Examineur</i>
Mr J.-L. MANSOT	<i>Professeur, GTSI, UAG</i>	<i>Examineur</i>
Mr Ph. THOMAS	<i>Maître de Conférences, GTSI, UAG</i>	<i>Examineur</i>



”Nulle pierre ne peut être polie sans friction.  
Nul homme ne peut parfaire son expérience sans épreuve.”

CONFUCIUS



# Remerciements

*L'étude présentée dans ce mémoire a été effectuée au sein du Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces, Équipe d'Accueil 2432, sous la direction de Monsieur Jean-Louis MANSOT, Professeur de l'Université des Antilles et de la Guyane. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt et le suivi qu'il a toujours porté à mon travail depuis de longues années.*

*Je remercie très sincèrement Monsieur André HAMWI, Professeur de l'Université de Clermont-Ferrand, d'avoir accepté d'être président de mon jury et pour cette si fructueuse collaboration.*

*Pour m'avoir fait le grand honneur de juger mon travail et pour m'avoir accueilli durant plusieurs semaines au sein de son équipe, je prie Monsieur Denis BILLAUD, Professeur de l'Université Nancy, d'accepter mes respectueux remerciements.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Florent BOUCHER, Chargé de recherche à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, qui m'a fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. Il m'a permis d'apprécier ce domaine de la recherche que constitue le calcul intensif. Ses relectures et ses corrections concernant ce mémoire m'ont été d'une aide précieuse.*

*I am very grateful to Professor Harold RAMKISSOON have agreed to be part of the jury. During our brief encounter, the words that we were able to share will be source of motivation.*

*Je suis également extrêmement reconnaissant envers Monsieur Philippe THOMAS, Maître de conférences à l'Université des Antilles et de la Guyane. Je le remercie vivement d'avoir agréé de m'encadrer durant ses longues années, de son aide et sa patience durant la rédaction de ce mémoire et d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.*

*Je remercie très sincèrement toute l'équipe du Groupe de Technologie des Surfaces et Interface : Professeur Jean-Marie ABILLON, Professeur Laurence ROMANA, Professeur Jean-André MARTI, Thierry CÉSAIRE, David HIMMEL, Philippe BILAS, Nadiège NOMÈDE-MARTYR et ceux que j'y ai rencontré durant toutes ces années de recherche : Levi HAELMAN, Robert MAURICOT, Vanyna GOLABKAN, Emanuelle ALLEMAN, Isabelle JUBAULT, Michaël LÉGER et Franck CADORÉ. Plus qu'une équipe, c'est avec une famille que j'ai eu l'opportunité de construire ce travail.*

*J'exprime une profonde reconnaissance à Monsieur Yves BERCION (et toute sa famille) du Centre Commun de Caractérisation des Matériaux pour le savoir qu'il a accepté de me dispenser, son goût pour la technique qu'il m'a transmis et qui a très souvent été d'une aide indispensable.*

*Un grand merci à l'équipe du Centre Commun de Calcul Intensif, Pascal POULLET et Patrick SIARRAS, sans qui l'ensemble des calculs présentés dans cette thèse n'auraient pas vu le jour.*

*Je remercie également vivement les membres du Laboratoire des Matériaux Inorganiques, Mesdames Katia GUÉRIN, Céline DELABARRE et Messieurs Marc DUBOIS, Jérôme GIRAUDET pour leur coopération et nos discussions exaltantes.*

*Je remercie également vivement les membres de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel avec lesquels j'ai vécu des étapes importantes de mon aventure scientifique. Merci à vous, Messieurs Guy OUVRARD, Jean-Pierre BUISSON, Philippe MOREAU, Dominique GUYOMARD, Philippe DENIARD, Maxence LAUNAY, Matthieu DUBARRY, Mesdames Anne-Marie MARIE, Nelly BOURGEON et tant d'autres que je garde en mémoire ...*

*J'ai eu le plaisir de collaborer avec l'équipe du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université de Nancy, et de pouvoir rencontrer Messieurs les Professeur Pierre STEINMETZ, Daniel GUÉRARD, René VANGÉLISTI, Michel FURDIN, Claire HÉROLD, Edward MCRAE, ainsi que Lavinia, Tatiana, Nicolas, Sébastien, Axel, Vincent, Olivier. Un grand merci à tous pour votre accueil et votre disponibilité.*

*Je tiens à remercier aussi tout particulièrement l'équipe administrative de la Faculté des Sciences Exactes et Naturelles de l'Université des Antilles et de la Guyane, Messieurs les Doyens Auran RANDRIANASOLO, Ouseynou NAKOULIMA, et Alex MÉRIL, Mademoiselle Catherine CYRILLE, et toute l'équipe qui a souvent su réaliser l'impossible et quelques miracles.*

*Je n'oublierai pas non plus les équipes enseignantes de l'Institut de Formation de Maître de Guadeloupe, de la Faculté des Sciences Exactes et Naturelles de l'Université des Antilles et de la Guyane et principalement les membres du département de physique qui ont su m'aider et m'entourer au moment où j'effectuais mes premiers pas dans l'enseignement supérieur. Merci !*

*Un remerciement spécial à Léon PHILIS pour ses "coups de mains" et ses anecdotes si croustillantes.*

*À mes amis, Freddy, Didier, Carlos. Milles mercis pour vos encouragements.*

*Je dédie ce travail à ma famille, ma fille Inès, ma femme Olivia, mes parents Moselly et Frantz, à Peggie, Joël, Alexie et Steven.*

*Merci aussi à ceux qui prendront le temps de lire cette ouvrage à l'avenir.*

"La science est une aventure collective.  
Elle n'avance qu'avec quelques uns, mais elle ne peut le faire sans le concours de tous."

Laurent Lemire (in "Marie Curie")





# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>5</b>
<b>Résumé - Abstract</b>	<b>13</b>
<b>Notation</b>	<b>15</b>
<b>Introduction</b>	<b>17</b>
<b>1 Position du problème</b>	<b>19</b>
1.1 Une brève histoire de la tribologie . . . . .	19
1.2 Stratégie de la thèse . . . . .	22
<b>2 Mesure des Propriétés tribologiques</b>	<b>23</b>
2.1 Le tribomètre sphère/plan . . . . .	23
2.2 Préparation des éléments en acier . . . . .	25
2.3 Topographie des plans et des billes . . . . .	26
2.4 La méthode de dépôt du film . . . . .	27
2.5 Essais tribologiques des substrats en acier 100C6 poli . . . . .	28
2.5.1 Essais à l'air humide . . . . .	29
2.5.2 Essais sous argon . . . . .	30
2.5.3 Essais sous hydrocarbure aliphatique . . . . .	31
2.5.4 Discussion sur les essais tribologiques sur acier 100C6 . . . . .	32
<b>3 Le graphite</b>	<b>33</b>
3.1 L'atome de carbone . . . . .	33
3.2 Le graphite cristallin . . . . .	33
3.3 Les composés du graphite . . . . .	36
3.3.1 Les composés d'intercalation du graphite . . . . .	36
3.3.2 Les composés covalents du graphite . . . . .	37

3.4	Structure électronique du graphite . . . . .	38
3.4.1	Structure de bandes et DOS du graphite . . . . .	39
3.4.2	Densité électronique du graphite . . . . .	44
3.4.3	Discussion sur les calculs de structure de bandes du graphite . . . . .	45
3.5	Propriétés tribologiques du graphite . . . . .	46
3.5.1	Essais sous air humide . . . . .	46
3.5.2	Essais sous argon . . . . .	47
3.5.3	Essais sous éther de pétrole . . . . .	48
3.5.4	Étude par spectroscopie Raman des échantillons de graphite . . . . .	50
3.5.5	Discussion sur les propriétés tribologiques du graphite . . . . .	52
3.6	Conclusion . . . . .	53
<b>4</b>	<b>Cas des CIGs avec des chlorures de métaux</b>	<b>55</b>
4.1	Le chlore et les chlorures de métaux . . . . .	56
4.2	Synthèse des CIGs- $MCl_x$ . . . . .	56
4.3	Structures cristallines des CIGs- $MCl_x$ . . . . .	57
4.3.1	Structure du CIG- $FeCl_3$ . . . . .	58
4.3.2	Structure du CIG- $AlCl_3$ . . . . .	59
4.3.3	Structure du CIG- $SbCl_5$ . . . . .	60
4.4	Modèle et optimisation de géométrie des CIGs- $MCl_x$ . . . . .	61
4.4.1	Premier modèle : $Al_2Cl_6C_{24}$ . . . . .	61
4.4.2	Second modèle : $Al_4Cl_{12}C_{48}$ . . . . .	63
4.5	Propriétés électroniques du CIG- $AlCl_3$ . . . . .	64
4.5.1	Structure de bandes et DOS du CIG- $AlCl_3$ . . . . .	64
4.5.2	Cartographie de la densité électronique du CIG- $AlCl_3$ . . . . .	66
4.5.3	Discussion sur les propriétés électroniques des CIGs- $MCl_x$ . . . . .	67
4.6	Propriétés tribologiques des CIGs- $MCl_x$ . . . . .	69
4.6.1	Essais tribologiques des CIGs- $FeCl_3$ . . . . .	69
4.6.2	Essais tribologiques des CIGs- $AlCl_3$ . . . . .	70
4.6.3	Essais tribologiques des CIGs- $SbCl_5$ . . . . .	70
4.6.4	Contribution de la spectroscopie Raman : cas de CIGs- $SbCl_5$ . . . . .	71
4.6.5	Discussion sur les essais tribologiques des CIGs- $MCl_x$ . . . . .	72
4.7	Conclusion . . . . .	73

<b>5</b>	<b>Cas des CIGs avec des métaux alcalins</b>	<b>75</b>
5.1	Les métaux alcalins . . . . .	75
5.2	Synthèse des CIGs avec des alcalins . . . . .	76
5.3	Structures cristallines des CIGs avec des alcalins . . . . .	76
5.3.1	Structure cristalline de $LiC_6$ . . . . .	77
5.3.2	Structure cristalline de $KC_8$ et de $RbC_8$ . . . . .	78
5.3.3	Structure cristalline de $CsC_8$ . . . . .	79
5.4	Propriétés électroniques des CIGs-alcalins . . . . .	80
5.4.1	Structure électronique de $LiC_6$ . . . . .	80
5.4.2	Structure électronique de $KC_8$ . . . . .	86
5.4.3	Structure électronique de $RbC_8$ . . . . .	92
5.4.4	Structure électronique de $CsC_8$ . . . . .	97
5.4.5	Discussion sur les calculs de structure de bandes des CIGs-A . . . . .	103
5.5	Propriétés tribologiques des CIGs-alcalins . . . . .	107
5.5.1	Essais tribologiques sur acier 100C6 . . . . .	107
5.5.2	Essais tribologiques sur substrat de saphir . . . . .	119
5.5.3	Comportement tribologique du mélange lithium-graphite . . . . .	126
5.6	Conclusion . . . . .	128
<b>6</b>	<b>Cas des CIGs avec des fluorures et des <math>CF_x</math></b>	<b>131</b>
6.1	Le fluor et les fluorures . . . . .	131
6.2	Synthèse des CIGs- $MF_x$ et des graphites fluorés . . . . .	132
6.2.1	Synthèse des CIGs- $IF_5$ . . . . .	133
6.2.2	Synthèse des CIGs- $BF_3$ . . . . .	135
6.2.3	Synthèse des CIGs- $ClF_x$ . . . . .	137
6.2.4	Récapitulatif sur les composés fluorocarbonés . . . . .	138
6.3	Propriétés tribologiques intrinsèques sous air . . . . .	140
6.3.1	Essais des propriétés tribologiques intrinsèques . . . . .	140
6.3.2	Analyses des composés initiaux par spectroscopie Raman . . . . .	143
6.3.3	Discussion (1) . . . . .	148
6.4	Évolution des propriétés tribologiques en cours de frottement . . . . .	149
6.4.1	Cas des composés de la série $\mathcal{A}$ . . . . .	149
6.4.2	Cas des composés de la série $\mathcal{B}$ . . . . .	150
6.4.3	Cas des composés de la série $\mathcal{C}$ . . . . .	151

6.4.4	Analyses par spectroscopie Raman des tribofilms . . . . .	152
6.4.5	Discussion (2) . . . . .	154
6.5	Conclusion . . . . .	154
<b>Conclusion Générale</b>		<b>155</b>
<b>Compléments</b>		<b>159</b>
	Complément 1 : Structure du graphite simple . . . . .	160
	Complément 2 : Optimisation de géométrie des $MC_6$ . . . . .	162
	Complément 3 : Paramètres cristallins des mailles de $Al_2Cl_6C_{24}$ . . . . .	166
	Complément 4 : Paramètres cristallins des mailles de $Al_4Cl_{12}C_{48}$ . . . . .	167
	Complément 5 : Spectres Raman des composés fluorés des séries $\mathcal{A}$ . . . . .	168
	Complément 6 : Spectres Raman des composés fluorés de la série $\mathcal{B}$ . . . . .	172
	Complément 7 : Spectres Raman des composés fluorés de la série $\mathcal{C}$ . . . . .	177
<b>Annexes</b>		<b>185</b>
	La théorie de Hertz . . . . .	185
	la théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	187

## Résumé

**L**ES propriétés tribologiques intrinsèques des composés lamellaires sont généralement attribuées à la présence de gap de van der Waals dans leur structure. La possibilité de faire varier de manière contrôlée la structure cristalline et la structure électronique du graphite par processus d'intercalation de différentes espèces chimiques (électrophile, nucléophile ...) sont utilisées pour étudier de façon plus approfondie les processus de réduction du frottement par les composés de basse dimensionnalité. Trois familles d'intercalants sont étudiées et les propriétés tribologiques sont corrélées aux évolutions structurales et chimiques.

**M**OTS-CLEFS : Tribologie, Calculs de structure de bandes, Coefficient de frottement, Graphite, Graphite fluoré, Composé d'intercalation du graphite, Lubrifiant solide, Structure lamellaire, Spectrométrie Raman.

### CONTRIBUTION TO THE UNDERSTANDING OF INTRINSIC TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF LAMELLAR COMPOUNDS : APPLICATION TO GRAPHITE INTERCALATION COMPOUNDS

## Abstract

**I**NTRINSIC tribological properties of lamellar compounds are usually attributed to the presence of van der Waals gap in their structure. The controlled variation of the graphite's crystal and electronic structure by intercalation processes of different species (electrophile, nucleophile ...) give a possibility to study in a more deeply way the friction reduction processes for low dimensional compounds. Three groups of intercalant are studied and tribological properties are correlated to structural and chemical evolutions.

**K**EYWORDS : Tribology, Band structure calculations, Friction coefficient, Graphite, Graphite fluoride, Graphite intercalation compounds, Solid lubricant, Lamellar structure, Raman Spectrometry.

Thèse préparée au Groupe de Technologies des Surfaces et des Interfaces (E.A. 2432)



# Notation

Sauf cas contraire, les symboles utilisés sont issus des recommandations de l'AFNOR.

$a$	Diamètre du contact de Hertz
$A$	Tension superficielle
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	Vecteurs de la maille unitaire
$\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$	Vecteurs du réseau réciproque
$a_G$	Paramètre de la maille élémentaire du graphite
$d_{C-C}$	Distance entre 2 atomes de carbone adjacents dans un plan $(\vec{a}, \vec{b})$
$d_G$	Distance entre 2 plans de graphène adjacents suivant l'axe d'empilement $\vec{c}$ dans le graphite
$d_g$	Distance entre 2 plans d'intercalant adjacents suivant l'axe d'empilement $\vec{c}$ dans un CIG, appelé également période d'identité ( $I_C$ )
$\delta$	Coefficient de transfert de charge
$\Delta_E$	Différence d'énergie
$\Delta_{E_F}$	Différence entre l'énergie de Fermi d'un CIG et celle du graphite
$E$	Énergie en électron-Volt ( $1 eV = 1,60217733 \cdot 10^{-19} J$ )
$E_F$	Énergie de Fermi
$E_{(k)}$	Énergie en fonction du vecteur d'onde
$F_N$	Force normale
$F_T$	Force tangentielle
$HV$	Dureté Vickers
$I_C$	Période d'identité
$I_D$	Intensité du mode D du graphite actif en Raman
$I_G$	Intensité du mode G du graphite actif en Raman
$\vec{k}$	Vecteur d'onde
$\vec{k}_x, \vec{k}_y, \vec{k}_z$	Composantes du vecteur d'onde



$\mathcal{L}_a$	Longueur de cohérence d'un cristallite selon $\vec{a}$ = taille des cristallites
$\lambda$	Longueur d'onde
$\mu$	Coefficient de frottement
$\mu_{brut}$	Coefficient de frottement brut
$\mu_{moyen}$	Coefficient de frottement moyen
$\nu$	Coefficient de Poisson
$P_0$	Pression maximale dans un contact de Hertz
$P_m$	Pression moyenne dans un contact de Hertz
$R$	Ratio entre l'intensité des modes Raman D et G du graphite
$R_a$	Paramètre de rugosité moyenne (2D)
$R_q$	Racine carrée de la moyenne du carré des déviations (2D)
$S_a$	Paramètre de rugosité moyenne (3D)
$S_q$	Racine carrée de la moyenne du carré des déviations (3D)
$\sigma_a$	Conductivité électrique suivant le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ du cristal
$\sigma_c$	Conductivité électrique suivant l'axe d'empilement $(\vec{c})$ du cristal
$T$	Température
$T_{rec}$	Température de recuit
$v_g$	Vitesse de glissement
$Z$	Numéro atomique

# Introduction

C E manuscrit présente le développement des travaux de la thèse effectuée au sein du Groupe de Technologie des Surface et des Interfaces (GTSI, E.A. 2432) de l'Université des Antilles et de la Guyane, intitulé : "Contribution à la compréhension et à la prévention des mécanismes d'endommagements superficiels sous contraintes mécaniques et environnementales".

Rappelons que les dégradations subies par des objets en situation statique (tôles ondulées) ou des mécanismes en mouvement (jalousies, moteurs de voiture...) conduisent à des pertes de matière et d'énergie ayant des conséquences économiques et écologiques importantes : entretien des machines, remplacement prématuré des pièces, consommation d'énergie excessive... Ces effets destructeurs sont souvent aggravés par des conditions atmosphériques agressives (air humide, embruns salins...).

Des solutions sont déjà apportées au niveau industriel : la conception des pièces en mouvement est améliorée (choix des matériaux, design, traitement de surface...), les procédés de lubrification permettent de réduire de façon efficace le frottement et l'usure entre ces pièces (huiles, graisses lubrifiantes, lubrifiants solides...). Cette étude porte plus spécifiquement sur la protection d'organes mécaniques en mouvement par l'intermédiaire de lubrifiants solides.

Le travail de compréhension s'appuie sur l'étude de matériaux lamellaires bien connus et pour lesquels des modifications contrôlées de la structure, par intercalation entre les feuillets moléculaires d'espèces chimiques particulières, conduisent à des changements importants des propriétés tribologiques.

Nous avons donc choisi un composé de référence, le graphite. Ce dernier est formé d'atomes de carbone et présente une structure simple. Une grande variété de composés dérivés peut être obtenue par réaction avec des espèces chimiques électrophiles, nucléophiles, amphotères ou neutres.

Ce manuscrit présente des résultats acquis à partir du graphite et des composés issus du graphite, leurs structures cristallines, en particulier leurs structures électroniques et leurs comportements tribologiques en fonction des conditions environnementales. Une corrélation entre ces différents critères est proposée afin de comprendre les mécanismes à l'origine de leurs propriétés réductrices de frottement.

La thèse est constituée de 5 chapitres. Le premier présente la méthode de mesure tribométrique. Le second contient les résultats concernant le composé choisi comme référence, le graphite. L'effet de l'intercalation d'une espèce chimique électrophile, en l'occurrence des chlorures de métaux, sera évalué dans le 3<sup>e</sup> chapitre, et le 4<sup>e</sup> chapitre évoquera les effets produits par des espèces chimiques nucléophiles, comme les métaux alcalins. Dans le 5<sup>e</sup> et dernier chapitre, nous verrons le cas de composés du graphite à base de fluor et de différents fluorures.

# 1 Position du problème

## 1.1 Une brève histoire de la tribologie

**L**E terme tribologie provient du grec "τριβειν" (tribein), signifiant frotter et "λογος" (logos), qui se traduit par le langage, l'étude ou la science. Cette science s'intéresse donc à l'étude du frottement et va au-delà, en abordant les phénomènes d'usure et de lubrification.

Les expériences tribologiques sont anciennes et remontent aux âges ancestraux où l'homme faisait par exemple du feu au moyen de pièces de bois frottées l'une contre l'autre [1]. La rationalisation des phénomènes tribologiques est plus récente. Les premières contributions écrites sont attribuées à Léonard de Vinci (1452-1519), qui fut le premier à réaliser des mesures de frottement et à proposer la notion de coefficient de frottement. Il est, sans nul doute, le premier tribologue [2].

Par la suite, Guillaume Amontons [3] met en évidence la relation de proportionnalité entre la force de frottement et la force appliquée, ainsi que l'indépendance entre la force de frottement et la surface apparente de contact. Ces travaux furent confortés par Philippe de la Hire [4] et Antoine Parent [5] qui initient l'idée d'angle de frottement. Plus tard, John Theophile Désagulier (1683-1744) insuffle le concept d'adhérence entre 2 corps. La définition du coefficient de frottement et d'angle de frottement est complétée par Léonhard Euler [6], évoquant une distinction entre le frottement statique et le frottement dynamique. C'est Augustin Coulomb [7] qui pendant plus de 150 ans fera référence en particulier avec ses travaux sur le frottement de glissement (à distinguer du frottement de roulement). Il propose une dépendance entre le frottement, l'adhésion et la déformation des surfaces.

Avec l'avènement du machinisme, la révolution industrielle et les premiers puits de pétrole, apparaissent les premiers lubrifiants minéraux et solides et en particulier le graphite et le disulfure de molybdène. Auparavant, les lubrifiants étaient d'origine végétale (huile d'olive, de colza, d'arachide...) ou animale (graisses, suif, huile de baleine...). Les contributions de Jean Louis Marie Poiseuille [8], de Nikolai Petrov [9] et spécialement de Osborne Reynolds [10] dominèrent cette période de développements techniques accélérés. Leur travaux furent principalement axés sur le frottement en régime hydrodynamique et élastohydrodynamique. Dans ces conditions, les surfaces en frottement sont séparées par un film lubrifiant.

Heinrich Rudolph Hertz [11] présente une approche géométrique qui permet de modéliser les contraintes et les déformations dans le contact. La théorie de Hertz qui s'applique à un contact idéal entre 2 pièces en absence de lubrifiant permet les calculs de l'aire théorique du contact et de la répartition de la pression dans le contact.

Cette vision est idéalisée et en 1938 Holm [12] met en avant l'idée d'un contact plus complexe, à partir de travaux sur la résistance électrique de contact, dans lesquels il associe le frottement aux déformations des aspérités en contact ainsi que la possibilité de soudure entre aspérités. Plus tard, dans les années 50, Bowden et Tabor [13] élaborent la notion d'aire réelle de contact, plus petite que l'aire définie par Hertz, variant avec la pression et formée par les sommets des aspérités en contact. Les travaux de Rabinowich [14] ont permis un développement complémentaire par la prise en compte des propriétés adhésives des surfaces en plus des déformations. Ainsi, progressivement, l'introduction du phénomène d'adhésion dans le modèle tribologique s'opère.

En 1970, le modèle à 3 corps énoncé par Maurice Godet [15], définit le contact comme une association de volumes. Les 2 premiers sont constitués par les solides qui ne subissent pas de déformations suite au contact glissant. Le troisième est un corps qui est déformé et dans lequel se dissipent toutes les contraintes de cisaillement. Ce modèle est désormais unanimement accepté.

La plupart des résultats axés sur les lubrifiants solides sont majoritairement expérimentaux [16]. Ainsi un grand nombre de lubrifiants solides tels que des métaux mous, des céramiques, des polymères ou des verres ont été examinés car ils répondent à des questionnements posés par les technologies de pointe telles que l'aéronautique et l'aérospatiale,

domaines dans lesquels les conditions environnementales inhabituelles sont des obstacles à l'emploi des procédés usuels de lubrification [17].

Toutefois, les mécanismes microscopiques à l'origine des propriétés tribologiques des lubrifiants solides sont encore aujourd'hui en cours d'investigation. À la fin des années 80, Paul D. Fleischauer approfondit le sujet en proposant une corrélation entre les propriétés lubrifiantes et la structure électronique [18] [19] du disulfure de molybdène ( $MoS_2$ ) et du diséleniure de niobium ( $NbSe_2$ ) qui sont des lubrifiants solides à structure lamellaire. Il remarque que dans l'un de ces dichalcogénures,  $MoS_2$ , qui est un bon lubrifiant, les états  $d_{z^2}$  liants de la bande de valence du molybdène sont totalement remplis, alors que ces états  $d_{z^2}$  sont partiellement remplis dans le cas de  $NbSe_2$ , qui est un lubrifiant moins performant.

Durant les années 90, Jean-Michel Martin et ses collaborateurs [20] [21] réalisent une série d'expériences avec le disulfure de molybdène et mettent en évidence le phénomène de superlubrification dans des conditions d'ultra-vide. Ils attribuent ces résultats à l'orientation relative des feuillets de  $MoS_2$ , qui facilite le cisaillement interfeuillets, et à l'absence de contamination due à l'environnement.

Lors du premier congrès mondial de tribologie, en 1997, Michael N. Gardos [22] affirme l'idée que l'intercalation des composés lamellaires serait un moyen de modifier de façon contrôlée les propriétés tribologiques des composés vierges, et que l'analyse des propriétés électroniques, telles que la conductivité électrique et la conductivité thermique, contribuerait à l'élaboration de nouveaux lubrifiants solides et éviterait ainsi des diagnostics expérimentaux souvent coûteux.

## 1.2 Stratégie de la thèse

Dans le but de contribuer à la compréhension des phénomènes tribologiques à l'échelle microscopique et des mécanismes responsables de la réduction du frottement, nous avons porté notre intérêt sur les lubrifiants solides à structure lamellaire. L'objectif est d'étudier la structure électronique de ces composés et de corrélérer ces résultats aux mesures de leurs propriétés tribologiques. Par le biais de techniques telles que l'intercalation, nous envisageons de modifier la structure électronique des composés et d'évaluer l'impact sur les propriétés tribologiques de la structure-hôte.

Afin de réaliser cette étude, il a fallu choisir un composé de référence, dont la structure est modifiable de façon contrôlée. Il s'avère que le graphite répond à cette condition. Déjà connu comme lubrifiant, il est possible d'intercaler entre les feuillets qui le constituent des atomes ou des molécules. Cette propriété est déjà intensivement utilisée dans le domaine du stockage d'énergie. De plus, il s'agit d'un matériau dont la description microscopique est relativement simple. Le graphite peut ainsi être intercalé avec des bases ou des acides de Lewis pour fournir des composés d'intercalation du graphite (CIG). On peut aussi obtenir des composés covalents tels que les graphites fluorés.

Nous mettrons en évidence les propriétés électroniques de ces composés, et la nature des liaisons qui y sont mises en jeu au moyen de calculs de structure de bandes. Ces calculs sont issus de méthodes provenant de la théorie de la fonctionnelle de la densité et ne prennent pas en compte les interactions de type van der Waals, nous n'accéderons donc pas à ces interactions et porterons un intérêt particulier sur les interactions électroniques. Par le biais des expériences tribométriques, nous mesurerons leur propriétés tribologiques intrinsèques et, dans certain cas, l'évolution au cours du temps de ces propriétés. La spectroscopie Raman complétera la compréhension des processus impliqués dans le frottement par l'analyse des matériaux initiaux et des films tribologiques. Des interprétations seront alors proposées à partir de la corrélation entre les propriétés déduites des calculs de structure de bandes, des essais tribologiques et des analyses par la spectrométrie Raman.

## 2 Mesure des Propriétés tribologiques

LES essais tribologiques sont réalisés avec un tribomètre à géométrie simple de type sphère/plan. Les lubrifiants solides étudiés sont des composés lamellaires qui se présentent souvent sous la forme de poudres ou de paillettes. Le maintien dans le contact de ces composés constitue un problème important, qui est traité par une préparation spécifique des billes et des plans qui sont employés comme éprouvettes. Les sections qui suivent décrivent successivement le tribomètre, puis la préparation des échantillons en acier, leur topographie, la manière dont les films sont déposés sur les surfaces et enfin les propriétés tribologiques des substrats en acier.

### 2.1 Le tribomètre sphère/plan

Les propriétés tribologiques intrinsèques des composés lamellaires sont étudiées avec un tribomètre présentant une géométrie de contact sphère/plan bien connue. Ces propriétés tribologiques sont évaluées à partir de la mesure du coefficient de frottement. D'après la première loi empirique d'Amontons [2] énoncée en 1699 :

*"La force de frottement  $F_T$  est proportionnelle à la charge normale  $F_N$  permettant de définir un coefficient de frottement  $\mu$ ."*

$$\begin{aligned} F_T &= \mu F_N \\ \mu &= \frac{|F_T|}{F_N} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Le dispositif de mesure est nommé "tribomètre sphère/plan" (Fig.2.1). Il est constitué de plusieurs éléments : une partie motrice, deux parties porte-échantillons (porte-bille et porte-plan), une chaîne de contrôle, de mesure et d'acquisition de données.



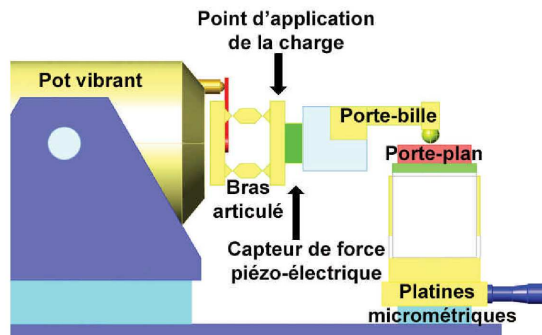


FIG. 2.1: Vue de profil du Tribomètre sphère/plan.

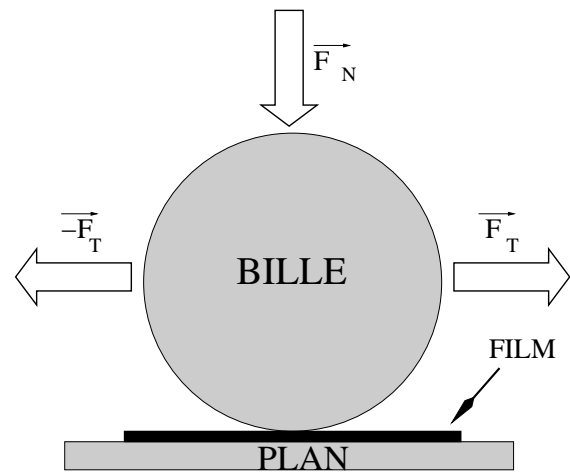


FIG. 2.2: Représentation schématique du contact sphère/plan avec un film lubrifiant.

Une bille en acier 100C6 est en mouvement alterné sur un plan également constitué d'acier 100C6 (Fig.2.2). La composition et les caractéristiques mécaniques de cet acier sont rassemblées dans les tableaux 2.1 et 2.2.

Élément	Fe	Cr	C	Mn	P	S	Si
Pourcentage massique	97	1,45	0,98 - 1,1	0,35	Max. 0,025	Max. 0,025	0,23

TAB. 2.1: Contexte métallurgique : pourcentage massique des éléments contenus dans l'acier 100C6[23].

Diamètre du plan	10 mm	Module d'Young ( $E$ )	210 Gpa
Épaisseur du plan	2 mm	Module de Poisson ( $\nu$ )	0,3
Diamètre de la bille	9,5 mm	Dureté Vickers ( $HV$ )	8,5 Gpa

TAB. 2.2: Caractéristiques mécaniques et géométrie des éléments en contact.

Le "porte-plan" est monté sur une platine micrométrique triaxiale, permettant de choisir précisément la zone de contact de la bille sur le plan. Les forces appliquées sur la bille sont mesurées au moyen d'un capteur piézoélectrique. La charge normale est constante durant l'essai. Les paramètres opérationnels du tribomètre sont regroupés dans le tableau 2.3. La force latérale,  $\mu_{brut}$ , est une courbe alternative dont la description est précisée à la figure 2.3. La force latérale moyenne sur un cycle ( $\mu_{moyen}$ ) équivaut à l'amplitude moyenne de la force latérale sur ce cycle, divisée par 2.

Charge appliquée ( $F_N$ )	10 N	Diamètre du contact de Hertz ( $a$ )	112 $\mu\text{m}$
Pression maximale ( $P_0$ )	1,6 Gpa	Pression moyenne ( $P_m$ )	1 Gpa
Vitesse de glissement ( $v_g$ )	3 $\text{mm.s}^{-1}$	Température ( $T$ )	25°C

TAB. 2.3: Paramètres opérationnels

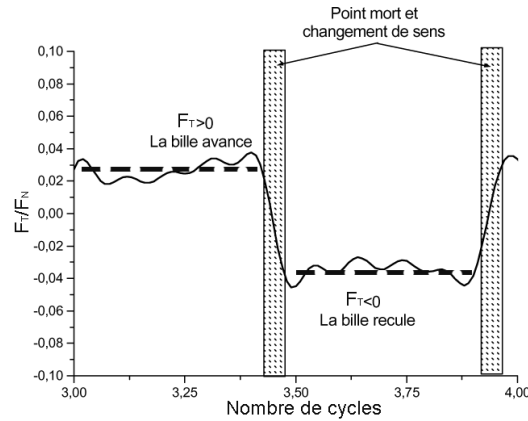


FIG. 2.3: Description de la courbe du coefficient de frottement brut,  $\mu_{brut}$ . La première partie de ce signal est associée à l'avancée de la bille avec  $F_T > 0$  ; la seconde correspond à l'immobilisation de la bille ; la troisième au recul de la bille et donc avec  $F_T < 0$  ; enfin à la 4<sup>e</sup> étape, la bille s'arrête de nouveau. Ces 4 étapes constituent un cycle.

## 2.2 Préparation des éléments en acier

Les surfaces des éléments en contact, billes et plans, doivent être propres pour être utilisées dans nos essais. Il faut donc éliminer les impuretés afin d'étudier les propriétés de la couche de lubrifiant solide qui sera déposé sur le substrat en acier.

Ayant opté pour un dépôt par voie mécanique du composé étudié, les aspérités présentes sur les plans doivent favoriser son adhésion. Les plans en acier sont préparés avec une polisseuse, équipée d'un plateau rotatif à vitesse et sens variables. Les plans sont successivement polis avec 2 types de disques abrasifs différents, constitués de grains d'alumine : d'abord avec un disque dont la taille moyenne des grains est égale à 60  $\mu\text{m}$ , puis avec un autre disque, sur lequel la taille moyenne des grains vaut 35  $\mu\text{m}$ . Ce polissage est effectué en présence d'éthanol absolu<sup>1</sup>, et de manière à ce qu'il ne résulte pas d'orientation préférentielle des rayures. Les particules résiduelles sont éliminées sous ultrasons dans des bains successifs d'éthanol absolu et d'acétone pur<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Éthanol RECTAPUR :  $C_2H_6O$  pur à 99,5%.

<sup>2</sup>Acétone RECTAPUR :  $CH_3COCH_3$  pur à 99,5%.

Les billes sont utilisées dans leur état de livraison. Elles sont nettoyées dans les mêmes conditions que les plans. Après les avoir séchées dans une étuve, les billes sont fixées sur le porte-bille avec une colle cyanoacrylate et les plans sont immobilisés dans le porte-plan.

## 2.3 Topographie des plans et des billes

L'état de surface des plans et des billes est évalué par microscopie photonique en champ sombre de façon à déceler la présence de particules résiduelles et d'analyser les rayures lorsque la rugosité souhaitée est atteinte.

Un examen de la rugosité de surface est aussi réalisé avec un profilomètre optique. Cet instrument permet de déterminer des profils de surface avec une résolution de 9,2 nm sur une gamme de dénivelé de 300  $\mu\text{m}$ . Les paramètres 2D ( $R_a$  et  $R_q$ ) et 3D ( $S_a$  et  $S_q$ ) sont extraits pour caractériser l'état de rugosité. La figure 2.4 montre à titre d'exemple l'état de surface typique d'une bille et d'un plan utilisés pour nos essais (avant le dépôt des films). Des cartographies des surfaces des billes et des plans sont présentées en figure 2.5 ainsi que les paramètres typiques  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $S_a$  et  $S_q$  de chacune de ces surfaces, dans le tableau 2.11.  $R_a$ , la rugosité moyenne représente la moyenne de la déviation verticale du profil par rapport à la ligne centrale et  $R_q$  est la racine carrée de la moyenne du carré des déviations. Ce sont des paramètres à 2 dimensions déduits des profils.  $S_a$  et  $S_q$  sont leurs équivalents à 3 dimensions tirés des cartographies de rugosité [24]. Les billes présentent une rugosité plus faible que les plans.



FIG. 2.4: Image en champ sombre au microscope photonique d'une bille (à gauche) et d'un plan (à droite) en acier après les étapes de polissage et de nettoyage. Il n'y a pas d'orientation préférentielle des rayures.

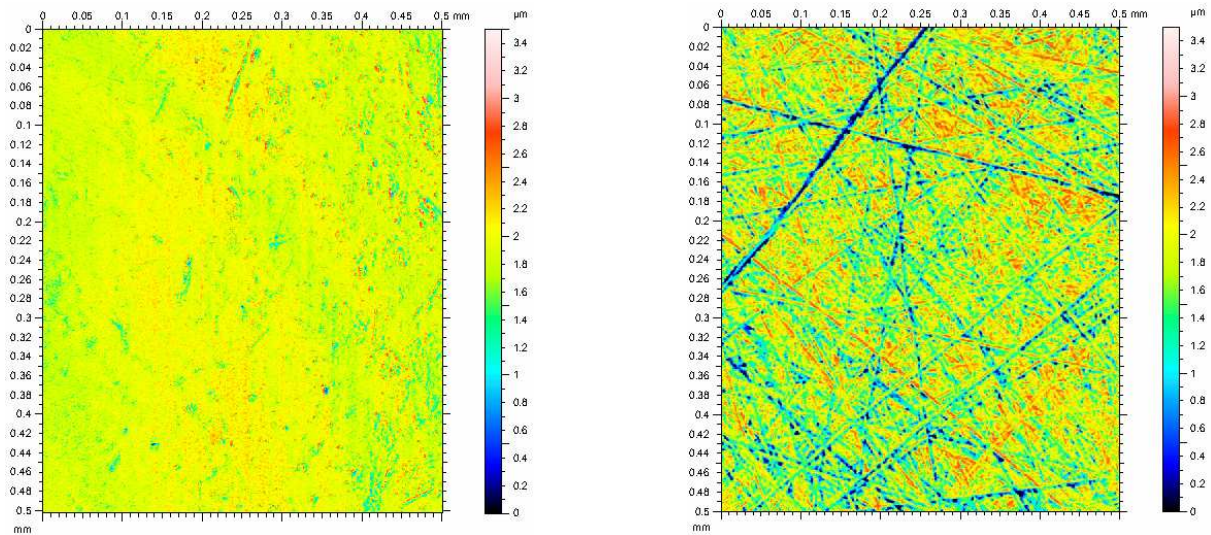


FIG. 2.5: Cartographie de la surface de la bille (à gauche) et du plan (à droite). Les billes ont une rugosité  $R_a = 90 \pm 10$  nm, plus faible que celle des plans qui vaut  $350 \pm 20$  nm.

	Plan	Bille
$S_a$	405 nm	119 nm
$S_q$	522 nm	165 nm
$R_a$	$350 \pm 10$ nm	$87 \pm 10$ nm
$R_q$	$450 \pm 70$ nm	$120 \pm 20$ nm

TAB. 2.4: Paramètres 3D et 2D de la surface des plans et des billes.

## 2.4 La méthode de dépôt du film

Il existe plusieurs méthodes pour déposer un film sur un substrat dans le but de tester ses propriétés lubrifiantes [2] comme, par exemple, les dépôts par voie physique [21] ou chimique [25], les dépôts par voie électrochimique [26] ou par beurrage (ou burnishing) [27]. Nous avons sélectionné cette dernière méthode qui présente l'avantage de ne pas modifier la structure du matériau. Le beurrage consiste à écraser sur le plan en acier le matériau à étudier, qui se présente généralement sous la forme de poudre ou de petits cristaux [27]. Il résulte, après l'écrasement, une couche mince à la surface du plan d'une épaisseur moyenne de  $2 \mu\text{m}$  et dont les excès sont éliminés, car l'existence d'une épaisseur trop importante perturberait la mesure du coefficient de frottement intrinsèque (pénombre de Hertz) [28].

## 2.5 Essais tribologiques des substrats en acier 100C6 poli

Compte tenu de la nécessité de caractériser les propriétés tribologiques de l'acier 100C6, nous avons mené une série d'essais sur les pièces dans leur état avant le dépôt des films et sous les 3 atmosphères de notre étude.

- air humide ;
- argon purifié ;
- hydrocarbure aliphatique.

Pour les expériences sous argon et avec des hydrocarbures aliphatiques (HCA), les tests sont réalisés en boîte à gants (Fig. 2.6). Les impuretés présentes dans le gaz, initialement de qualité nertal<sup>3</sup>, sont éliminées par un dispositif de purification de sorte que l'atmosphère de l'enceinte contienne moins d'un p.p.m. d'oxygène et moins de 20 p.p.m. d'eau. Notons que cette boîte à gants dispose d'un sas, permettant la communication entre l'extérieur et l'intérieur de l'enceinte sans pollution et dans lequel il est possible de réaliser un vide primaire. Ce sas sera utilisé pour compléter la préparation des billes et des plans qui seront ainsi décontaminés sous vide, après leur passage à l'étuve.

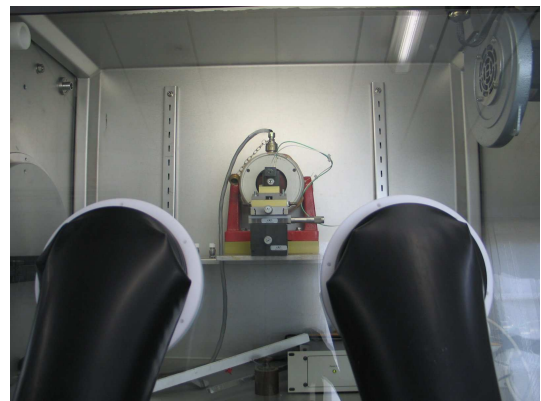


FIG. 2.6: La boîte à gants (à gauche) ainsi que le tribomètre installé à l'intérieur (à droite).

---

<sup>3</sup>Teneur en oxygène, moins de 100 p.p.m. et teneur en eau, moins de 300 p.p.m.

### 2.5.1 Essais à l'air humide

L'expérimentation se déroule à l'air avec une humidité relative comprise entre 50 et 60% et à 25°C. La figure 2.7 illustre le coefficient de frottement ( $\mu_{moyen}$ ) en fonction du nombre de cycles. Le coefficient de frottement de départ est faible puis augmente jusqu'à une valeur de 0,6. Le faible coefficient de frottement observé au début de l'essai est attribué à la présence de contaminants adsorbés à la surface du métal que les différentes étapes de préparation et de nettoyage n'ont pas permis de supprimer. L'examen au microscope photonique (Fig. 2.8) révèle une trace d'usure avec une coloration noire et rousse. La couleur est attribuée à la présence de particules d'oxyde de fer générées lors du processus de frottement comme cela a déjà été rapporté dans la littérature[29].

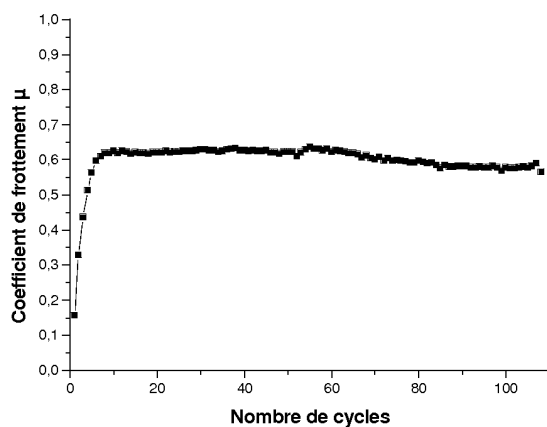


FIG. 2.7: Essais tribologiques sur l'acier 100C6 à l'air ambiant. Le coefficient de frottement évolue au cours de l'essai, il est faible au départ puis atteint la valeur de 0,6 en moyenne, et jusqu'à la fin de l'essai.

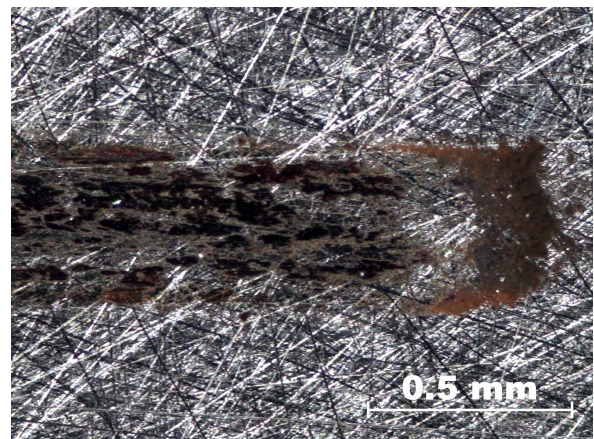


FIG. 2.8: Image en champ sombre de la trace d'usure sur l'acier 100C6 testé à l'air. De nouvelles rayures sont apparues dans la direction du glissement de la bille. La couleur dans la trace est associée aux particules d'oxyde de fer formées au cours de l'essai. La trace a une largeur de 200  $\mu\text{m}$ .

## 2.5.2 Essais sous argon

La figure 2.9 représente le coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles. Le coefficient de frottement est élevé dès le départ et se stabilise dès les premiers cycles à 0,7. Un examen des traces au microscope photonique (Fig. 2.10) dévoile des particules d'usure de couleur noire. Les échantillons sont passés sous vide avant leur introduction sous l'atmosphère d'argon pendant au moins une heure. Cette opération a éliminé une grande partie des contaminants à la surface des substrats. Une profilométrie de la surface de ces pastilles en acier à permis de mettre en évidence la forte modification de sa topographie après frottement (Fig. 2.11). La rugosité  $S_a$  est égale à  $4,4 \mu\text{m}$  dans la trace, alors qu'elle est dix fois plus faible hors de la trace.

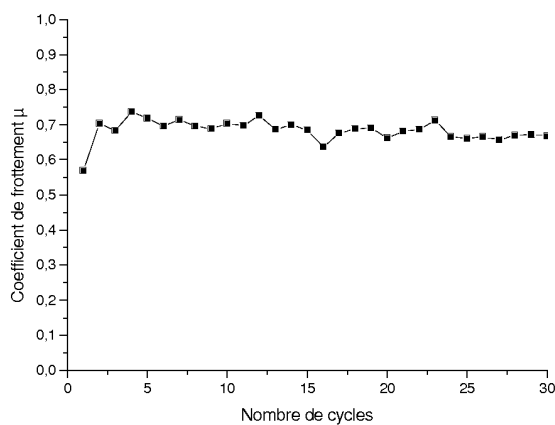


FIG. 2.9: Essais tribologiques sur l'acier 100C6 sous argon sec. Le coefficient de frottement n'évolue pas et a une valeur de 0,7 en moyenne durant toute l'expérience.

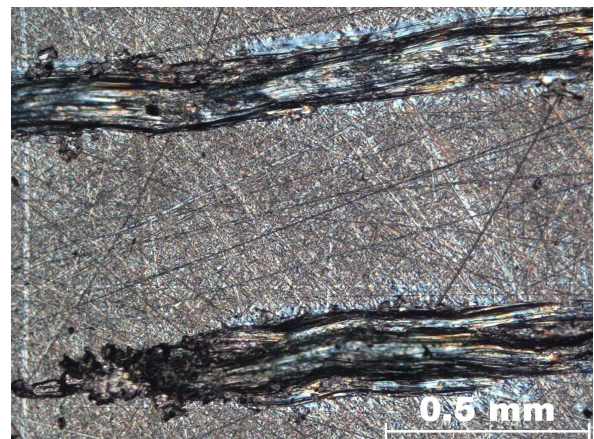


FIG. 2.10: Image en contraste interférentiel de la trace d'usure sur l'acier 100C6 testé sous argon. La rouille n'a pas pu se former durant cet essai compte tenu de l'absence d'oxygène et d'humidité. La trace a une largeur de  $180 \mu\text{m}$ .

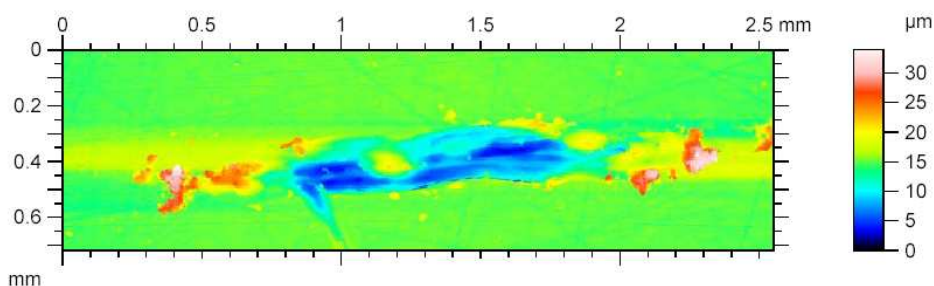


FIG. 2.11: Profilométrie de la surface d'un plan en acier après frottement d'une bille en acier sous atmosphère d'argon.

### 2.5.3 Essais sous hydrocarbure aliphatique

Un hydrocarbure aliphatique est employé dans certaines expériences tribologiques. Il s'agit de l'éther de pétrole qui est un mélange d'alcane très volatil, principalement constitué de pentane ( $C_5H_{12}$ ), d'hexane ( $C_6H_{14}$ ) et d'heptane ( $C_7H_{16}$ ) et moins de 0,04% d'impuretés. Nous avons réalisé des tests tribologiques avec cet hydrocarbure pour évaluer ses effets. L'éther de pétrole est préalablement désoxygéné, en y faisant buller de l'argon très pur.

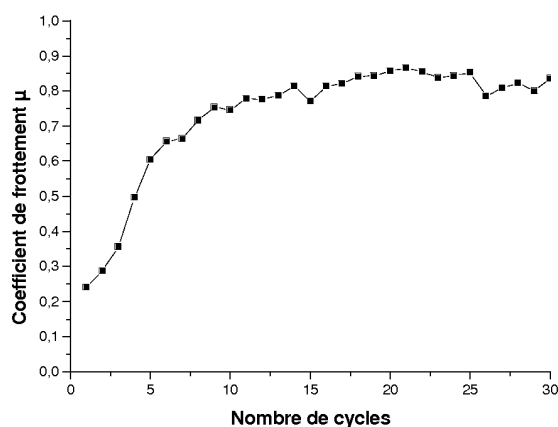


FIG. 2.12: Essais tribologiques sur l'acier 100C6 en présence d'éther de pétrole. Le coefficient de frottement faible au départ augmente jusqu'à des valeurs avoisinant 0,8 à la fin de l'essai.

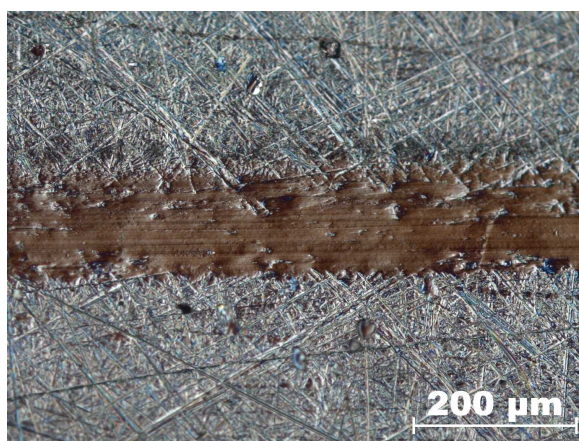


FIG. 2.13: Image en contraste interférentiel de la trace d'usure sur l'acier 100C6 testé en présence d'éther de pétrole. L'endommagement de la surface est moins important que dans le cas précédent. La cicatrice d'usure présente moins de déformations plastiques. La trace a une largeur de 145  $\mu\text{m}$ .

Les résultats acquis dans ces conditions sont présentés sur la figure 2.12. Deux étapes sont observées durant l'essai : une première durant laquelle le coefficient de frottement, faible au démarrage du test, augmente graduellement, puis une seconde étape, où le coefficient de frottement se stabilise à une valeur voisine de 0,8. À l'instar de l'essai sous air humide, le faible coefficient de frottement de départ peut s'expliquer soit par la présence de contaminants résiduels sur les surfaces en acier, soit par les impuretés amphiphiles existant dans l'éther de pétrole. Par imagerie en contraste interférentiel<sup>4</sup> (Fig. 2.13), cette empreinte apparaît bien moins accidentée que dans le cas d'un test sous argon (Fig. 2.10).

<sup>4</sup>la couleur de l'image est similaire à la rouille mais il s'agit d'un artefact lié au mode d'observation.



#### **2.5.4 Discussion sur les essais tribologiques sur acier 100C6 : influence des conditions environnementales**

Les trois effets chimiques, qui peuvent être induits par l'atmosphère (effet oxydant, neutre et réducteur), sont représentés durant ces expériences. À l'air, le coefficient de frottement est égal à 0,6 et correspond au frottement de l'acier en présence de particules d'oxyde formées au cours de l'essai. Les valeurs du coefficient de frottement de l'acier, sous argon, et sous éther de pétrole, restent comprises entre 0,7 et 0,8. Ces 3 environnements semblent avoir des effets sur la formation d'un troisième corps dans le contact entre la bille et le plan en acier 100C6 et provoquent des usures différentes en particulier en raison de la présence ou non d'espèces adsorbées sur le substrat. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats antérieurs [13] [29].

## 3 Le graphite

**L**E graphite est employé par l'homme depuis l'antiquité, mais son utilisation s'est accentuée vers le *XVI<sup>e</sup>* siècle, pour la confection de crayons. D'où son nom provenant du verbe grec "*γραφειν*" qui signifie écrire. Il s'agit d'une utilisation de ses remarquables propriétés tribologiques. Le graphite est constitué uniquement d'atomes de carbone et c'est la répartition spatiale anisotrope de ces atomes qui en font un matériau lamellaire. Il est la structure hôte à partir de laquelle sont synthétisés les composés d'intercalation de notre étude et il nous permettra de valider nos approches théoriques et expérimentales par une comparaison avec les données bibliographiques. La présentation de la structure du graphite, de ses propriétés électroniques et tribologiques font donc l'objet de ce chapitre.

### 3.1 L'atome de carbone

L'atome de carbone est constitué d'un nuage électronique contenant 6 électrons dont la répartition sur les différentes orbitales électroniques est symbolisée par la configuration  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Cette configuration correspond à celle de son état fondamental. C'est un atome abondant sur la surface de la terre (0,9%), il est le constituant de nombreux composés minéraux et organiques. A l'état natif, il est présent principalement sous deux formes : le diamant et le graphite.

### 3.2 Le graphite cristallin

Le graphite peut se trouver à l'état natif dans des gisements, notamment au Sri Lanka (sous l'appellation "graphite de Ceylan"), aux USA, en Russie ou encore à Madagascar. Il peut aussi être fabriqué industriellement. Un des procédés consiste à pyrolyser à haute température des carbones graphitables afin d'éliminer les impuretés et de provoquer la graphitisation. Les graphites ainsi obtenus sont appelés pyrographites.

Le graphite est un matériau à structure lamellaire dont les feuillets de carbone, aussi appelés plans de graphène, sont distants de  $3,35 \text{ \AA}$ . Cet écartement entre 2 couches adjacentes de carbone est noté  $d_G$  [30]. Dans les feuillets de graphène, les atomes de carbone sont éloignés de  $1,42 \text{ \AA}$ , cette distance est notée  $d_{c-c}$ . L'espace entre les feuillets est nommé gap de van der Waals. Le graphite existe sous 2 formes. L'une d'elle est hexagonale, nommée  $\alpha$ , elle fut affinée avec certitude par Bernal en 1924 [31]. La maille élémentaire contient 4 atomes et les paramètres de maille sont réunis dans le tableau 3.1. La séquence d'empilement des feuillets est notée ABAB, le feuillet B étant construit à partir d'une translation  $\vec{r} = \frac{1}{3}\vec{a} + \frac{2}{3}\vec{b}$  du feuillet A,  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  étant les vecteurs de la maille hexagonale du graphite.

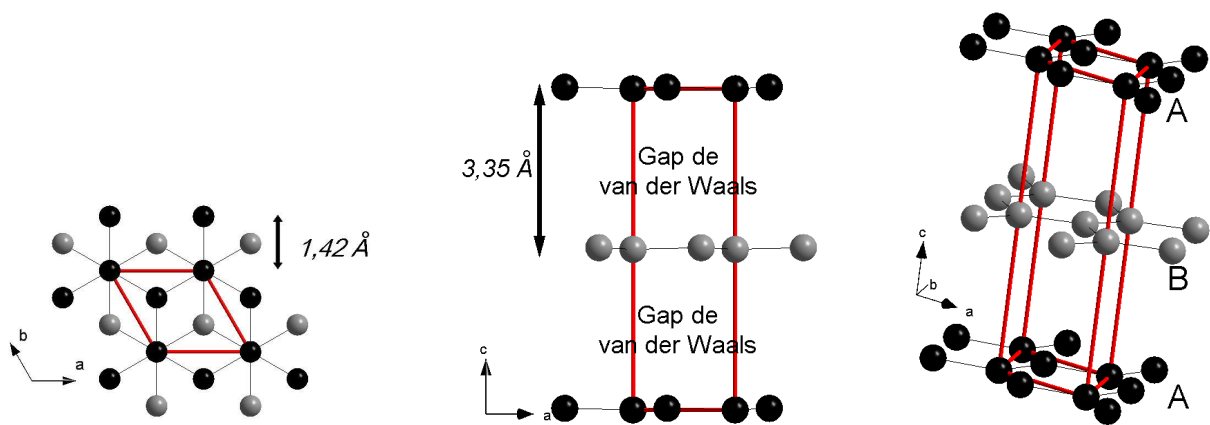


FIG. 3.1: Graphite hexagonal avec une séquence d'empilement ABAB. Les atomes de carbone du plan A sont en noir, ceux du plan B en gris. L'espace entre les plans de graphène est nommé gap de van der Waals. Les traits rouges délimitent la maille hexagonale.

<b>Maille hexagonale</b>		
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$	$n^\circ 194$
Paramètres de maille	$a_0 = a = b = 2,464 \text{ \AA}$	$c = 6,711 \text{ \AA}$
Positions atomiques	(2b) $0; 0; 0,25$	(2c) $1/3; 2/3; 0,25$
Longueurs des liaisons C-C	$1,42 \text{ \AA}$ dans le plan (a,b)	$3,35 \text{ \AA}$ suivant l'axe c

TAB. 3.1: Paramètres de la structure du graphite hexagonal ABAB [32].

Les travaux de Lipson et Stockes [33] ont précisé la structure cristalline de l'autre forme, de symétrie rhomboédrique, nommée  $\beta$  (Fig. 3.2), dont les principales caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 3.2. Dans cette maille, constituée de 6 atomes, les feuillets sont empilés dans une séquence ABC, où la position du feuillet B est déduite de celle du feuillet A par la translation  $\vec{r}$  précédemment citée. La position du feuillet C est déduite de celle du feuillet B par cette même translation  $\vec{r}$ .

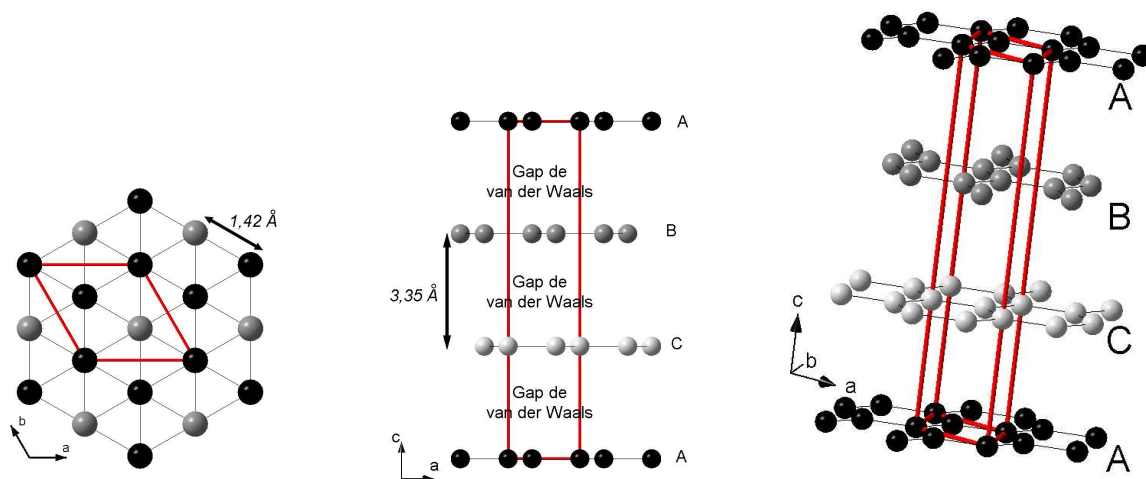


FIG. 3.2: Graphite rhomboédrique avec une séquence d'empilement ABC (Les atomes de carbone du plan A sont en noir, ceux du plan B en gris, et ceux du plan C en gris clair).

Maille rhomboédrique		
Groupe d'espace	$R - 3m$	$n^o$ 166
Paramètres de maille	$a = 3,6350 \text{ \AA}$	$\beta = 36,82^\circ$
Positions atomiques	C (2c) 0,1667 ; 0,1667 ; 0,1667	
Longueurs des liaisons C-C	1,42 Å dans le plan (a,b)	3,35 Å suivant l'axe c

TAB. 3.2: Paramètres de la structure du graphite rhomboédrique ABC [33].

Par ailleurs, Charlier et ses collaborateurs [34] ont mené une étude théorique sur l'énergie totale des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . En employant des codes de calcul issus des méthodes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT<sup>1</sup>), ils évaluent que l'énergie totale du graphite  $\alpha$  est plus faible que celle du graphite  $\beta$ , la différence d'énergie n'est que de 0,11 meV par atome de carbone ce qui permet la coexistence des deux phases.

Ces résultats sont mis en parallèle avec les observations dans les graphites naturels d'un mélange de phases  $\alpha$  et  $\beta$ , avec un taux variant de 5 à 15% [35] de graphite  $\beta$  selon l'origine du minerai. Ce taux peut atteindre 40% lorsque le minerai est broyé [36] ou soumis aux ultrasons [37]. Il est admis que des interactions de type van der Waals, de faible intensité, lient les plans de graphène entre eux, alors que les liaisons entre atomes de carbone dans le plan de graphène sont covalentes et de forte intensité. Le clivage entre plans est donc favorisé, par rapport à la rupture d'une liaison covalente lors du cisaillement de la structure.

### 3.3 Les composés du graphite

On distingue deux groupes de composés du graphite. D'une part, les composés d'intercalation à transfert de charge, et d'autre part, les composés covalents.

#### 3.3.1 Les composés d'intercalation du graphite (CIGs)

La structure lamellaire du graphite et les faibles liaisons interfeuillettes autorisent l'insertion d'espèces chimiques très diverses dans le gap de van der Waals. Des halogènes, des métaux alcalins, des alcalino-terreux, ou encore des halogénures peuvent être accueillis dans les sites interstitiels interplans. Le graphite est une espèce amphotère. L'intercalation de bases de Lewis (donneurs d'électrons) va provoquer un transfert de charges électroniques de l'intercalant vers la structure hôte. Si l'intercalation est réalisée avec un acide de Lewis (accepteur d'électrons), alors le transfert se fera du graphite vers l'intercalant. Dans certains CIGs, tous les gaps de van der Waals ne sont pas occupés par l'intercalant, ce qui conduit à introduire la notion de stade d'intercalation, noté  $n$ . Le stade désigne le nombre de couches de graphène séparant 2 couches d'intercalant. Dans un composé de stade  $n$ , un gap sur  $n$  est rempli par l'intercalant (Fig. 3.3). Ainsi quand la concentration d'intercalants augmente, le stade diminue. Les CIGs qui seront exploités dans les parties

---

<sup>1</sup>une courte présentation de la DFT est proposée en annexe.

suivantes sont des composés de stade 1, dans lesquels tous les gaps de van der Waals sont occupés.

Du point de vue de la structure cristalline, les atomes, ions ou molécules insérés forment des liaisons faibles ou ioniques avec le réseau carboné, les atomes de carbone conservent une hybridation de type  $sp^2$  et les couches de graphène, une structure plane. De plus, dans les CIGs de stade 1, les couches de graphène ont souvent une séquence d'empilement AAA. Cette séquence d'empilement AAA n'a jamais été observée dans les graphites naturels ou artificiels. C'est une maille purement hypothétique qui a fait, toutefois, l'objet de modélisations [34]. Des données concernant la structure cristalline et électronique de cette maille hexagonale simple sont présentées dans les sections complémentaires.

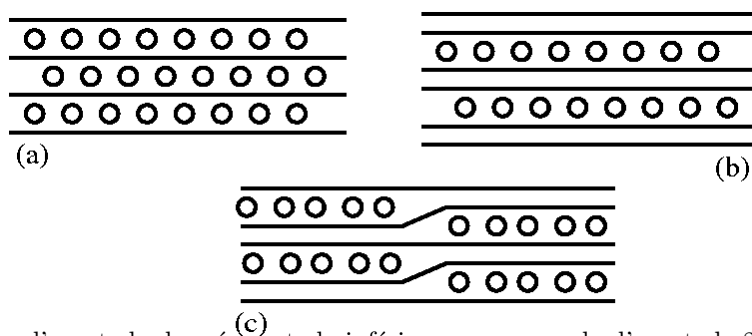


FIG. 3.3: Le passage d'un stade donné au stade inférieur, par exemple d'un stade 2 (b) vers un stade 1 (a) de façon continue est généralement schématisé par le modèle de Daumas-Hérold (c) [38].

### 3.3.2 Les composés covalents du graphite

Ces composés n'ont pas suscité autant d'intérêt que les CIGs, ils ne sont donc pas aussi nombreux. Dans les composés covalents du graphite, une liaison covalente apparaît entre les atomes de carbone et l'espèce chimique intercalée, c'est le cas par exemple de l'acide graphitique et des graphites fluorés synthétisés à haute température [39].

L'acide graphitique est produit par l'oxydation du graphite, il a pour formule  $C_8O_2(OH)_2$ , c'est un isolant électrique. Sa structure cristalline n'est pas connue à l'heure actuelle.

Les graphites fluorés (ou fluorures de graphite) sont obtenus par réaction du graphite à des températures comprises entre 350 et 640°C avec le fluor gazeux. Ce sont des composés à structure lamellaire où le carbone est lié de façon covalente avec le fluor comme l'a prouvé la spectroscopie infrarouge [40]. La planéité des feuillets de carbone n'est plus maintenue, et les atomes de carbone présentent une hybridation  $sp^3$  de type chaise ou bateau (Fig. 3.4). Ce sont aussi des isolants électriques et l'industrie aérospatiale les exploite pour leurs propriétés réductrices de frottement intéressantes (fonctionnement sous vide, à haute température, bonne longévité).



FIG. 3.4: Deux composés covalents du graphite contenant du fluor (en vert) et synthétisés à haute température d'après N. Watanabe [41]. A gauche, le composé a une conformation chaise tandis qu'à droite, il a une conformation bateau. Il existe d'autres types de structures cristallines pour ces composés fluorés dépendant du processus de synthèse.

### 3.4 Structure électronique du graphite

De nombreux travaux ont été menés sur les propriétés électroniques du graphite car ce composé, ainsi que les composés de basse dimensionalité, ont non seulement un potentiel d'application technologique et industrielle important, mais aussi, permettent d'étudier les propriétés fondamentales de cette famille de solides.

Ainsi, la perte d'énergie des électrons transmis [42], l'absorption des rayons X [43] et la photoémission résolue en angle [44] ont permis une approche expérimentale de la structure électronique, les méthodes numériques contribuant à une approche théorique. Sur ce dernier point, des études ont été réalisées en utilisant différents modèles. Les premiers travaux sur la structure de bandes d'énergie du graphite sont proposés en 1947 par P. R. Wallace [45], à partir d'un modèle à 2 dimensions, il en déduit que le graphite est un semi-conducteur avec une bande interdite nulle. Citons aussi les études théoriques de J. C. Slonczewski et P. R. Weiss [46] qui étendent le modèle de Wallace, à un modèle à 3 dimensions, à partir duquel ils déterminent le comportement semi-métallique du graphite. Ces recherches associées aux travaux de J. W. McLure [47] sur l'effet de Hass-van Alphen du graphite constituent le modèle Slonczewski-Weiss-McLure qui fut intensivement mis à profit durant plusieurs décennies. Plus récemment, des méthodes telles que la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA) [48] [49] [50] ont donné de très bons résultats notamment sur l'étude de la surface de Fermi du graphite.

Les calculs de structure de bandes qui suivent sont réalisés avec une méthode linéarisée de type FLAPW (Wien2k) [51], et sont confrontés aux résultats expérimentaux et numé-

riques antérieurs afin d'en évaluer la pertinence. Cette partie rassemble les diagrammes de dispersion de bandes et les densités d'états électroniques qui leur sont associées (section 3.4.1), ainsi que les cartes de densités électroniques de valence (section 3.4.2) pour le graphite avec la structure cristalline décrite par Bernal [31].

### 3.4.1 Structure de bandes et densités d'états du graphite

Afin de déduire les bandes d'énergies qui proviennent des orbitales atomiques utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger, on définit des orbitales de Bloch [52]. Ces orbitales dépendent des vecteurs d'ondes indépendants  $k_x$ ,  $k_y$  et  $k_z$  qui sont indispensables pour décrire toutes les relations de phases entre les orbitales atomiques suivant les directions du réseau cristallin  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . Les coefficients des orbitales de Bloch étant périodiques, les vecteurs d'onde sont alors définis sur un intervalle limité défini comme suit :

$$\begin{aligned} -\pi/a &\leq k_a \leq \pi/a \\ -\pi/b &\leq k_b \leq \pi/b \\ -\pi/c &\leq k_c \leq \pi/c \end{aligned} \quad (3.1)$$

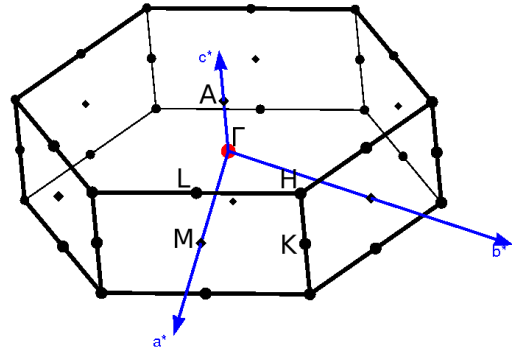


FIG. 3.5: Première zone de Brillouin du graphite hexagonal suivant les points spéciaux K,  $\Gamma$ , M, H, A, L.

Les vecteurs d'onde  $k_x$ ,  $k_y$  et  $k_z$  définissent la première zone de Brillouin (PZB). Rappelons qu'un vecteur d'onde  $\vec{K}$  de l'espace réciproque est déterminé de manière générale par l'expression :

$$\vec{K} = m\vec{a}^* + n\vec{b}^* + p\vec{c}^* \quad (3.2)$$

tel que les vecteurs élémentaires de l'espace réciproque  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  sont respectivement égaux à :

$$\begin{aligned} \vec{a}^* &= \frac{2\pi}{V} \vec{b} \wedge \vec{c} \\ \vec{b}^* &= \frac{2\pi}{V} \vec{c} \wedge \vec{a} \\ \vec{c}^* &= \frac{2\pi}{V} \vec{a} \wedge \vec{b} \end{aligned} \quad (3.3)$$



où  $V$  est le volume de la maille défini par les vecteurs du réseau direct  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ , soit :

$$V = \vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c} \quad (3.4)$$

Seuls les vecteurs contenus dans cette zone sont utilisés pour construire les orbitales de Bloch. Les bandes d'énergie  $E(\vec{k})$  ou courbes de dispersion sont alors représentées dans des schémas de zones réduites. La largeur d'une bande aussi appelée dispersion est égale à la différence entre le plus haut et le plus bas niveau de cette bande. Elle permet de caractériser le recouvrement entre les orbitales atomiques qui interagissent entre elles et construisent la bande. Plus les recouvrements sont importants et plus la dispersion et donc la largeur de la bande est importante. L'exemple de la figure 3.6 proposé par Hoffman [53] illustre ceci dans le cas d'une chaîne unidimensionnelle d'atomes d'hydrogène séparés par une distance de 3, 2 et 1 Å.

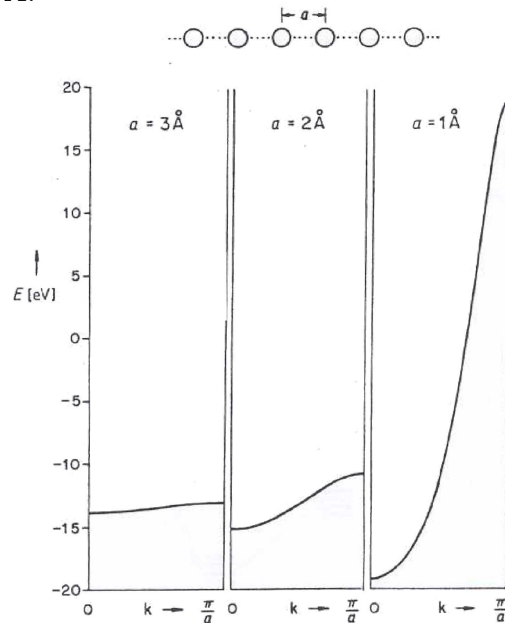


FIG. 3.6: Bande d'énergie d'une chaîne unidimensionnelle d'atomes d'hydrogène distants de 3, 2 et 1 Å.

La dispersion augmente avec les recouvrements interatomiques, reproduit à partir de [53].

Dans le cas du graphite, les courbes de dispersion sont calculées avec 209 points  $\vec{k}$ , suivant les directions passant par les points de symétrie élevée de la première zone de Brillouin du graphite (Fig. 3.5). Les points sont répartis suivant le plan  $k_z = 0$  (K- $\Gamma$ -M-K), le plan  $k_z = \frac{\pi}{c}$  (A-L-H-A) et les directions K-H,  $\Gamma$ -A et M-L, qui sont toutes trois suivant l'axe  $\vec{c}$ . Ainsi les plans K- $\Gamma$ -M-K et A-L-H-A permettent d'étudier les relations de phase entre les orbitales atomiques suivant les plans de graphène, alors que les directions K-H,  $\Gamma$ -A et M-L donnent des informations concernant les recouvrements suivant la direction d'empilement. Dans notre étude, les bandes d'énergie sont déterminées dans une gamme d'énergie comprise entre -25 et 10 eV. L'énergie de Fermi est choisie comme origine ( $E_F=0$ ).

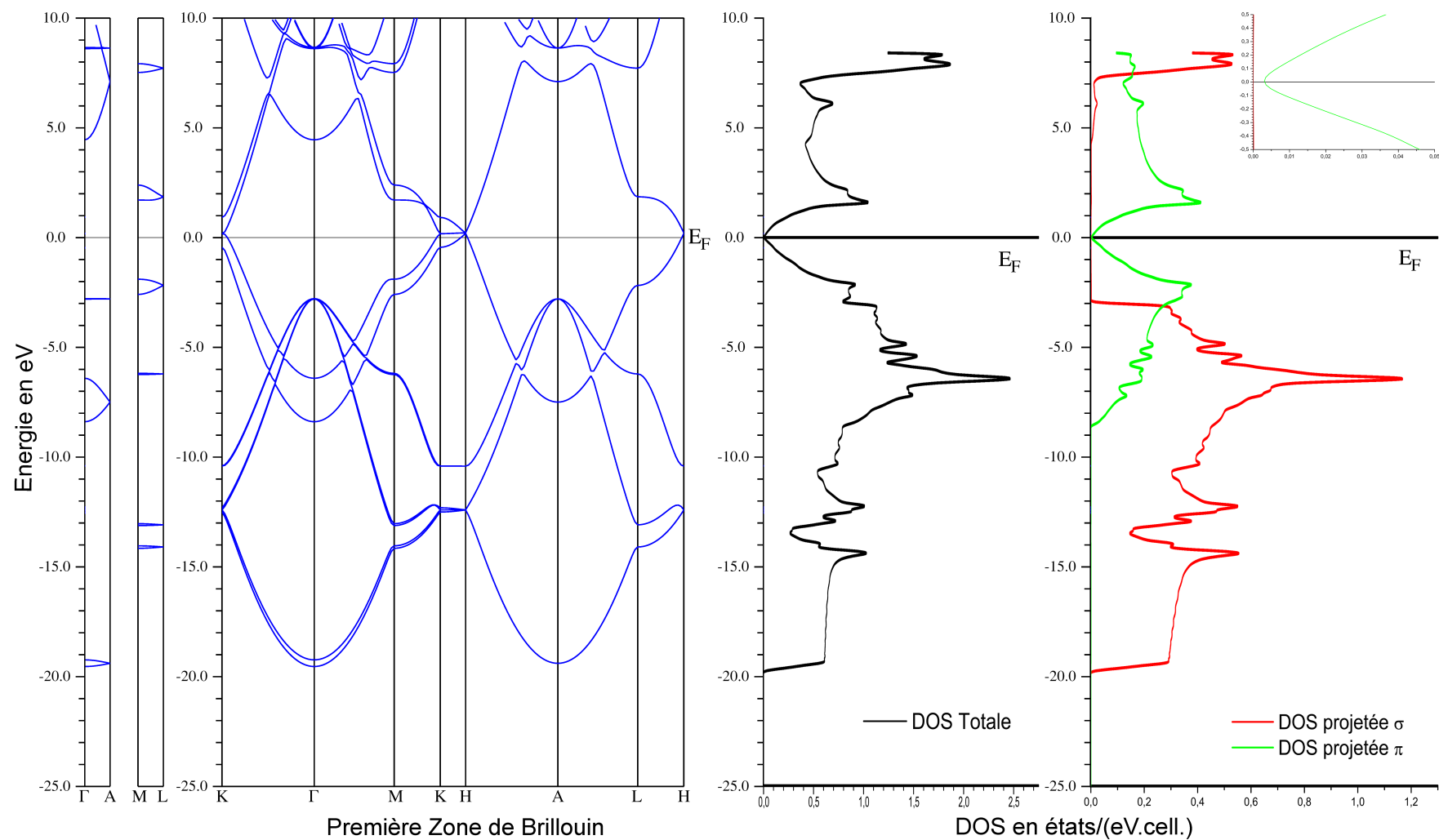


FIG. 3.7: Structure de bandes, DOS totale et projetées du graphite. Plusieurs bandes coupent le niveau de Fermi suivant les directions spéciales de la PZB. Les DOS sont exprimées en fonction du nombre d'états par eV et par cellule unitaire. En incrustation, les états du graphite entre -0,5 et 0,5 eV, montrent que le niveau de Fermi n'est pas dans une bande interdite mais traverse un petit nombre d'états électroniques en haut de la bande de valence. Ceci est caractéristique d'un comportement de semi-métal. Les densités d'états électroniques projetées révèlent la distribution des états de caractère  $\sigma$ , en rouge, et  $\pi$ , en vert.

La figure 3.7 montre la structure de bandes pour le graphite. Sachant que la maille élémentaire du graphite est constitué de 4 atomes de carbone, que l'atome de carbone contient 4 électrons sur ses orbitales 2s et 2p, et qu'une bande accueille 2 électrons, on s'attend finalement à la présence de 8 bandes d'énergie dans la bande de valence. Les densités d'états électroniques (DOS<sup>2</sup>) totales et partielles qui accompagnent le diagramme de dispersion de bandes, sont calculées en utilisant 3000 points  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin. La DOS représente le nombre d'états électroniques par unité d'énergie et par cellule élémentaire en fonction de l'énergie (états/(eV.cell)). Elle est tracée sur un intervalle d'énergie compris entre -25 eV et 10 eV.

La DOS totale du graphite se décompose en 2 groupes, le premier dans la bande de valence et le second dans la bande de conduction, les 2 étant séparés par le niveau de Fermi. L'agrandissement de la DOS au voisinage de  $E_F$  entre -0,5 et 0,5 eV, permet de constater que la densité est non nulle au niveau de Fermi ( $n_{E_F}=0,0079$  états/(eV.cell)) en accord avec le caractère semi-métallique du graphite [46].

La DOS projetée sépare la contribution des états de caractère  $\sigma$  (qui rassemblent les orbitales  $s$ ,  $p_x$  et  $p_y$ ) et  $\pi$  (les orbitales  $p_z$ ). Les états électroniques avec un caractère  $\sigma$  occupent le bas de la bande de valence, de -19,63 eV jusqu'à environ -3 eV. Le haut de la bande de valence, de -8,48 eV à 0,12 eV, et donc les plus hauts états occupés, sont de caractère  $\pi$ . On remarque que le sommet de la bande  $\pi$  est légèrement dépeuplé et la bande  $\pi^*$  est partiellement occupée. La bande de valence contient finalement 9 bandes dont deux (les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$ ) sont traversées par le niveau de Fermi.

Au-dessus du niveau de Fermi, les états électroniques ont un caractère antiliant  $\pi^*$ , et au-delà de 8 eV, les états antiliants  $\sigma^*$  sont majoritaires. Les liaisons fortes entre les atomes de carbone sont associées à des combinaisons d'orbitales atomiques 2s et 2p en orbitales cristallines  $\sigma$  et  $\pi$ . La liaison faible entre les plans dérive du recouvrement entre les orbitales  $2p_z$ , perpendiculaires au plan de graphène.

Le caractère  $\sigma$  est mis en valeur par des cercles sur le diagramme de bandes épaisses de la figure 3.8. Toutes les bandes  $\sigma$  localisées sous l'énergie de Fermi sont liantes, leurs contreparties antiliantes sont au delà de 7 eV. On note que suivant les directions K-H,  $\Gamma$ -A et M-L de la PZB, les bandes  $\sigma$  dispersent très peu tandis que suivant les directions K- $\Gamma$ -M-K et A-L-H-A, leur dispersion est forte. Rappelons que ces 3 directions K-H,  $\Gamma$ -A et M-L, mettent en évidence la relation de phase entre les orbitales du graphite suivant la direction de l'axe d'empilement  $\vec{c}$ . L'analyse de la dispersion des bandes suivant ces

---

<sup>2</sup>De l'anglais density of states.

directions de la PZB permet d'évaluer la nature des recouvrements orbitaux à travers le gap de van der Waals qui sépare 2 feuillets de graphène. Les orbitales cristallines  $\sigma$  se recouvrent donc fortement suivant les plans de graphène et très peu au travers de l'espace interfeuillelet.

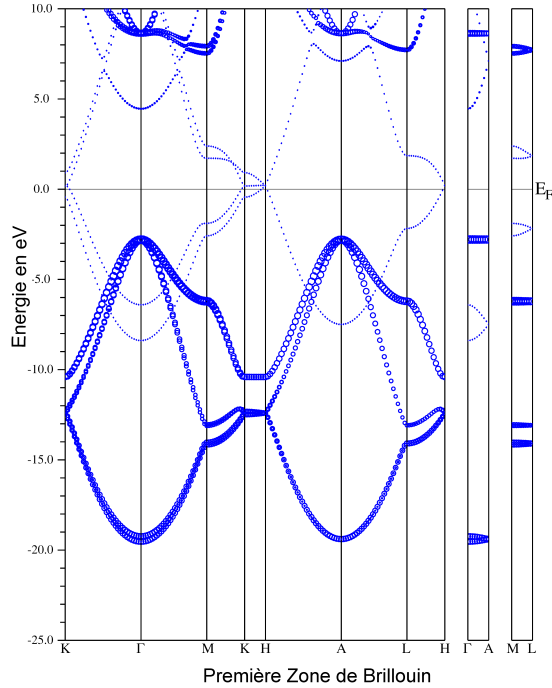


FIG. 3.8: Structure des bandes épaisses des états cristallins  $\sigma$  du graphite. Le grossissement des bandes révèle le caractère  $\sigma$  des bandes.

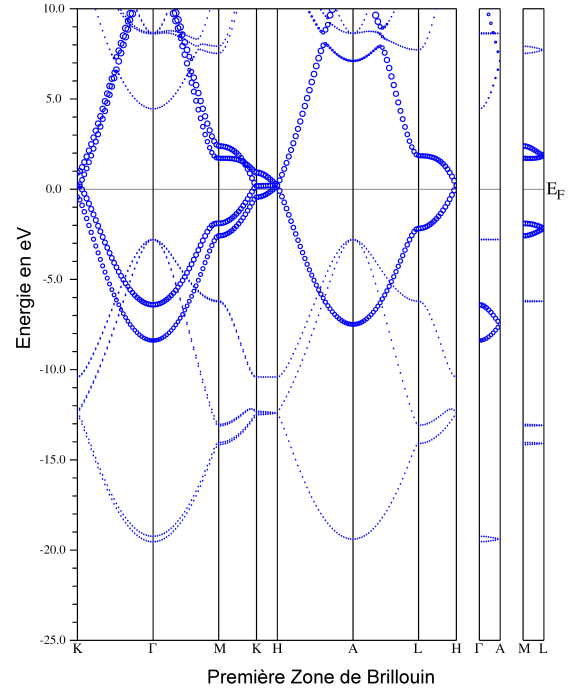


FIG. 3.9: Structure des bandes épaisses des états cristallins  $\pi$  du graphite. Le grossissement des bandes révèle le caractère  $\pi$  des bandes.

De la même façon, on met en valeur les bandes avec un caractère  $\pi$  sur la figure 3.9 à partir de  $-8,5$  eV, ces bandes se subdivisent en 2 groupes, les bandes  $\pi$  liantes situées sous le niveau de Fermi et les bandes  $\pi^*$  antiliantes, au dessus du niveau de Fermi. Les orbitales cristallines  $\pi$  dispersent suivant toutes les directions de la PZB, elles collaborent à la fois à des recouvrements des orbitales dans les plans de graphène et au travers de l'espace interfeuillelet. La dispersion est faible suivant les directions de la PZB caractéristique des interactions suivant l'axe d'empilement alors qu'elles sont fortes suivant les plans K- $\Gamma$ -M-K et A-L-H-A. Ceci montre que les interactions entre les feuillets par l'intermédiaire des orbitales  $\pi$  sont plus faibles que les interactions dans les plans par ces mêmes orbitales. Les états  $\pi^*$  contenus dans la bande de conduction ne contribuent pas à la construction de liaisons cristallines. Aux points K et H, des états au sommet de la bande d'états  $\pi$  traversent le niveau de Fermi, cette structure de bandes est caractéristique du comportement des composés semi-métalliques. Les états  $\pi$  et  $\pi^*$  seront les premiers affectés par le transfert de charge qui accompagne généralement le processus d'intercalation.

### 3.4.2 Densité électronique du graphite

La densité électronique est calculée avec des paramètres similaires à ceux employés pour les DOS totales et partielles, et visualisée au moyen du logiciel XCrysDen développé par Kokalj *et al.* [54]. Elle est représentée sous la forme de bandes d'isodensité sur la figure 3.10 suivant la direction  $\vec{c}$ , parallèle à l'axe d'empilement des feuillets de graphène, et suivant l'axe  $\vec{a}$ , c'est-à-dire suivant les plans de graphène. Ces densités proviennent

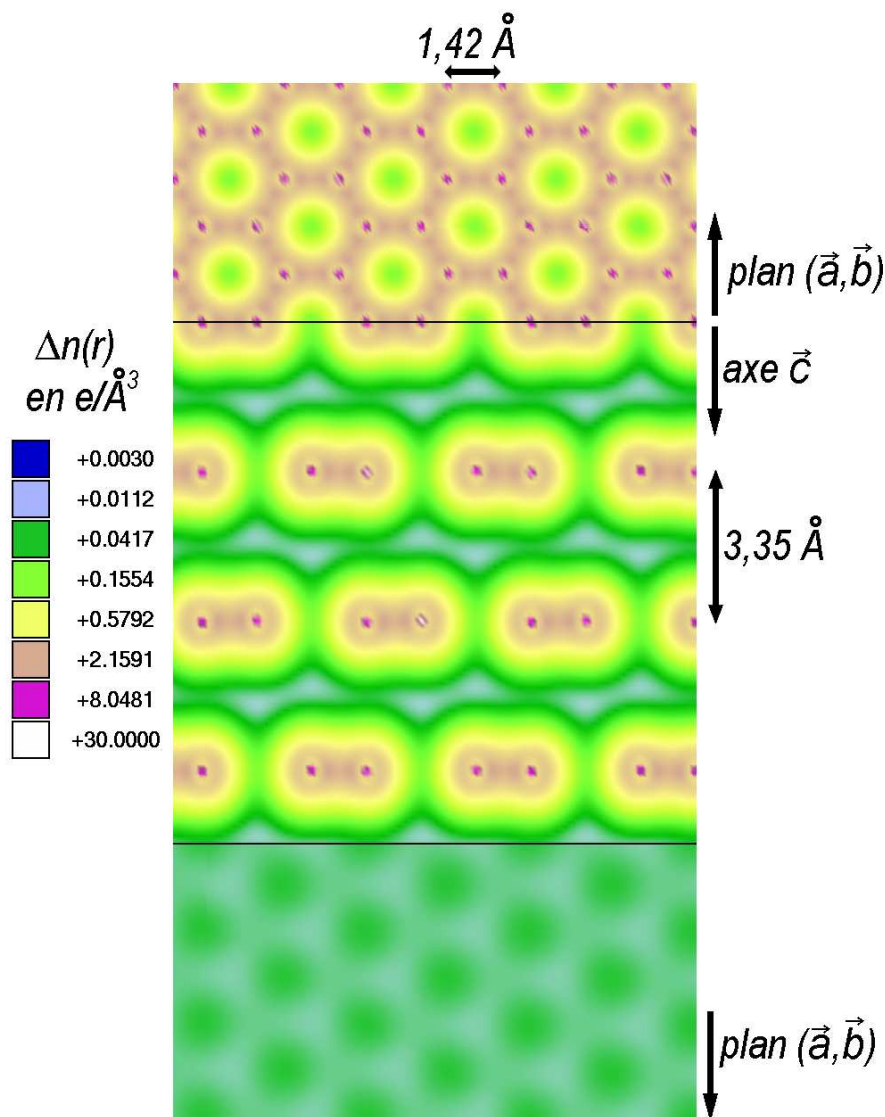


FIG. 3.10: Densité électronique du graphite.

des électrons de valence situés sur les orbitales  $2s$  et  $2p$  du carbone. Les orbitales  $1s$  sont exclues de la représentation. La densité électronique est forte autour des noyaux atomiques de carbone en violet où sont localisés les électrons de cœur. Suivant les directions carbone-carbone dans les plans de graphène, la forte densité électronique est due aux électrons de valence constituant les liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ . Les lobes des 2 orbitales  $2p$  des atomes de carbone en interaction sont orientés l'un vers l'autre suivant l'axe qui les relie.

La densité est plus faible dans les gaps de van der Waals, suivant l'axe d'empilement. Il est important de noter une augmentation sensible de la densité électronique à la hauteur des atomes de carbone ayant un proche voisin suivant l'axe  $c$ . Cette densité électronique est associée à l'existence de faibles recouvrements entre les orbitales  $2p_z$  comme le montre les diagrammes de dispersion de bandes (Fig. 3.9) qui favorise la cohésion des feuillets entre eux, et qui provoque une légère corrugation des plans de graphène mis en évidence par microscopie tunnel et interprétée par Soler *et al.* [55].

### 3.4.3 Discussion sur les calculs de structure de bandes du graphite

Le tableau 3.3 rassemble les positions énergétiques des bandes au point  $\Gamma$  de notre calcul, ces valeurs sont comparées aux valeurs théoriques de Charlier *et al.* [34] et aux mesures expérimentales de spectroscopie de photoémission résolue en angle de MacGovern *et al.* [56].

	Théorie	Théorie [34]	Expérience [56]
Bandes $\sigma_1$	-19,54	-20,1	-20,6 $\pm$ 0,3
	-19,23	-19,8	
Bande $\pi$	-8,38	-8,9	-8,1 $\pm$ 0,3
	-6,40	-6,8	-7,2 $\pm$ 0,3
Bande $\sigma_2$	-2,79	-3,5	-4,6 $\pm$ 0,3
	-2,78	-3,4	-
Bande $\sigma^*$	4,45	3,7	-

TAB. 3.3: Positions des bandes d'énergie au point  $\Gamma$  en eV. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. La première colonne contient les résultats de nos calculs, la seconde, ceux de Charlier *et al.*, la dernière, les mesures expérimentales.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par l'équipe de Charlier, les plus grands écarts sont observés pour les énergies proches du niveau de Fermi. Les différences entre ces valeurs expérimentales et les nôtres sont attribuées à la présence du trou créé dans la bande de valence au cours de l'expérience et qui modifie l'énergie des niveaux électroniques par rapport à leur énergie à l'état fondamental. Les données obtenues pour le graphite constitueront l'état de référence pour l'étude des évolutions des structures de bandes des composés étudiés.

La présence de liaisons intrafeuillets fortes et de liaisons interfeuillets faibles conduisent à l'anisotropie des propriétés électroniques. La différence de distribution spatiale des charges électroniques est à l'origine de la conductivité électrique particulière du graphite, forte suivant les plans de graphène ( $\sigma_a = 2,5.10^4 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ), et faible suivant l'axe  $\vec{c}$  ( $\sigma_c = 8,3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$  [57] [58]). Cette anisotropie de la structure électronique conduit aussi à une anisotropie des propriétés mécaniques et introduit une plus grande facilité de clivage suivant les directions parallèles aux plans de graphène.

Nous allons maintenant aborder la mesure des propriétés tribologiques du graphite.

### 3.5 Propriétés tribologiques du graphite

Les essais tribologiques ont été réalisés avec plusieurs types de graphites, naturels et industriels afin d'apprécier le comportement tribologique des différents graphites utilisés pour la synthèse des composés d'intercalation. Leurs nomenclatures, leurs origines et la taille des grains sont rassemblées dans le tableau 3.4. Ces résultats constitueront une référence pour évaluer l'évolution des propriétés lubrifiantes consécutives à l'intercalation. Les tests sont effectués sous air humide, sous argon purifié et sous éther de pétrole.

nomenclature	origine		granulométrie
GM	naturel	Madagascar	paillettes $\sim 1$ mm
HOPG	industriel	SPI	plaquette $20 \times 20 \times 1$ mm
UF4	industriel	Carbone Lorraine	2 - 10 $\mu m$ [59]
SFG 44	industriel	Timcal	44,0 - 53,0 $\mu m$

TAB. 3.4: La nomenclature des graphites utilisés pour les tests tribologiques est accompagnée de leur origine et de leur granulométrie avant dépôt sur les substrats en acier.

#### 3.5.1 Essais sous air humide

La figure 3.11 montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les différents graphites. On observe une période d'induction de l'ordre d'une dizaine de cycles correspondant à la construction d'un film stationnaire. Dans cette expérience, le coefficient de frottement à l'air est compris entre 0,10 et 0,15 selon l'origine du graphite. Le coefficient de frottement est divisé par 7 par rapport à celui de l'acier consécutivement à la présence du film de graphite.

L'examen des traces d'usure au microscope optique indique la présence d'un film bicolore, à la fois noir et rouille. Au cours du test, un film tribologique composé à la fois de graphite et d'oxyde de fer se constitue. La présence du graphite n'a pas empêché la formation de rouille dans le contact.

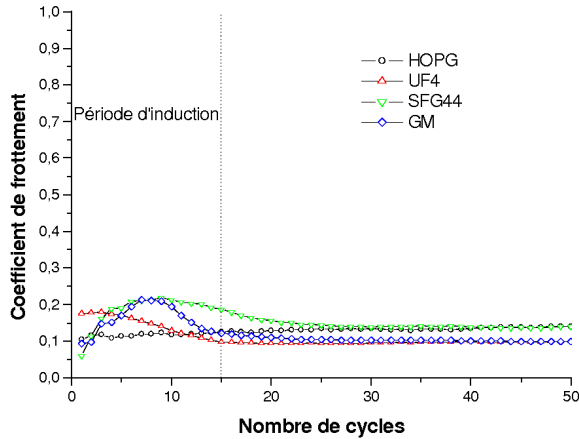


FIG. 3.11: Essais tribologiques de différents types de graphite à l'air ambiant. Une période d'induction d'une dizaine de cycles précède parfois la stabilisation du coefficient de frottement. La valeur de  $\mu$  est alors voisine de 0,12.

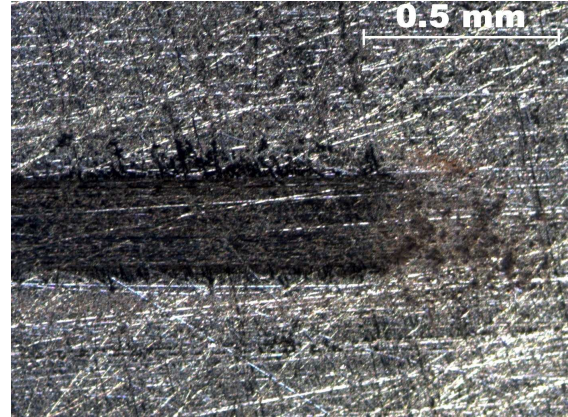


FIG. 3.12: Image de la trace d'usure avec un film de graphite testé sous air. Il apparaît sur la trace des particules de rouille.

### 3.5.2 Essais sous argon

Le dépôt des films de graphite est plus difficile dans ces conditions. La figure 3.13 présente la mesure du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles sous atmosphère d'argon. En quelques cycles, le coefficient de frottement atteint la valeur caractéristique d'un contact acier-acier, soit environ 0,7 et 0,8. Le graphite présente une faible adhérence sur le substrat métallique. Il est éjecté du contact lors du frottement.

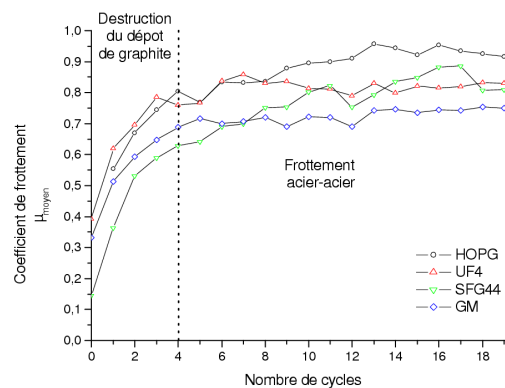


FIG. 3.13: Essais tribologiques de différents types de graphite sous argon sec. Quelle que soit la nature du graphite testé, le film n'adhère pas à la surface et le contact s'effectue entre la bille et le plan.



### 3.5.3 Essais sous éther de pétrole

La figure 3.14 rassemble les valeurs du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles sous éther de pétrole. L'essai démarre sous argon, une goutte d'éther de pétrole est introduite à la surface de l'échantillon afin de permettre une alimentation convenable du contact en particules de graphite et dans le but d'obtenir un film interfacial stable : au cours du temps l'éther de pétrole s'évapore. Les propriétés intrinsèques du film de graphite sont alors accessibles sous l'atmosphère choisie.

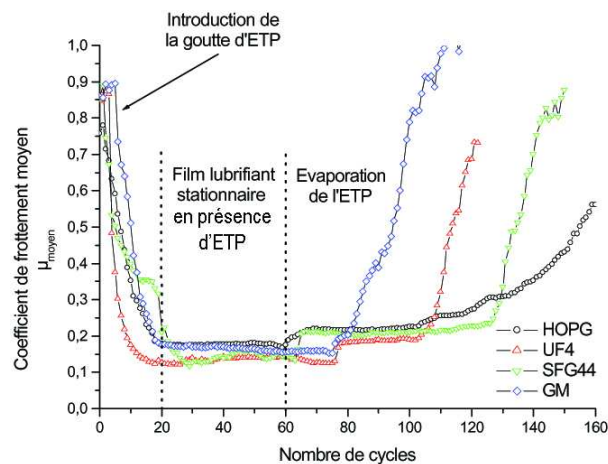


FIG. 3.14: Essais tribologiques du graphite sous éther de pétrole.

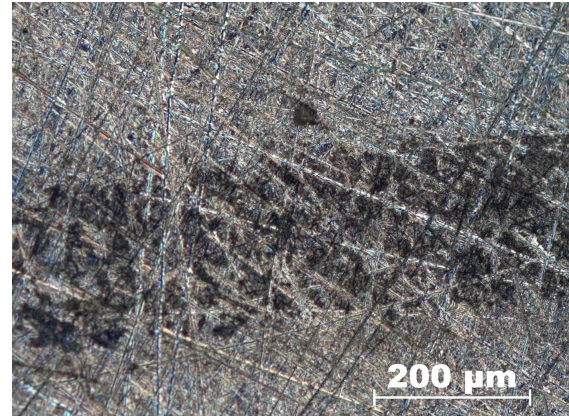


FIG. 3.15: Image en contraste interférentiel de la trace d'usure avec un film de graphite testé en présence d'éther de pétrole (ETP).

On distingue plusieurs phases :

- À l'introduction de la goutte, le coefficient de frottement chute rapidement, ce qui correspond à la formation d'un film de graphite stationnaire dans le contact dont le coefficient de frottement est compris entre 0,10 et 0,19 selon l'origine du graphite.
- Après l'évaporation de l'éther de pétrole, le film de graphite seul reste stable sur quelques dizaines de cycles, le coefficient de frottement se maintient entre 0,12 et 0,24.
- enfin, le film tribologique est détruit et laisse place à un contact entre surfaces métalliques.

Ces étapes successives permettent d'accéder aux propriétés du film de graphite interfacial, sous éther de pétrole, puis sous argon seulement, une fois que l'éther de pétrole s'est évaporé.

Si une nouvelle goutte est réinjectée dans le contact comme l'illustre la figure 3.16 où l'essai est réalisé avec du graphite de Madagascar, un film interfacial stationnaire s'établit rapidement dans le contact. Le coefficient de frottement augmente environ à 0,21 et se stabilise durant une dizaine de cycles, enfin le film est éjecté du contact. Le phénomène se reproduit donc réversiblement.

Graphite	Avec éther de pétrole	À sec (après évaporation)
GM	$0,16 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,01$
HOPG	$0,17 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,01$
UF4	$0,13 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,01$
SFG 44	$0,14 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,01$

TAB. 3.5: Coefficient de frottement du graphite sous éther de pétrole puis sous argon, les valeurs correspondent à une moyenne sur plusieurs essais.

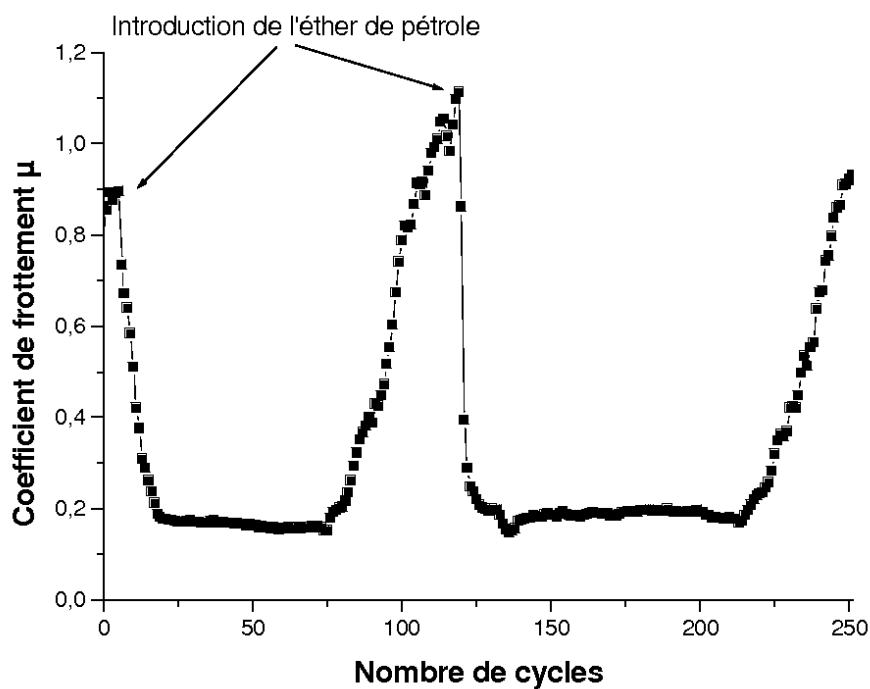


FIG. 3.16: Essai tribologique du graphite avec ajout répété d'éther de pétrole.

### 3.5.4 Étude par spectroscopie Raman des échantillons de graphite

Avant tout, nous rappelons des données bibliographiques concernant les résultats de spectroscopie Raman sur le graphite, ce paragraphe est largement inspiré du livre de Weber et Merlin [60]. La figure 3.17 rassemble les différents modes optiques du réseau de graphite. Le graphite présente 2 modes Raman actifs [61] [58]. Le premier situé à  $42 \text{ cm}^{-1}$  associé au mode  $E_{2g1}$  et le second à  $1582 \text{ cm}^{-1}$ , le mode  $E_{2g2}$ , relatif aux déplacements des atomes de carbone suivant les plans de graphène. Ce dernier est aussi appelé mode G (ou bande G) car il est observé avec des échantillons de graphites monocristallins. Une troisième bande peut être observée vers  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ . Celle-ci est nommée bande D car sa présence est consécutive au désordre dans l'échantillon. Elle peut être accompagnée d'une autre bande à  $1620 \text{ cm}^{-1}$  (bande D') [62]. La figure 3.18 présente les spectres typiques enregistrés à partir d'un graphite monocristallin de grande pureté, et d'un graphite désordonné.

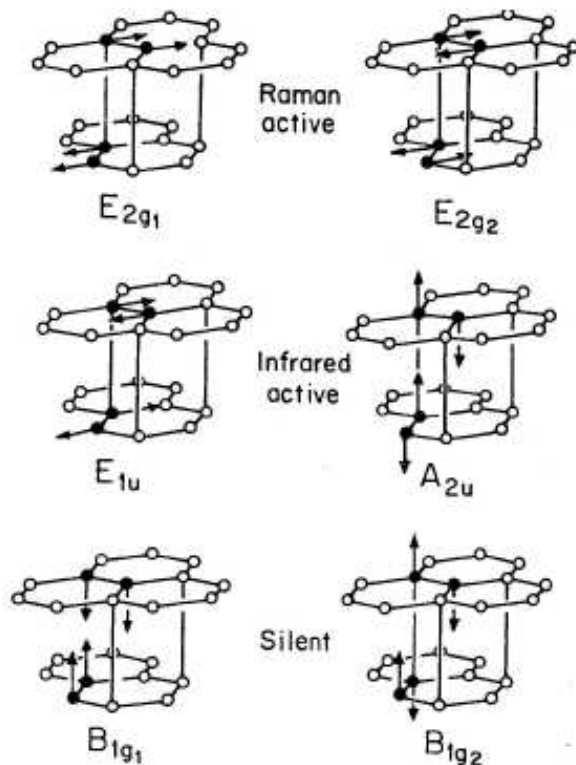


FIG. 3.17: Modes de vibration optique du graphite reproduits à partir de Dresselhaus *et al.*[61].

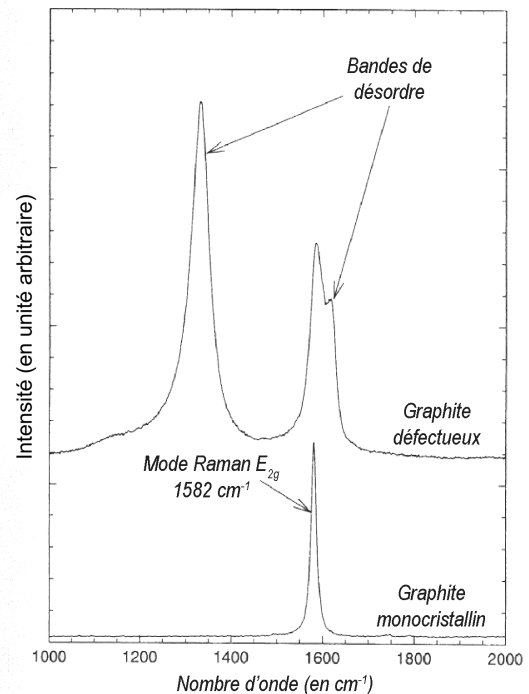


FIG. 3.18: Spectres typiques du graphite monocristallin et du graphite désordonné.

Nos spectres sont obtenus au moyen d'un spectromètre multi canaux HR 800 HORIBA, qui utilise un détecteur CCD refroidi par effet Peltier pour enregistrer le signal. Une excitatrice verte ( $\lambda_{vert}=532$  nm) a été utilisée. Le pré-monochromateur est un filtre edge et le monochromateur est un réseau holographique de 300 traits/mm. Dans les conditions standard (lentille objective x50, diamètre du trou confocal : 500  $\mu\text{m}$ , fente d'entrée du spectromètre 500  $\mu\text{m}$ ), le diamètre de la sonde est de 7  $\mu\text{m}$ , la résolution est de 1,5  $\text{cm}^{-1}$  et la dispersion de 0,75  $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$  [63].

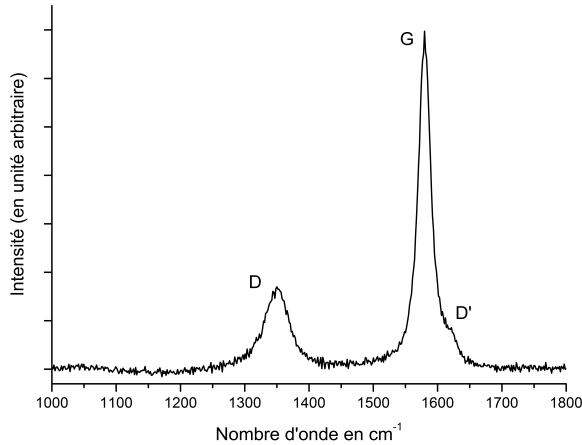


FIG. 3.19: Spectre Raman du film de graphite sur un substrat en acier sans frottement.

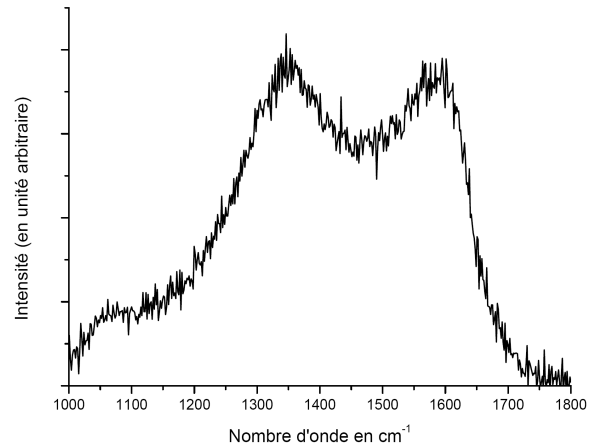


FIG. 3.20: Spectre Raman du film graphite sur un substrat en acier après frottement.

Nous présentons des spectres réalisés avec un laser vert dans les traces d'usure obtenues à la suite d'essais tribologiques sous air du graphite de Madagascar et hors de ces traces au niveau du film déposé sur le substrat en acier. Le spectre obtenu sur le graphite hors trace (Fig. 3.19) montre la présence de pics avec un profil lorentzien à 1350  $\text{cm}^{-1}$  et à 1582  $\text{cm}^{-1}$ , il apparaît aussi un épaulement sur ce dernier pic qui correspond au second pic caractéristique des graphites désordonnés à 1620  $\text{cm}^{-1}$ . On note la présence d'une large raie autour de 1080  $\text{cm}^{-1}$ , certains auteurs proposent d'interpréter ce mode comme un mode du graphite lorsqu'il présente des défauts (liaisons entre atomes de carbone de type  $sp^3$  [64] [65]). La figure 3.20 correspond à un spectre acquis dans la trace, on note la modification importante des intensités des modes D et G. En effet, l'intensité du mode D par rapport au mode G est plus importante dans ce cas que dans le cas précédent. Il y a donc une augmentation du désordre dans le composé qui a été induit par le frottement.

F. Tuinstra et J. L. Koenig furent les premiers à révéler la relation entre la longueur de cohérence des cristallites dans le graphite, déterminée avec la diffraction des rayons X et le rapport relatif des intensités des modes D et G, soit  $\frac{I_D}{I_G}$ , mesuré à partir des données de spectrométrie Raman [66]. D'après Knight et White [67], la longueur de cohérence des

cristallites ( $L_a$ ) dépend du ratio des intensités des modes D et G, soit

$$R = \frac{I_D}{I_G} \quad (3.5)$$

Ces auteurs déduisent une loi empirique telle que  $L_a$  en Å vaut :

$$L_a = 44.R^{-1} \quad (3.6)$$

pour une source excitatrice de longueur d'onde proche de 514,5 nm. À partir de ces données bibliographiques, nous avons traité les spectres Raman enregistrés pour les poudres de graphite avant et après frottement. Les modes D et G ont été ajustés en utilisant des profils lorentzien, ce qui a permis l'évaluation de l'aire de ces 2 modes, le calcul de  $R$  et de  $L_a$ .

D'après nos spectres, les domaines organisés (cristallites) voient leurs dimensions passer de 100 Å, pour le film déposé, à 30 Å, pour le tribofilm dans la trace. Le frottement a provoqué une augmentation du désordre dans la phase carbonée par diminution de la longueur de cohérence (de la taille) des cristallites suivant les plans de graphène.

### 3.5.5 Discussion sur les propriétés tribologiques du graphite

Nous avons pu mettre en évidence l'effet de l'atmosphère au cours des différents essais que nous avons mené sur le graphite. La méthode de dépôt ne permet pas d'obtenir un film adhérent sur les surfaces sous atmosphère d'argon, le graphite est éjecté du contact après quelques cycles. À l'air, la formation d'un film stationnaire conduit à un coefficient de frottement de l'ordre de 0,12. Savage [68], en 1948, et plus récemment Zaidi *et al.* [69] ainsi que Yen [70] dans les années 90, ont rapporté cet effet de l'atmosphère sur les propriétés tribologiques du graphite et l'ont attribué à la modification des tensions superficielles des cristallites de graphite en fonction de l'atmosphère. La présence de vapeur d'eau ou l'emploi d'un hydrocarbure liquide et léger a permis dans un premier temps de former un film stable dans le contact. En accord avec les travaux de Zaidi *et al.* [69], la diminution des interactions entre cristallites liées à l'influence de ces environnements est probablement à l'origine des coefficients de frottement inférieurs à ceux obtenus sous argon pur. Les valeurs des coefficients de frottement mesurés sous ces 2 atmosphères ne présentent pas de différence et sont généralement voisines de  $0,15 \pm 0,02$ .

L'évaporation de l'hydrocarbure permet de mesurer les propriétés tribologiques intrinsèques du film de graphite, cette fois sous atmosphère d'argon. Pour les différents échantillons de graphite, les valeurs des coefficients de frottement sont voisines de 0,2.

D'autre part, les résultats ne mettent pas en évidence une influence notable de la taille des grains sur les propriétés tribologiques.

## 3.6 Conclusion

Les calculs de structure de bandes du graphite ainsi que les distributions de densité électronique révèlent sa nature bidimensionnelle à l'origine de ses propriétés mécaniques : le cristal présente des directions de clivage privilégiées, parallèles aux plans de graphène.

Le graphite ne se maintient pas dans le contact en glissement sous argon, alors que sous air, le tribofilm de graphite se maintient dans le contact en glissement. Sous argon, le tribofilm de graphite est vraisemblablement éliminé, montrant ainsi le rôle de l'air dans le processus d'adhésion du graphite sur le substrat. L'utilisation d'un hydrocarbure volatil sous argon, permet l'alimentation du contact et la formation d'un tribofilm adhérent dont les propriétés tribologiques intrinsèques sous argon sont accessibles après évaporation.

La spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence que le graphite se désorganise, la tailles des cristallites se réduisant au cours des premiers cycles de frottement.

Ces premiers résultats sur les propriétés électroniques et tribologiques du graphite, en parfait accord avec ceux de la littérature, ont permis de valider la pertinence de notre approche théorique et expérimentale. Ils serviront de référence pour la suite de notre étude.



## 4 Cas des CIGs avec des chlorures de métaux

L'INTERCALATION d'espèces chimiques électrophiles dans le gap de van der Waals conduit à la formation de CIGs. Une variété de composés d'intercalation fut produite avec des oxydes, des bromures, ou des chlorures de métaux, pour des applications dans le domaine des conducteurs électriques, des matériaux d'électrode constituant les batteries, des catalyseurs acides [71]. Ces composés ont aussi donné lieu à la publication de brevets dans le cadre de l'exploitation de leurs propriétés lubrifiantes [72] [73] [74].

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux CIGs contenant des chlorures et avons étudié leurs structures cristallines et électroniques dans le but de comprendre l'effet des modifications induites par ces intercalants sur les propriétés tribologiques des composés. Après une brève présentation du chlore et des chlorures de métaux (Sec. 4.1), la section 4.3 fait le point sur l'état des connaissances concernant les structures cristallines d'une sélection de 3 composés d'intercalation du graphite contenant des chlorures de métaux (CIGs- $MCl_x$ , où M symbolise le métal).

Dans la section 4.4, une modélisation et une optimisation de géométrie d'un de ces composés est proposée afin de mettre en œuvre par la suite les calculs de structure de bandes dont les résultats sont présentés dans la section 4.5. Enfin, les données des expériences tribologiques sont rassemblées dans la section 4.6 et sont complétées par les analyses de spectrométrie Raman.



## 4.1 Le chlore et les chlorures de métaux

Le chlore est découvert au  $XVI^e$  siècle par Carl Wilhelm Scheele, il est le 20<sup>e</sup> élément par son abondance dans la nature. C'est un halogène dont la configuration électronique est symbolisée par  $[Ne]3s^23p^5$ . L'élément pur est décelé sous la forme d'un gaz diatomique de couleur jaune-vert, le dichlore ( $Cl_2$ ). Il est très réactif (électronégativité de Pauling : 3,16), devient stable en captant un électron, et en formant ainsi un chlorure. Son dérivé le plus connu est le chlorure de sodium (sel de table, NaCl).

De nombreux chlorures peuvent être formés à partir du chlore [75]. Nous restreindrons notre étude à 3 chlorures de métaux dont l'intercalation est possible dans le graphite :

- Le trichlorure de fer (III),  $FeCl_3$  ;
- Le trichlorure d'aluminium (III),  $AlCl_3$  ;
- le pentachlorure d'antimoine (V),  $SbCl_5$ .

Notons qu'à l'état solide, le trichlorure d'aluminium [76] et le trichlorure de fer [77] ont des structures cristallines semblables (Fig. 4.1), ce sont des composés lamellaires comme le graphite. Le pentachlorure d'antimoine est un liquide peu volatil.

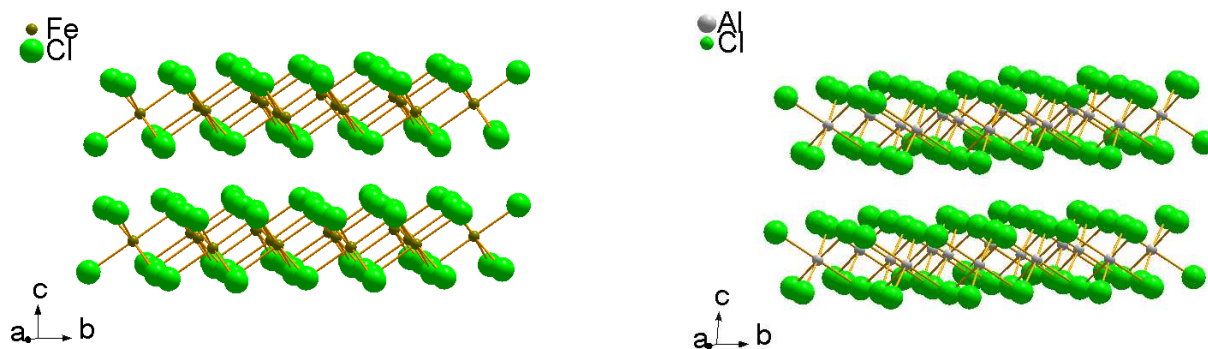


FIG. 4.1: Représentation de  $FeCl_3$  [77] et  $AlCl_3$  [76], le métal est en marron et le chlore en vert, la structure est un sandwich avec la séquence d'empilement chlore-métal-chlore. Les feuillets de chlorure sont séparés par un gap de van der Waals.

## 4.2 Synthèse des CIGs- $MCl_x$

Les synthèses des différents composés d'intercalation du graphite avec des éléments de la famille des chlorures de métaux ont été réalisées par le Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université Henri Poincaré de Nancy. Les CIGs- $MCl_x$  sont produits

par réaction du chlorure métallique gazeux ou liquide sur le graphite et sous atmosphère de chlore. Les CIGs obtenus avec le trichlorure de fer (CIG- $FeCl_3$ ) et le trichlorure d'aluminium (CIG- $AlCl_3$ ) sont synthétisés avec du graphite de Madagascar, ici l'intercalation peut être réalisée par action directe de  $FeCl_3$  en phase fondue, tandis que CIG- $AlCl_3$  est produit en faisant réagir le trichlorure en phase vapeur sur le graphite dans un réacteur de type "tube à 2 boules"[75] [71]. Le composé contenant le pentachlorure d'antimoine, (CIG- $SbCl_5$ ) est préparé à partir de HOPG et de PGCCL<sup>1</sup> où l'intercalation est faite par action directe de l'halogénure en phase liquide [78].

### 4.3 Structures cristallines des CIGs- $MCl_x$

Le caractère lamellaire de la structure cristalline de ces composés fut mis en évidence dans les années 1930, au moyen de la diffraction des rayons X. Les séquences d'empilement furent aussi systématiquement identifiées à partir de cette technique. Des taux d'intercalation élevés ont pu être obtenus. Toutefois, la suite de cet exposé traitera uniquement des résultats concernant les composés de stade 1, compte-tenu de la stratégie de l'étude. En général, ces composés ne présentent pas d'ordre macroscopique à grande distance. Les structures cristallines de ces CIGs restent incomplètement élucidées à l'heure actuelle et la communauté scientifique y accorde encore un grand intérêt. Ces composés d'intercalation ont donné lieu à des travaux expérimentaux sur les propriétés de transport thermique [79], transport électrique [80] ainsi que les propriétés optiques [81], électroniques [82] et magnétiques [83], toutes furent corrélées à l'anisotropie de la structure cristalline.

La diffraction des rayons X, des électrons et la spectroscopie Mössbauer ont précisé la séquence d'empilement, la nature des espèces intercalées et des microdomaines qui apparaissent à la suite de la synthèse. Dans certains cas (CIG- $FeCl_3$ , CIG- $MoCl_5$ , CIG- $CrCl_3$ ), la structure cristalline de l'intercalant est incommensurable par rapport à celle du graphite, mais généralement, les positions atomiques relatives à l'intercalant sont difficilement attribuées à l'intérieur du sandwich de graphite.

Dans les paragraphes suivants des précisions sont apportées sur les structures cristallines des 3 composés CIG- $FeCl_3$ , CIG- $AlCl_3$  et CIG- $SbCl_5$ .

---

<sup>1</sup>PyroGraphite Comprimé du Carbone Lorraine.

### 4.3.1 Structure du CIG- $FeCl_3$

Rüdorff et Schulz [84] découvrent l'intercalation du chlorure de fer dans le graphite en 1940. Le composé de stade 1 a une stœchiométrie  $FeCl_3C_{5-9}$  et une période d'identité  $I_c = 9,37 \text{ \AA}$ . La structure de l'intercalant ne semble pas avoir été modifiée après l'intercalation par rapport à la structure de  $FeCl_3$  cristallin. Ce CIG a une séquence d'intercalation de type graphite-chlore-fer-chlore-graphite. La maille de l'intercalant est incommensurable par rapport à celle du graphite [85] et des travaux en microscopie à champ proche montrent que l'intercalant a formé des îlots dans le solide [86]. Jun *et al.* [87] ont proposé une série de mesures tribologiques sur le composé de stade 3.

Stœchiométrie	Stade	$I_c$ en $\text{\AA}$	Références
$FeCl_3C_{5-9}$	1	9,37	[84]

TAB. 4.1: Paramètres de maille du CIG- $FeCl_3$  en fonction du stade d'intercalation.

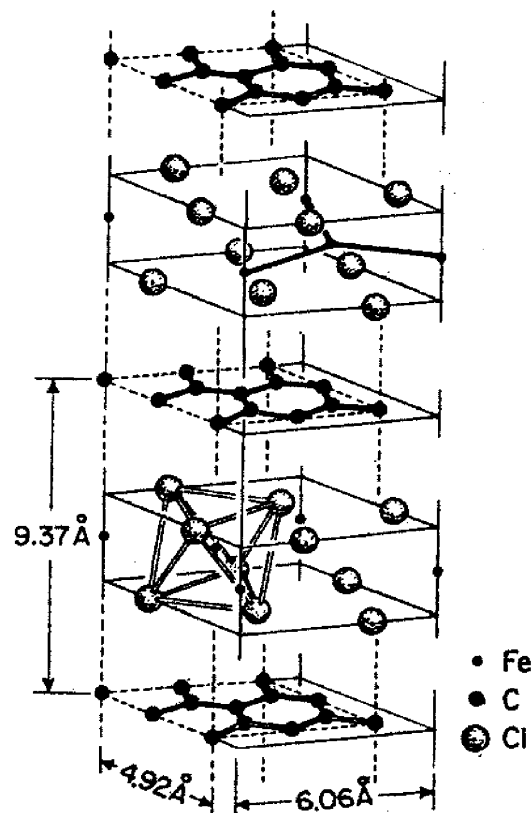


FIG. 4.2: Structure du CIG- $FeCl_3$  d'après Dresselhauss *et al.* et les références internes [58].

### 4.3.2 Structure du CIG- $AlCl_3$

En 1955, Rüdorff et Zeller [88] réussissent l'intercalation d' $AlCl_3$  dans le graphite. Dans ce cas, les positions dans l'espace interfeuillet des atomes d'aluminium et de chlore ne sont pas établies avec certitude. Comme la majorité des composés d'intercalation du graphite avec des chlorures métalliques, l'analyse du composé de stade 1 montre 2 microstructures qui coexistent dans les conditions normales de température et de pression. À partir d'une étude des diagrammes de diffraction (hk0) et (00l) réalisée en 1986, Vangelisti [89] propose une nomenclature pour ces deux microstructures. L'une est nommée  $\alpha$  et a 2 séquences d'empilement observées : A/A/A et A/B/A, où le symbole / désigne le feuillet d'intercalant. L'intercalant n'est pas organisé à l'intérieur de la matrice de graphite. L'autre est nommée  $\beta$  et a une séquence d'empilement A/B/A, l'intercalant y est ordonné. La même année, Behren [90] propose 2 types de structures qui, en fonction des conditions de synthèse, diffèrent l'une de l'autre. Dans ces structures, l'intercalant se trouve sous la forme d'espèces chimiques  $Al_2Cl_6$  ou  $AlCl_4^-$ , en accord avec les hypothèses de Rüdorff. Plus tard, Nagai et ses collaborateurs [91] [92] affinent l'étude de la séquence d'empilement au moyen de la diffraction des électrons sur des échantillons placés dans un microscope électronique à transmission. Ils proposent une maille orthorhombique pour décrire l'intercalant dans la structure hôte dont les paramètres sont  $a = 16,19 \text{ \AA}$  (soit  $\sqrt{43}.a_0$ ),  $b = 13,97 \text{ \AA}$  (soit  $\sqrt{129}/2.a_0$ ) et  $c = 19,08 \text{ \AA}$ . De plus, la maille de l'intercalant réalise un angle de rotation de  $7,6^\circ$  avec celle du graphite. Ils constatent aussi que la séquence d'empilement est comparable à celle observée dans CIG- $CuCl_2$ , soit  $A\beta_1A\beta_2A\beta_1A\beta_2$  (Fig. 4.4).

Stoechiométrie	Stade	$I_c$ en $\text{\AA}$	Références
$AlCl_{3,3}C_{9-10}$	1	9,56	[88]

FIG. 4.3: Paramètres de la maille du CIG- $AlCl_3$ .

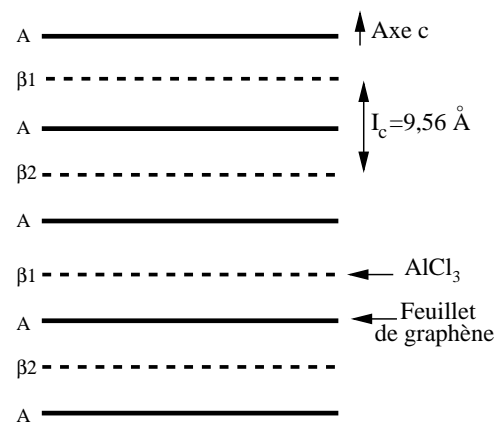


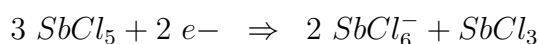
FIG. 4.4: Représentation de la séquence d'empilement du CIG- $AlCl_3$ .

4.3.3 Structure du CIG- $SbCl_5$ 

Stœchiométrie	Stade	$I_c$ en Å	Références
$SbCl_{4,8}C_{13,2}$	1	$9,44 \pm 0,03$	[93]

TAB. 4.2: Données structurales du graphite intercalé avec  $SbCl_5$ .

En 1969, A. Hérold et Melin [94] synthétisent du graphite intercalé avec des molécules de  $SbCl_5$ . Compte-tenu de la réaction de dimérisation du pentachlorure d'antimoine, ils présument la possibilité d'observer 2 espèces chimiques dans CIG- $SbCl_5$ , situation déjà observée dans le cas de CIG- $AsF_5$ .



Les travaux de Homma et Clarke [95] sur ce matériau ont conduit à admettre l'existence simultanée de 2 phases, l'une commensurable contenue dans une maille  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19, 11^\circ$  et avec un intercalant sous la forme  $SbCl_6^-$ , l'autre également commensurable mais avec une maille plus grande,  $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})R16, 10^\circ$  et l'intercalant sous la forme d'une molécule  $SbCl_3$  (Fig. 4.5).

La spectroscopie Mössbauer [96] confirme la présence des ions  $Sb^{5+}$ , sous la forme de  $SbCl_6^-$  et  $SbCl_5$ , et  $Sb^{3+}$ , sous la forme de  $SbCl_4^-$  et  $SbCl_3$  dans des concentrations mal définies. Wortmann *et al.* toujours au moyen de l'effet Mössbauer remarquent que les quantités relatives de molécules intercalées dépendent des conditions de synthèse [97].

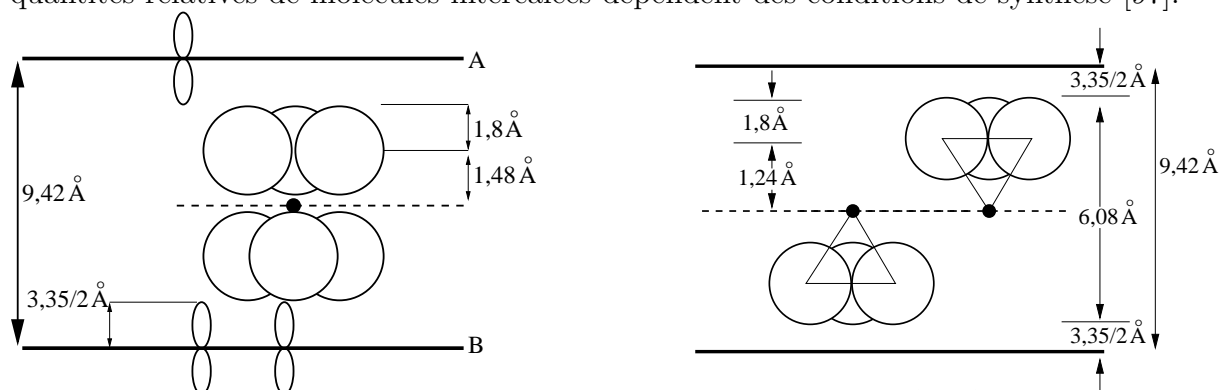


FIG. 4.5: Représentation schématique des molécules de  $SbCl_6^-$  dans la maille  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19, 11^\circ$  (à gauche) et des molécules de  $SbCl_3$  dans la maille  $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})R16, 10^\circ$  (à droite) [95].

<sup>2</sup>Cette notation correspond à la relation d'ordre qui existe entre la couche de graphène et le feuillet intercalé : la taille de la nouvelle cellule élémentaire normalisée par rapport aux paramètres a et b des feuillets de graphène est donnée entre parenthèse,  $(i \times j)$ , et l'angle de rotation  $\theta$  réalisé par rapport aux vecteurs unitaires du graphite est noté  $R\theta$  [30].

Un positionnement précis des feuillets de graphite, des plans de chlore et d'antimoine suivant l'axe  $\vec{c}$  est proposé suite à une étude de Boca *et al.*[93] à partir de la diffraction des rayons X en 1983. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 4.3.

Paramètres du feuillet	Stade 1
$z(Sb^{3+})$	$0,07 \pm 0,03$
$z(Sb^{5+})$	0
$z(Cl^-)$	$1,40 \pm 0,02$
$zC)$	$4,72 \pm 0,01$

TAB. 4.3: Position suivant l'axe d'empilement des feuillets de graphite, de chlore et d'antimoine dans CIG- $SbCl_5$  d'après [93]. À l'exception du feuillet central de  $Sb^{5+}$ , tous les autres feuillets sont par paires avec une symétrie par rapport à un miroir placé en  $z = 0$ .

## 4.4 Modèle et optimisation de géométrie des CIGs- $MCl_x$

Comme nous venons de le voir, les CIGs conçus avec des acides de Lewis présentent parfois des structures mal organisées, en îlots ou incommensurables. Afin d'appréhender la structure électronique de ces composés, nous avons choisi de modéliser l'un d'eux, CIG- $AlCl_3$ . Pour ce faire, une optimisation de la structure géométrique a été indispensable, d'abord, sur un modèle initial nécessitant des ressources informatiques modérées, puis sur un second modèle plus complexe, et imposant un coût informatique plus important. La majorité des calculs hautes performances ont été effectuées avec la contribution du Centre Commun de Calcul Intensif de l'Université des Antilles et de la Guyane. Les optimisations ont été réalisées avec le code VASP 4.6 [98] [99]. Les choix des énergies de coupure et du maillage spécial de points  $\vec{k}$  ont permis d'obtenir une précision sur l'énergie totale de l'ordre du meV [100]. Précisons que cette approche a été validée par une série de calculs effectués sur des CIGs bien connus dont nous présentons les détails dans le complément p.162.

### 4.4.1 Premier modèle : $Al_2Cl_6C_{24}$

Les informations tirées de la bibliographie ont été compilées pour proposer une structure de départ. Cette structure contient 2 molécules de  $AlCl_3$  et 12 atomes de carbone afin

d'être proche de la stoechiométrie du composé CIG- $AlCl_3$ , soit  $AlCl_{3,3}C_{9-10}$ , le paramètre  $c$  est posé égal à  $9,56 \text{ \AA}$ . De plus, les atomes sont disposés suivant l'empilement carbone-chlore-aluminium-chlore-aluminium-carbone. Enfin, la position des atomes d'aluminium est bloquée sur le plan médian de la maille cristalline.

L'énergie totale du cristal  $Al_2Cl_6C_{24}$  après optimisation de géométrie est trouvée égale à  $-248,858 \text{ eV}$ . Le cristal optimisé est constitué de feuillets de graphène présentant une légère corrugation. Malgré cela les atomes de carbone conservent le motif hexagonal typique de la structure graphitique qui est généralement observé dans les CIGs. La distance entre les plans de carbone après optimisation de la maille cristalline est de  $9,56 \text{ \AA}$ , ce qui est en bon accord avec les valeurs obtenues en cristallographie (voir Sec. 4.3.2).

C'est la présence des molécules de chlorure d'aluminium qui semble être à l'origine de la perte de planéité. Ainsi l'atome d'aluminium se trouve à l'intérieur d'un triangle isocèle dont les sommets sont formés par les atomes de chlore. Le plan des molécules forme un angle de  $67,6^\circ$  avec le plan médian horizontal de la maille unitaire.

C'est une structure peu probable compte-tenu des interactions répulsives entre atomes de chlore générées suivant la direction  $\vec{b}$ . Une structure plus probable doit réduire ces interactions. Deux molécules de  $AlCl_3$  présentant la configuration décrite par la figure 4.7 satisferont à ce critère.

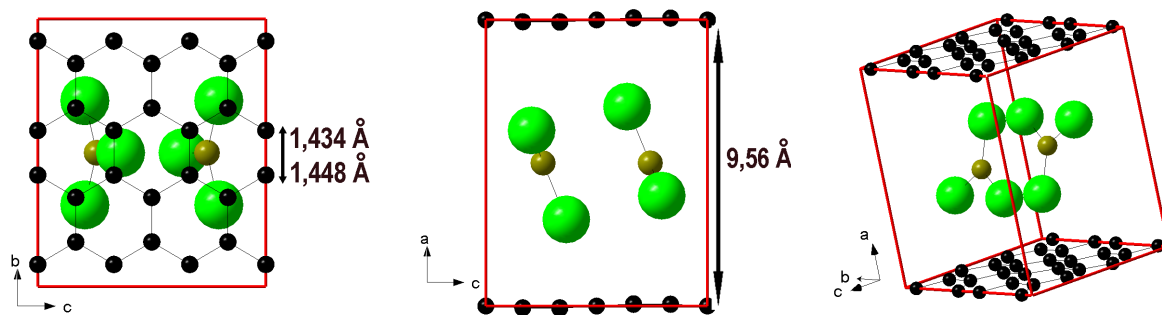


FIG. 4.6: Structure modèle de  $Al_2Cl_6C_{24}$  et résultant de l'optimisation de géométrie.

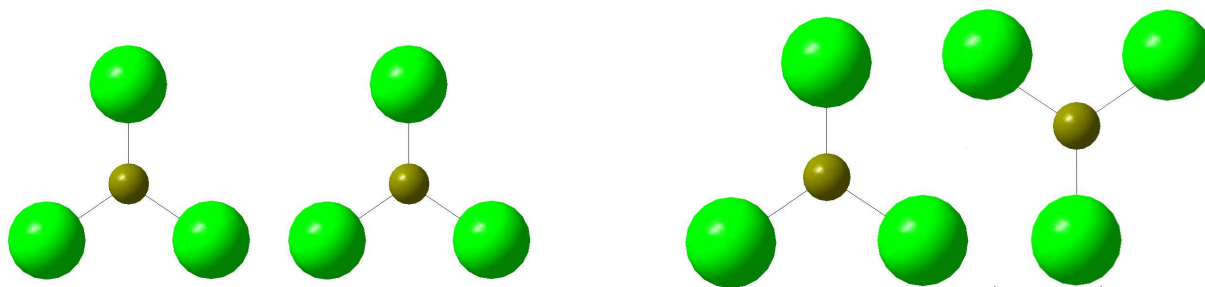


FIG. 4.7: Représentation de 2 molécules intercalées d' $AlCl_3$  dans le premier modèle (à gauche) et d'une autre configuration (à droite) dans laquelle les interactions chlore-chlore sont minimisées.

### 4.4.2 Second modèle : $Al_4Cl_{12}C_{48}$

La nouvelle maille contient 64 atomes dont 48 atomes de carbone qui forment un réseau hexagonal plan et dont les distances entre carbones sont celles du graphite. Quatre atomes d'aluminium sont placés sur le plan médian de la maille cristalline et 12 atomes de chlore entre les plans formés par les atomes de carbone et d'aluminium. La coopération avec l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes et l'emploi de ressources informatiques supplémentaires a permis de réaliser l'optimisation géométrique de ce second modèle. Le résultat est présenté sur la figure 4.8 et les paramètres de la maille dans le tableau 6.11.

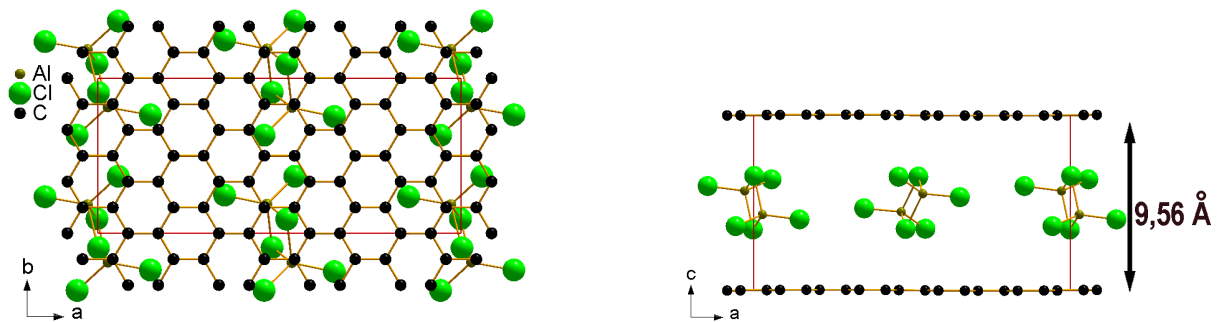


FIG. 4.8: Structure modèle du  $Al_4Cl_{12}C_{48}$  résultant de l'optimisation de géométrie.

La maille cristalline de  $Al_4Cl_{12}C_{48}$  optimisée a une énergie totale de -502,858 eV, soit pour une stœchiométrie comparable au modèle précédent, de type  $Al_2Cl_6C_{24}$ , une énergie de -251,429 eV. Comme nous l'attendions, cette valeur est plus faible que celle obtenue avec le modèle précédent. Nous adopterons donc cette dernière configuration pour étudier la structure électronique de CIG- $AlCl_3$ .

Dans cette géométrie, la maille est constituée de feuillets de graphène peu déformés. Les distances entre atomes de carbone sont de l'ordre de 1,43-1,45 Å, proches de celles du graphite pur qui sont de 1,42 Å. La distance entre les plans de carbone est de 9,56 Å, ce qui correspond aux valeurs obtenues en cristallographie (voir Sec. 4.3.2). Les molécules d' $AlCl_3$  sont au nombre de 4 et l'atome d'aluminium se trouve à l'intérieur d'un site tétraédrique dont les sommets sont formés par les atomes de chlore. Les distances Al-Cl sont égales à 2,08 Å pour deux d'entre elles et à 2,27 Å, pour les deux autres. Ces paramètres cristallographiques obtenus après optimisation de la géométrie du cristal de  $Al_4Cl_{12}C_{48}$  vont désormais être employés pour étudier la structure de bandes, la DOS et la densité électronique de charges de valence dans les paragraphes suivants.



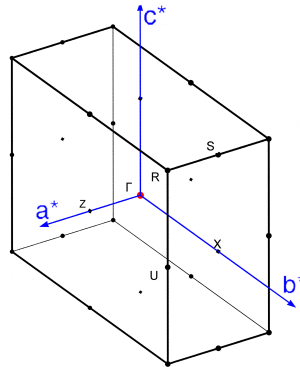
Groupe d'espace	$Pccm$	( $n^{\circ}$ 49)
Paramètres de maille	$a = 17,40 \text{ \AA}$	$b = 7,41 \text{ \AA}$ $c = 9,56 \text{ \AA}$
Positions atomiques	voir Complément 6.5	
$d_{C-C} = 1,434 - 1,449 \text{ \AA}$	$d_g = 9,56 \text{ \AA}$	

TAB. 4.4: Paramètres de la structure de  $Al_4Cl_{12}C_{48}$ .

## 4.5 Propriétés électroniques du CIG- $AlCl_3$

### 4.5.1 Structure de bandes et DOS du CIG- $AlCl_3$

La dispersion des bandes est calculée à partir de la structure optimisée de  $Al_4Cl_{12}C_{48}$ , pour des points spéciaux de la première zone de Brillouin (Fig. 4.9), suivant les directions  $\Gamma$ -X,S-R et Z-U qui permettent de décrire les relations de phase suivant les plans parallèles aux plans de graphène, et suivant les directions X-S et U-R, qui sont colinéaires à la direction d'empilement des feuillets.

FIG. 4.9: Zone de Brillouin du CIG- $AlCl_3$ .

Cent quatre-vingt dix neuf points  $\vec{k}$  sont utilisés pour calculer les valeurs propres  $E(\vec{k})$  du diagramme de dispersion de bandes (Fig. 4.10) dans une gamme d'énergie comprise entre -25 et 10 eV. Le diagramme de dispersion de bandes est constitué de 271 bandes d'énergie. Cent quinze bandes sont situées sous le niveau de Fermi. Pour représenter la DOS totale et les DOS projetées, les calculs sont effectués avec 400 points  $\vec{k}$ .

Le diagramme de dispersion de bandes (Fig. 4.10 à gauche) et les DOS (Fig. 4.10 à droite) de  $Al_4Cl_{12}C_{48}$  montrent un niveau de Fermi abaissé par rapport à sa position dans le graphite vierge alors que, compte tenu de la neutralité électrique de la structure cristalline, on s'attend à observer le niveau de Fermi au sommet de bande de valence. Cet abaissement du niveau de Fermi est très probablement dû à un artefact de calcul associé au trop faible nombre de points  $\vec{k}$  utilisé (400), limité par nos ressources informatiques.

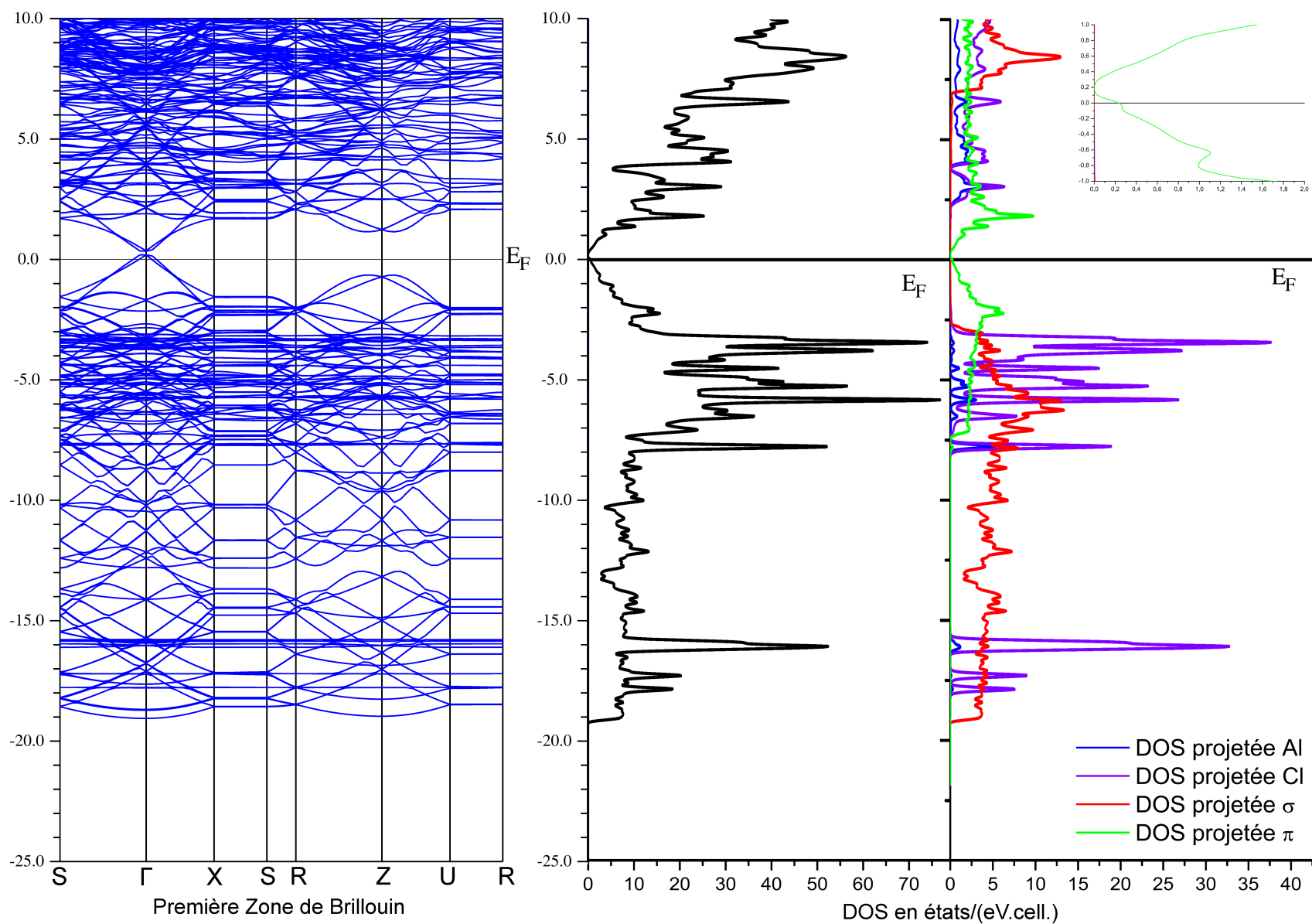


FIG. 4.10: Structure de bandes (à gauche) et DOS du CIG- $AlCl_3$  (à droite). Le diagramme contient 271 bandes, la majorité de ces bandes est associée aux états  $\sigma$  et  $\pi$  des feuillets de graphène. Le niveau de Fermi est au niveau des états  $\pi$ . Sous le niveau de Fermi, de nombreuses bandes de faible dispersion sont localisées sur 2 domaines d'énergie : autour de -16 eV et entre -7 et -3 eV. Ces états sont à ceux de l'intercalant.

Toutefois, certaines conclusions peuvent être explicitées. La molécule intercalée a introduit de nouveaux états dans la structure de bandes qui sont disponibles pour interagir avec les états électroniques provenant des couches de graphène. La projection des états électroniques en fonction du caractère atomique permet de mettre en évidence la nature des états constituant la structure de bandes. En rouge, entre -19 et -2 eV, les états  $\sigma$  des plans de graphène dispersent fortement suivant les directions de la PZB relatives aux interactions dans les plans (directions  $\Gamma$ -X, S-R et Z-U), et faiblement suivant les directions relatives aux interactions interfeuillet (X-S et U-R).

En vert, les états  $\pi$  du graphène sont répartis autour du niveau de Fermi. Le bord de la bande de valence est matérialisé par des états  $\pi$  liants. La dispersion des états  $\pi$  suivant les directions S- $\Gamma$ -X et R-Z-U, c'est-à-dire les directions associées à la dispersion dans les plans de graphène sont comparables à celle des états  $\sigma$ , par contre, à travers l'espace interfeuillet, les recouvrements entre orbitales  $\pi$  sont insignifiants. Désormais les molécules intercalées ne permettent plus les interactions entre les plans de graphène. En bleu, les états du chlore et de l'aluminium sont répartis en 2 groupes dont la dispersion des bandes est relativement faible quelle que soit la direction de la PZB.

Les états de la molécule  $Al_2Cl_6$  ne dispersent pas avec les états  $\sigma$  et peu avec les états  $\pi$  associés aux plans de graphène. En effet, il y a une interaction en bas de la bande  $\pi$  avec des états du chlore. Compte-tenu du fait que les bandes associées à la molécule intercalée dispersent peu avec les bandes  $\sigma$  et  $\pi$ , on peut conclure qu'il y a peu de recouvrement entre l'intercalant et la structure-hôte et que le composé présente un caractère essentiellement bidimensionnel.

## 4.5.2 Cartographie de la densité électronique du CIG- $AlCl_3$

La figure 4.11 rassemble 3 cartographies effectuées sur différents plans du cristal : à gauche le plan est selon les atomes de carbone, c'est-à-dire suivant le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  de la maille cristalline. Les atomes de carbone forment un motif hexagonal, et la densité électronique ne semble pas avoir subi d'évolution significative par rapport à celle observée dans le graphite vierge.

Au milieu, le plan est suivant la direction de l'axe d'empilement,  $\vec{c}$ , et centré sur les atomes de chlore, enfin à droite, le plan est de nouveau suivant  $(\vec{a}, \vec{b})$  et centré cette fois-ci suivant les atomes d'aluminium.

Les atomes de chlore représentent une importante densité dans le composé, et avec

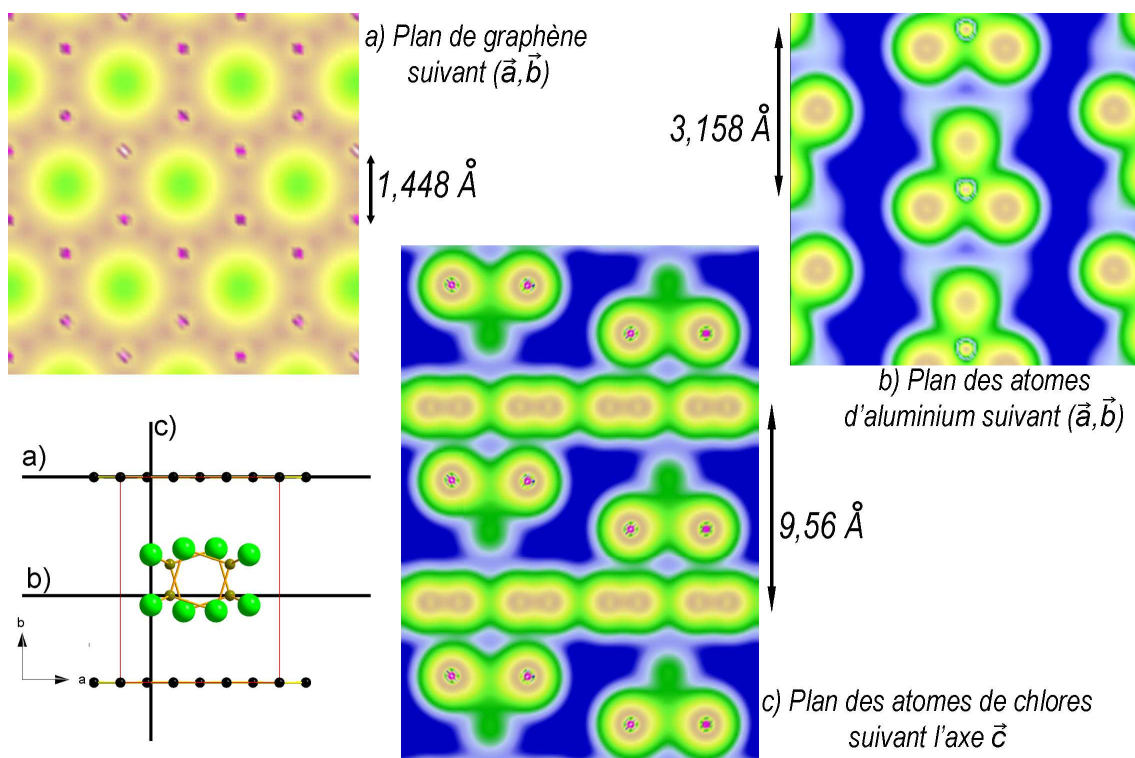


FIG. 4.11: Densités électroniques de la molécule optimisée  $Al_4Cl_{12}C_{48}$ . À gauche, la densité électronique du plan de carbone  $z = 0$ , au milieu, la densité électronique du plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  au niveau des atomes de chlore, et à droite, suivant les atomes d'aluminium, le plan  $z = 0, 42$ . Les différents plans de coupe sont représentés sur la maille cristalline.

l'atome d'aluminium, ils rassemblent un grand nombre d'électrons dans l'espace inter-feuillet. L'atome d'aluminium est piégé dans le site tétraédrique formé par les atomes de chlore. Il apparaît une densité électronique non négligeable entre les atomes de carbone et les atomes de chlore, cependant les recouvrements qui en résultent sont peu liants comme nous l'a prédit la structure de bandes. On comprend ainsi que ce composé soit constitué d'une succession de feuillets moléculaires de  $AlCl_3$  et de feuillets de graphène, relativement libres les uns par rapport aux autres et dont les observations en microscopie à champ proche mettent en évidence la structure en îlots de l'intercalant.

### 4.5.3 Discussion sur les propriétés électroniques des CIGs- $MCl_x$

Les propriétés de conduction électrique parallèle aux plans de graphène sont améliorées par l'intercalation de  $MCl_x$  comme le montre le tableau 4.5 qui relève les valeurs de la conductivité  $\sigma_a$ , suivant les plans de graphène et  $\sigma_c$ , suivant l'axe d'empilement pour le graphite et les 3 CIGs- $MCl_x$  de cette étude. On note que la conduction dans les plans des CIGs- $MCl_x$ ,  $\sigma_a$ , a augmenté d'un facteur 10 par rapport à celle mesurée dans le graphite

vierge.  $\sigma_a$  dans le cas des CIGs- $MCl_x$  est du même ordre de grandeur que la conductivité  $\sigma_a$  dans les CIGs obtenus avec des métaux alcalins comme nous le verrons au chapitre suivant. La conduction suivant  $c$  ( $\sigma_c$ ), quant à elle est du même ordre de grandeur que celle du graphite vierge. Les états électroniques fournis par l'intercalant ne favorisent donc pas l'évolution de la conductivité électrique perpendiculaire aux feuillets du CIG. En effet, l'absence de recouvrement entre l'intercalant et la structure-hôte dans les directions perpendiculaires aux feuillets de graphène est en accord avec cette conductivité électrique  $\sigma_c$  du même ordre de grandeur que dans le graphite pour CIGs- $FeCl_3$  et CIGs- $AlCl_3$ .

Rappelons que l'intercalant est mal organisé entre les feuillets de graphène comme le mettent en évidence les images réalisées sur des surfaces fraîchement clivées de CIG- $MCl_x$  avec des microscopes à force atomique ou à effet tunnel, et qui sont d'ailleurs interprétées en tenant compte de l'interaction faible entre l'intercalant et la structure-hôte de graphite [86] [101] [102]. C'est une situation intéressante d'un point de vue tribologique.

Composé	$\sigma_a$ (en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ )	$\sigma_c$ (en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ )
HOPG	$2,5.10^4$	8,3
CIG- $FeCl_3$	$1,1.10^5$	10
CIG- $AlCl_3$	$1,6.10^5$	6,1

TAB. 4.5: Conductivité électrique de HOPG et des CIGs- $MCl_x$  d'après [58].

D'après les travaux de Conard [103] sur les transferts de charge de ces composés mesurés par RMN<sup>3</sup>, les quantités de charge transférées sont faibles dans le cas des composés accepteurs. De même, en étudiant l'allongement de la liaison C-C [104], Pietronero *et al.* montrent que peu de charges migrent de la structure-hôte vers l'acide de Lewis.

<sup>3</sup>Résonance Magnétique Nucléaire

## 4.6 Propriétés tribologiques des CIGs- $MCl_x$

Sachant qu'il sont hygroscopiques, les graphites intercalés avec des chlorures de métaux ont été testés sous atmosphère d'argon. Les films formés par beurrage sont plus onctueux que ceux obtenus avec le graphite pur ou les GICs-Alcalin, ils adhèrent bien à la surface de la pastille d'acier.

Nous présentons les différents résultats obtenus à la suite de tests tribologiques réalisés sous atmosphère d'argon.

### 4.6.1 Essais tribologiques des CIGs- $FeCl_3$

Dans le cas de CIG- $FeCl_3$ , l'essai est en 2 étapes :

- avec en premier lieu, un coefficient de frottement de 0,09,
- puis une diminution lente du coefficient de frottement jusqu'à 0,07.

Ce composé présente un coefficient de frottement qui varie peu au cours du temps ce qui laisse supposer que le film formé a une grande stabilité dans le contact dès les premiers cycles du test.

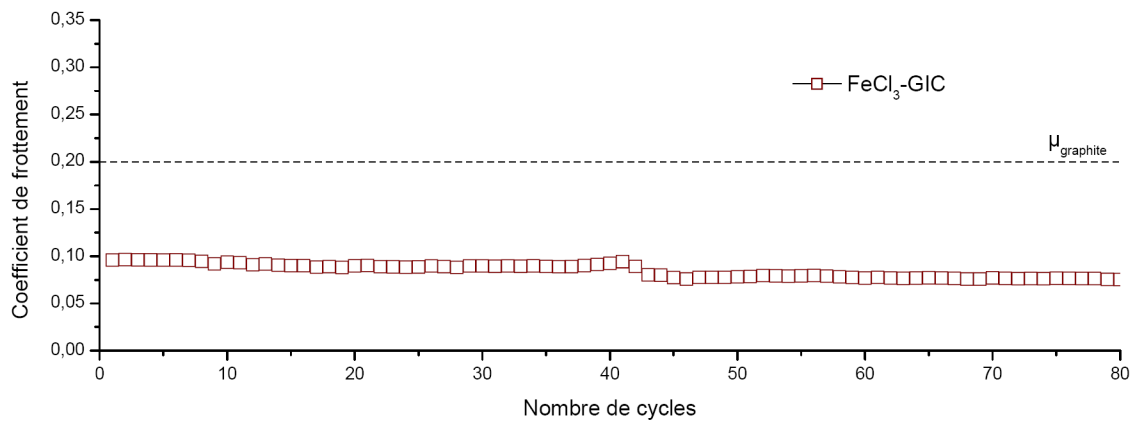


FIG. 4.12: Essais tribologiques sous argon sec du CIG- $FeCl_3$ .

### 4.6.2 Essais tribologiques des CIGs- $AlCl_3$

Concernant le CIG- $AlCl_3$ , on observe 3 étapes :

- le début de l'essai est caractérisé par un coefficient faible, d'environ 0,07,
- puis durant les 10 cycles suivants, le coefficient augmente, et se stabilise pour être compris entre 0,09 et 0,11,
- enfin, durant 30 cycles le coefficient de frottement remonte à des valeurs comparables à celle mesurées pour le graphite dans les mêmes conditions atmosphériques.

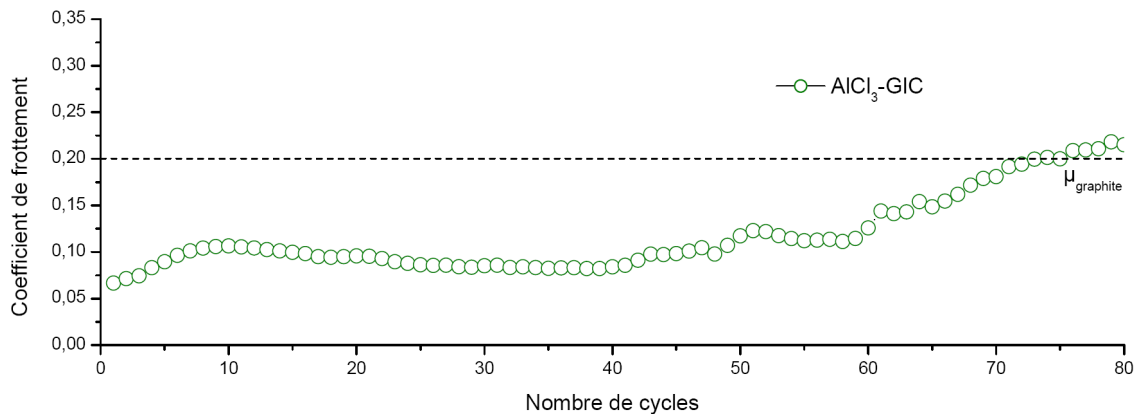


FIG. 4.13: Essais tribologiques sous argon sec du CIG- $AlCl_3$

### 4.6.3 Essais tribologiques des CIGs- $SbCl_5$

Les tests tribologiques réalisés avec le CIG- $SbCl_5$ , présentent aussi plusieurs parties :

- au début de l'essai, le coefficient de frottement est faible,  $\mu \approx 0,05$ . C'est le plus bas coefficient de toute la série.
- cette valeur augmente rapidement en oscillant entre 0,10 et 0,15,
- Après 50 cycles de frottement,  $\mu$  se stabilise autour de 0,15.

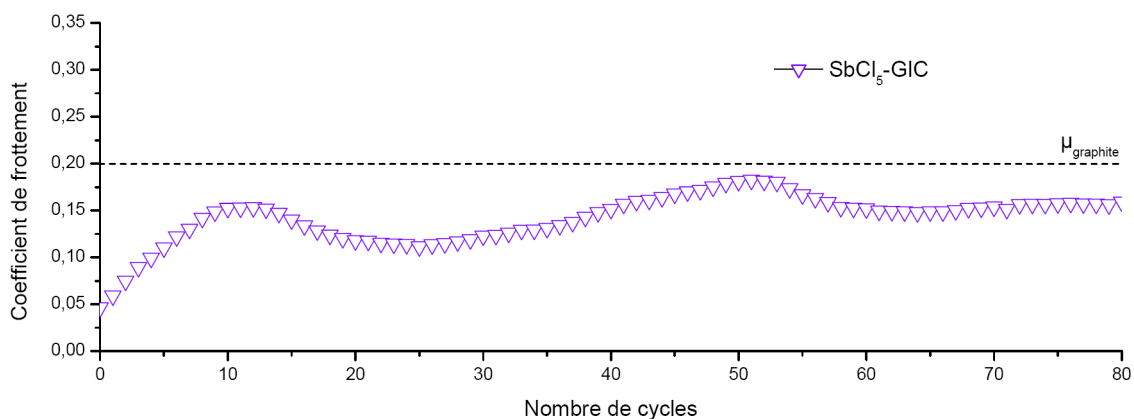


FIG. 4.14: Essais tribologiques sous argon sec du CIG- $SbCl_5$ .

#### 4.6.4 Contribution de la spectroscopie Raman : cas de CIGs-SbCl<sub>5</sub>

Ayant été dans l'impossibilité d'étudier en spectroscopie Raman les CIGs-FeCl<sub>3</sub> et CIGs-AlCl<sub>3</sub>, nous avons dû, pour compléter notre raisonnement, nous focaliser sur le composé CIG-SbCl<sub>5</sub> en acquérant des spectres entre 1000 et 1800  $cm^{-1}$  (Fig. 4.16). Le spectre du CIG de stade 1 pur présente un pic caractéristique situé à 1629  $cm^{-1}$ . Les 2 pics localisés à 1469  $cm^{-1}$  et 1530  $cm^{-1}$  sont ceux d'une lampe de mercure, utilisée pour la calibration du spectromètre. Le film déposé sur le substrat en acier présente un double

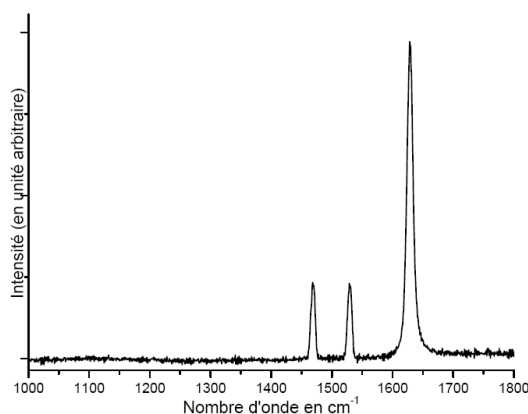


FIG. 4.15: Spectre Raman du CIG-SbCl<sub>5</sub> brut.

pic aux environs de 1600  $cm^{-1}$ , d'après la littérature [58], ce type de spectre correspond à un composé de stade supérieur à 1, accompagné de structures graphitiques. Les spectres réalisés sur les composés frottés durant une centaine de cycles révèlent l'apparition de 2 bandes localisées à 1350 et 1580  $cm^{-1}$ , caractéristiques de la structure graphitique mal organisée. Ces analyses indiquent donc que lors du frottement un processus de désintercalation s'opère dès le dépôt du film sur le substrat et se poursuit avec le frottement.

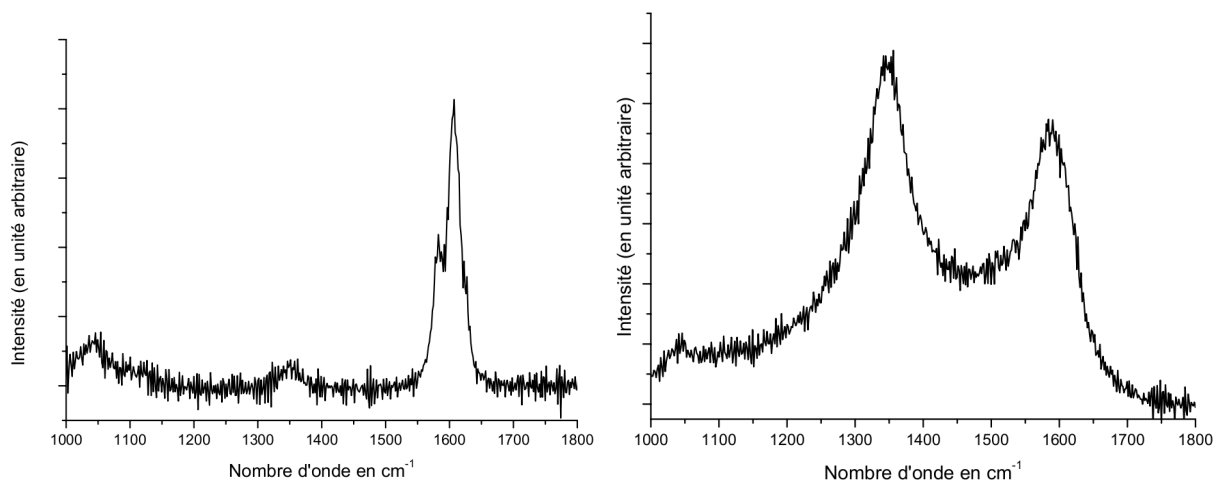


FIG. 4.16: Spectre Raman du CIG-SbCl<sub>5</sub> en dépôt (à gauche) et après frottement (à droite).



### 4.6.5 Discussion sur les essais tribologiques des CIGs- $MCl_x$

Dans le cas d'un composé intercalé avec des acides de Lewis, les essais réalisés sous argon montrent un comportement différent de celui du graphite. Alors que nous avons estimé la valeur du coefficient de frottement du graphite voisine de 0,20, nous observons pour les 3 composés, CIG- $FeCl_3$ , CIG- $AlCl_3$  et CIG- $SbCl_5$  (Fig. 4.14), des valeurs typiquement inférieures. Les moyennes des résultats obtenus sur plusieurs traces après quelques cycles de frottement sont résumées dans le tableau 4.6.

GICs- $MCl_x$	Argon
CIG- $FeCl_3$	0,09 ± 0,01
CIG- $AlCl_3$	0,08 ± 0,01
CIG- $SbCl_5$	0,06 ± 0,01

TAB. 4.6: Coefficients de frottement des GICs- $MCl_x$  au début des tests.

Dans le cas du CIG- $FeCl_3$ , les performances sous atmosphère d'argon révèlent que les films supportent mieux les contraintes de cisaillement au cours du temps et avec des performances supérieures à celles du graphite. La stabilité du coefficient de frottement à une valeur très inférieure à celle du graphite laisse penser qu'il y a peu ou pas de désintercalation. Par contre, avec du CIG- $AlCl_3$ , on observe une augmentation du coefficient de frottement jusqu'à une valeur comparable à celle du graphite, une dégradation du composé au cours du temps est donc possible.

Ceci est aussi le cas pour le CIG- $SbCl_5$  pour lequel les résultats de la spectrométrie Raman montrent une réapparition de la structure graphitique au cours du frottement et une augmentation du désordre dans le matériau. Les mesures étant inférieures à celle du graphite durant de nombreux cycles, l'intercalant y joue encore un rôle et la désintercalation serait donc, dans ce cas, partielle.

Ces performances en début de test sont attribuées à la structure bidimensionnelle du composé et la présence de plans de cisaillement privilégiés. Les films construits à partir des GICs- $MCl_x$  présentent des propriétés adhésives remarquables sur les substrats. Alors que les tribofilms de graphite nécessitent l'emploi d'un hydrocarbure léger pour être construits, ceux de GICs- $MCl_x$  se maintiennent dans le contact et sont efficaces en environnement anhydre. L'intercalant a donc modifié les énergies de surfaces des cristallites de GICs- $MCl_x$ , il a permis une amélioration notable de l'adhésion du film sur le substrat en acier.

## 4.7 Conclusion

Les composés d'intercalation du graphite contenant des acides de Lewis ont des structures cristallines généralement mal organisées. Cet état de fait nous a conduit à modéliser une structure stériquement raisonnable et à énergie minimale dans le but d'en étudier la structure électronique. Les résultats ainsi obtenus avec un cristal de stœchiométrie  $Al_2Cl_{12}C_{48}$  nous ont permis d'évaluer la nature des interactions entre l'intercalant et la structure-hôte. Des interactions faibles entre la structure-hôte et les acides de Lewis sont mises en évidence et laissent envisager une grande anisotropie des propriétés physiques du matériau, confirmée par les mesures de conductivité électrique.

Les tests tribologiques ont révélé des propriétés réductrices de frottement sous atmosphère d'argon supérieures à celles du graphite. Ces bonnes performances en cours de frottement sont ainsi attribuées au caractère bidimensionnel de ces CIGs qui présentent dans leurs structures cristallines des plans de cisaillement privilégiés localisés entre les plans de graphène et les plans de l'intercalant. En effet, l'intercalant écarte les plans de graphène réduisant ainsi les interactions de van der Waals sans introduire de liaisons forte entre l'intercalant et la structure-hôte. Les feuillets peuvent donc glisser plus facilement. Les films sont formés aisément et sont maintenus durablement dans le contact au cours des essais. Cette bonne adhésion vis-à-vis des substrats en acier est associée aux chlorures intercalés. Les coefficients de frottement mesurés sont généralement inférieurs à celui du graphite dans les mêmes conditions.

La spectroscopie Raman met en évidence un processus de désintercalation qui est à l'origine de la dégradation des propriétés tribologiques dès l'application du film sur le substrat et au cours de l'expérience, excepté dans le cas du CIG- $FeCl_3$ .



# 5 Cas des CIGs avec des métaux alcalins

**L**ES métaux alcalins, les alcalino-terreux et les lanthanides sont de bons candidats pour l'intercalation d'espèces chimiques nucléophiles dans le graphite. Parmi les CIGs, ceux contenant des métaux alcalins ont été amplement étudiés, en particulier pour leur conductivité électrique et leur potentiel en tant que matériaux d'électrodes pour batteries [105][106].

Les alcalins sont des composés monovalents et nucléophiles (Sec. 5.1). Intercalés dans le graphite, ils ont pu être observés jusqu'au stade 1 à l'exception des éléments sodium et francium. Leur structure cristalline est généralement bien déterminée (Sec. 5.3). Les propriétés électroniques de ces composés ont donc pu être calculées à partir de méthodes issues de la DFT (Sec. 5.4). Les résultats des expériences tribologiques sont énoncés dans la section 5.5, complétés par une analyse des matériaux par spectrométrie Raman.

## 5.1 Les métaux alcalins

Les métaux alcalins sont situés sur la première colonne du tableau périodique des éléments, ils ont en commun une couche électronique externe contenant un électron, ce qui les rend très réactifs chimiquement (Tab 5.1). Ce sont, en général, des matériaux de couleur blanche argentée et mous. Le césium est liquide à température ambiante. Le francium est l'élément le plus rare sur notre planète après l'astate, il est issu de la désintégration de l'actinium et a une durée de vie de 23 minutes, ce qui exclu *de facto* toute tentative d'intercalation dans le graphite. Le lithium, le potassium, le rubidium et le césium peuvent être intercalés dans le graphite jusqu'au stade 1, tandis que cela n'a pas encore été possible avec le sodium [107].

Élément	Z	Configuration électronique	Rayon atomique en Å	Rayon ionique en Å	Electronégativité de Pauling
Li	3	[He]2s <sup>1</sup>	1,23	0,68	1,0
Na	11	[Ne]3s <sup>1</sup>	1,57	0,97	0,9
K	19	[Ar]4s <sup>1</sup>	2,03	1,33	0,8
Rb	37	[Kr]5s <sup>1</sup>	2,16	1,47	0,8
Cs	55	[Xe]6s <sup>1</sup>	2,35	1,67	0,7
Fr	87	[Rn]7s <sup>1</sup>	2,70	-	0,7

TAB. 5.1: Configurations électroniques, rayons atomiques, ioniques et électronégativités de Pauling des métaux alcalins.

## 5.2 Synthèse des CIGs avec des alcalins

Les synthèses des différents composés d'intercalation du graphite avec des éléments de la famille des alcalins (CIGs-A) ont été réalisées avec le concours du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université Henri Poincaré de Nancy. La majorité des CIGs-A ( $KC_8$ ,  $RbC_8$  et  $CsC_8$ ) sont synthétisés par voie chimique, ce procédé repose sur l'action directe sur le graphite d'un réactif dans un réacteur de type "tube à 2 boules" [108]. Le graphite utilisé alors provient des gisements de Madagascar. Il se présente sous forme de paillettes ou est préalablement broyé.  $LiC_6$  est fabriqué par voie électrochimique à partir de HOPG. On utilise alors une cellule électrochimique constituée d'une électrode de référence (Li) et une électrode de travail (HOPG) plongée dans un électrolyte liquide ( $LiClO_4$ -EC). L'application d'un courant provoque la formation d'ions  $Li^+$  qui migrent pour venir intercaler le graphite.

## 5.3 Structures cristallines des CIGs avec des alcalins

L'intercalation des alcalins dans le graphite conduit à des composés de stade 1 avec des stœchiométries différentes : avec le lithium, un composé de stœchiométrie  $MC_6$  est obtenu, alors qu'avec le potassium, le rubidium et le césium la composition est donnée par la formule  $MC_8$  (M représente l'atome alcalin). Dans tous les cas, les feuillets de graphène sont empilés selon une séquence AAA, les atomes intercalés peuvent occuper plusieurs positions dans l'espace interfeuille. Deux modifications géométriques apparaissent dans les structures cristallines : l'augmentation de la distance entre deux couches adjacentes

de graphène due à la présence de l'intercalant et la distance entre les atomes de carbone dans les plans de graphène,  $d_{C-C}$ , qui a également augmenté. Les paragraphes suivants détaillent les structures cristallines de ces 4 CIGs-A.

### 5.3.1 Structure cristalline de $LiC_6$

En 1955, A. Hérold [108] signale l'intercalation du lithium dans le graphite. Juza et Welhe [109] décrivent 10 ans plus tard trois CIGs du lithium :  $LiC_6$ ,  $LiC_{12}$ , et  $LiC_{18}$ . Nous nous intéresserons au premier des trois. La structure cristalline du composé  $LiC_6$  est décrite dans le groupe d'espace  $P6/mmm$  [110]. Elle s'inscrit dans une maille de type  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  hexagonale (Fig. 5.1). Les paramètres de la structure cristalline de  $LiC_6$  sont rassemblés dans le tableau 5.2. L'atome de lithium se trouve au centre des hexagones formés par les atomes de carbone. Il existe 3 sites disponibles, notés  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma^1$ , dans lesquels les atomes de lithium peuvent se placer à température ambiante, les clichés de diffraction de rayons X montrent que seul le site  $\alpha$  est occupé. La séquence d'empilement est donc  $A\alpha A\alpha$ .

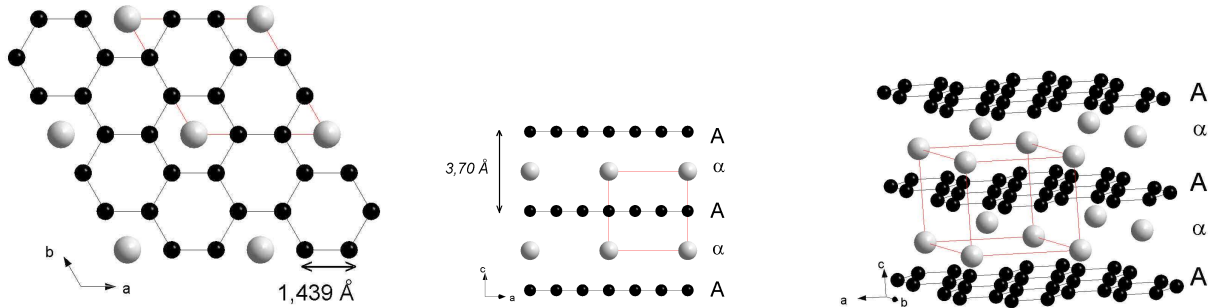


FIG. 5.1: Structure cristalline  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  de  $LiC_6$ , les plans de graphène ont un empilement AAA et le lithium occupe un seul type de site sur les 3 disponibles.

Groupe d'espace	$P6/mmm$	( $n^\circ$ 191)
Paramètres de maille	$a = b = 4,3267 \text{ \AA}$	$c = 3,7658 \text{ \AA}$
Positions atomiques	Li (1a)	0, 0, 0
	C (6k)	$2/3, 2/3, 1/2$
$d_{C-C} = 1,439 \text{ \AA}$	$d_g = 3,7056 \text{ \AA}$	

TAB. 5.2: Paramètres géométriques de la structure cristalline de  $LiC_6$  [110].

<sup>1</sup>Les lettres grecques symbolisent les feuillettes d'alcalin

### 5.3.2 Structure cristalline de $KC_8$ et de $RbC_8$

Les composés d'intercalation du graphite avec du potassium et du rubidium cristallisent avec la même structure. La maille élémentaire contient 72 atomes pour la décrire [111] [112] [113]. La symétrie de cette maille est orthorhombique ( $Fddd$ ). Comme dans le cas du lithium intercalé dans le graphite, l'alcalin est situé au centre de l'hexagone formé par les atomes de carbone. Dans cette maille  $(2 \times 2)R0^\circ$  de type octale, 4 sites sont admis pour accueillir le métal alcalin. Ils sont notés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , et  $\delta$ . D'après l'analyse des diffractogrammes de rayons X, il faut 4 plans de métal alcalin pour retrouver la périodicité suivant l'axe d'empilement  $c$ . La séquence d'empilement est donc  $A\alpha A\beta A\gamma A\delta$ . Les détails de la structure cristalline sont présentés dans le tableau 5.3. Le nombre de plans nécessaires pour décrire la maille explique le nombre important d'atomes présents dans la maille.

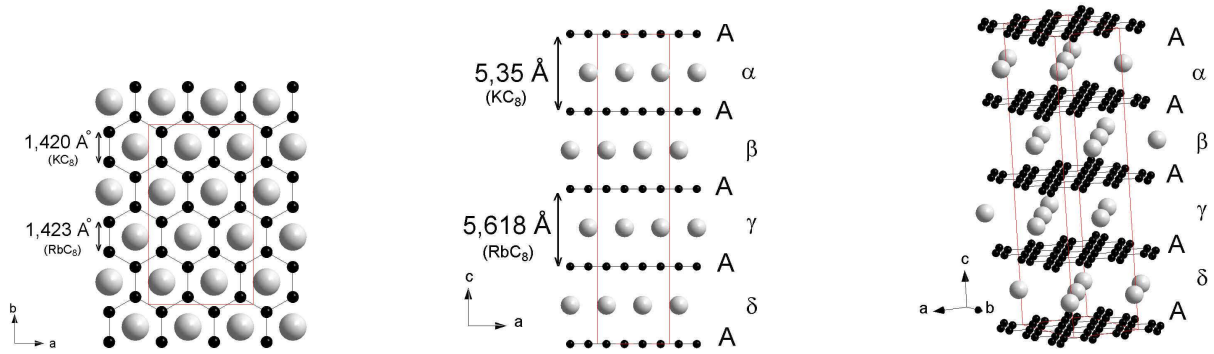


FIG. 5.2: Structure cristalline de  $KC_8$  et de  $RbC_8$ . Les sites  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , et  $\delta$  sont tous occupés par l'intercalant.

Groupe d'espace	$Fddd$	( $n^\circ$ 70)
Paramètres de maille	de $KC_8$ $a = 8,520 \text{ \AA}$	$b = 4,9650 \text{ \AA}$ $c = 21,40 \text{ \AA}$
	de $RbC_8$ $a = 8,5360 \text{ \AA}$	$b = 4,9280 \text{ \AA}$ $c = 22,4720 \text{ \AA}$
Positions atomiques	K ou Rb (8a)	0 0 0
	C1 (32h)	1/12, 1/4, 1/8
	C2 (32h)	1/12, 1/4, 5/8
$d_{C-C} = 1,420 \text{ \AA}$	$d_g = 5,350 \text{ \AA}$	dans $KC_8$
$d_{C-C} = 1,423 \text{ \AA}$	$d_g = 5,618 \text{ \AA}$	dans $RbC_8$

TAB. 5.3: Paramètres géométriques de la structure cristalline de  $KC_8$  [111] et  $RbC_8$  [112].

### 5.3.3 Structure cristalline de $CsC_8$

Le composé d'intercalation du graphite synthétisé avec du césium est représenté dans une maille  $(2 \times 2)R0^\circ$  hexagonale, comparable à celles de  $KC_8$  et de  $RbC_8$ . Guérard *et al.* [114] ont mis en évidence que le césium occupait 3 des 4 sites possibles (Fig. 5.3), et en ont déduit la séquence d'empilement  $A\alpha A\beta A\gamma$  à partir de travaux menés sur des clichés de diffraction, ainsi que le groupe d'espace de ce cristal :  $P6_222$  (ou  $P6_422$ ). La maille élémentaire est plus petite que celle des composés  $KC_8$  et  $RbC_8$ , elle contient 27 atomes. Le groupe d'espace et les paramètres de la maille de  $CsC_8$  sont regroupés dans le tableau 5.4.

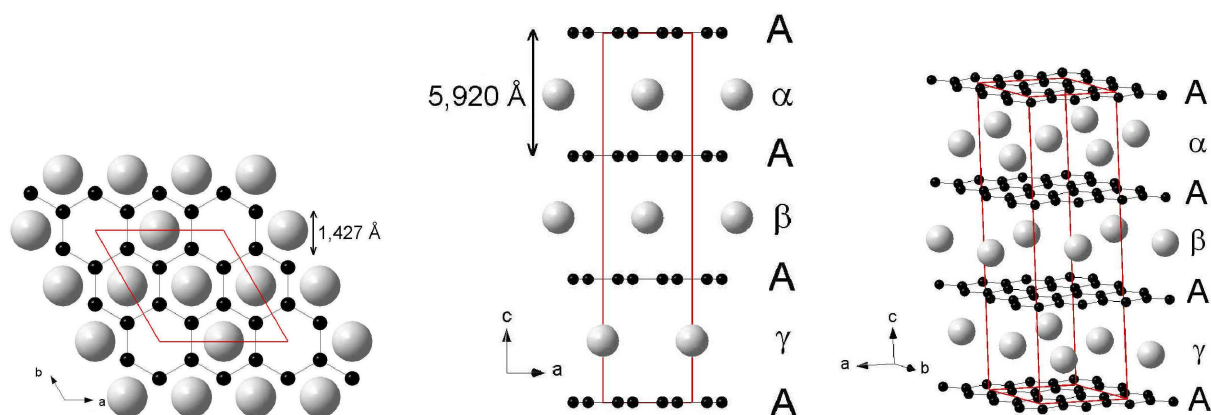


FIG. 5.3: Structure cristalline de  $CsC_8$ , la maille est de type  $(2 \times 2)R0^\circ$  comme dans le cas de  $KC_8$  et  $RbC_8$ , cependant les atomes intercalés occupent 3 des 4 possibles notés  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ .

Groupe d'espace	$P6_222$	( $n^\circ$ 180)
Paramètres de maille	$a = 4,9450 \text{ \AA}$	$c = 17,7600 \text{ \AA}$
Positions atomiques	Cs (3d)	$1/2, 1/2, 5/6$
	C1 (6i)	$1/3, 2/3, 1/3$
	C2 (6i)	$2/3, 5/6, 2/3$
	C3 (12k)	$1/6, 1/3, 1/3$
$d_{C-C} = 1,427 \text{ \AA}$	$d_g = 5,920 \text{ \AA}$	

TAB. 5.4: Paramètres géométriques de la structure cristalline de  $CsC_8$  [114].



## 5.4 Propriétés électroniques des CIGs-alkalins

À partir des structures cristallines des CIGs présentées précédemment, nous avons effectué les calculs de leurs structures électroniques. Les paragraphes suivants présentent les premières zones de Brillouin, les diagrammes de dispersion de bandes, les densités d'états et les cartographies de densité électronique de  $LiC_6$ ,  $KC_8$ ,  $RbC_8$ ,  $CsC_8$ .

### 5.4.1 Structure électronique de $LiC_6$

#### Structure de bandes et DOS de $LiC_6$

La première zone de Brillouin de  $LiC_6$  (Fig. 5.4) est hexagonale tout comme celle du graphite (Fig. 3.5). Ainsi les valeurs de l'énergie  $E(\vec{k})$  sont calculées pour les points  $\vec{k}$  de symétrie élevée et suivant les directions K- $\Gamma$ -M-K ( $k_z = 0$ ), H-A-L-A ( $k_z = \frac{\pi}{c}$ ) et les 3 directions perpendiculaires aux plans  $k_z = 0$  : K-H,  $\Gamma$ -A, et M-L semblables à celles utilisées pour le graphite.

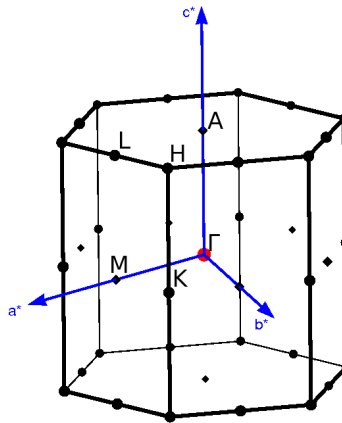


FIG. 5.4: Première zone de Brillouin de  $LiC_6$ . Les directions choisies pour le calcul passent par les points spéciaux K,  $\Gamma$ , M, H, A, L, les mêmes que ceux choisis pour le graphite (Sec.3.4.1).

La figure 5.5 présente les diagrammes de dispersion de bandes de  $LiC_6$  en fonction de l'énergie, accompagnés de la DOS totale et des DOS projetées de  $LiC_6$ . Dans les diagrammes de dispersion de bandes, les valeurs de l'énergie sont calculées sur 210 points  $\vec{k}$ , pour les DOS, 4000 points sont utilisés. Le niveau de Fermi,  $E_F$ , a été choisi comme origine des énergies, l'intervalle d'énergie est compris entre -25 et 10 eV. Cette échelle sera conservée pour les autres diagrammes de dispersion de bandes.

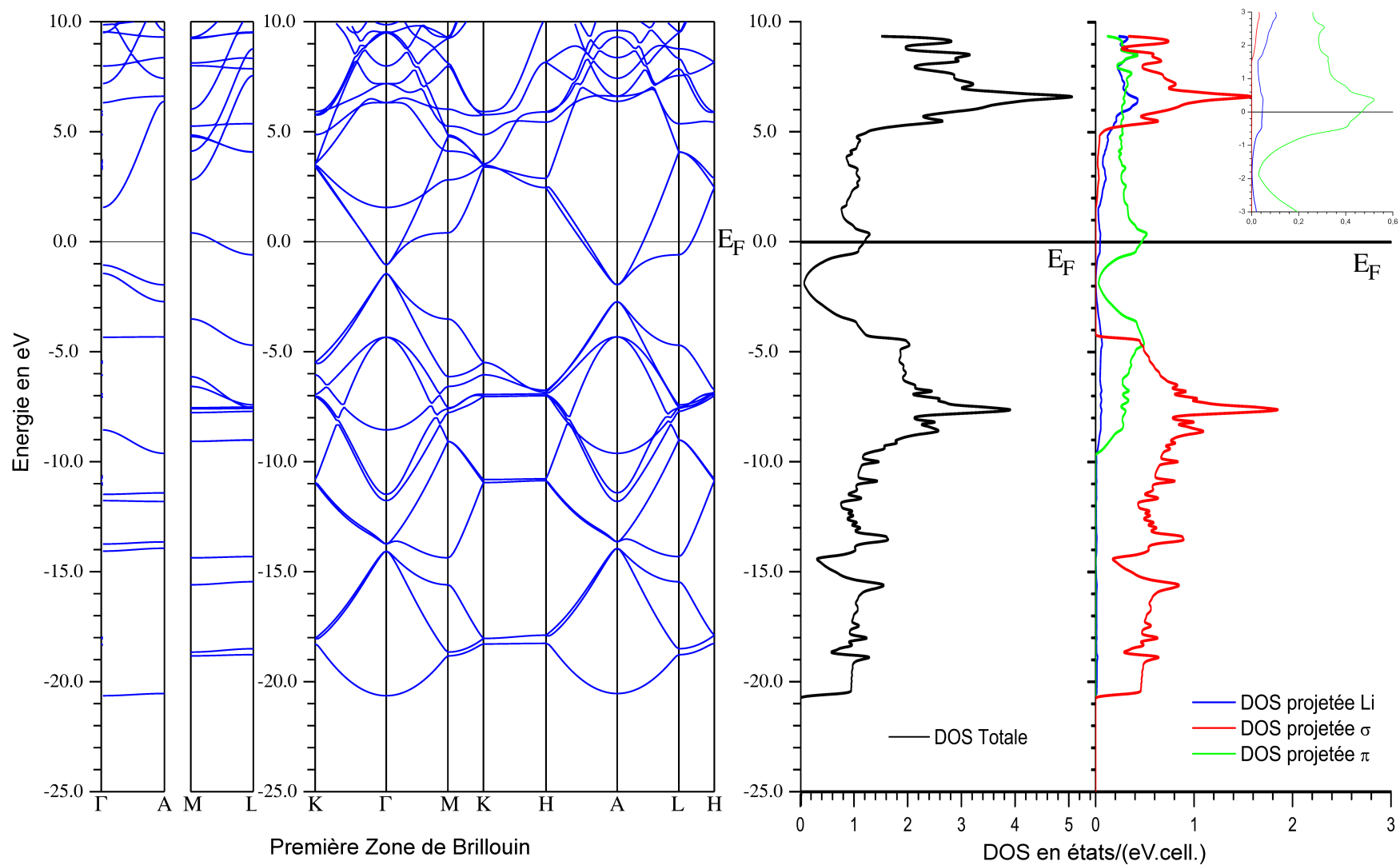


FIG. 5.5: Structure de bandes, DOS de  $LiC_6$  et DOS projetées sur les états du lithium, les états  $\sigma$  et  $\pi$ . Plusieurs bandes coupent le niveau de Fermi suivant toutes les directions de la PZB. Des états du lithium dispersent aux mêmes énergies que les états  $\pi$  et  $\pi^*$ . Des recouvrements entre ces états sont possibles.

Quinze bandes apparaissent sur le diagramme dont 3 sont traversées par le niveau de Fermi. Les plus hauts états occupés ne sont plus les mêmes que dans le cas du graphite à cause du transfert de charges électroniques provenant de l'alcalin. Les deux groupes d'états, qui constituent chacun la bande de valence et la bande de conduction dans le graphite, sont bien identifiés dans la DOS de  $LiC_6$ . Le niveau de Fermi n'est plus positionné dans le creux séparant ces 2 groupes, mais dans les premiers états vacants du graphite, ce qui confère à  $LiC_6$  un caractère métallique. Les états traversés par le niveau de Fermi sont plus nombreux. Les DOS projetées en fonction de la symétrie des états électroniques montrent que les états affectés par le transfert de charge provenant de l'intercalant sont des états de symétrie  $\pi^*$ . On note une participation des états du lithium sous le niveau de Fermi.

Les diagrammes de bandes épaisses montrent la répartition des bandes en fonction de leurs symétries. Les bandes  $\sigma$  liantes (Fig. 5.6) sont localisées entre -21 et -4 eV. Ces bandes dispersent fortement suivant les directions parallèles aux plans de graphène (K- $\Gamma$ -M-K, et H-A-L-A), et peu suivant les directions perpendiculaires aux plans de graphène (K-H,  $\Gamma$ -A, et M-L). Ceci révèle la forte interaction de ces orbitales entre elles suivant les plans de graphène et leur faible interaction à travers ces plans.

Les orbitales cristallines  $\pi$  liantes (Fig. 5.7) sont toutes sous le niveau de Fermi, alors que les  $\pi^*$  sont en partie traversées par le niveau de Fermi et restent majoritairement dans la bande de conduction. Ces bandes dispersent dans toutes les directions de la PZB. Elles participent à la fois à des interactions entre elles, suivant les plans de graphène et à travers les gaps. Il y a donc encore des recouvrements électroniques entre les plans de graphène après l'intercalation du lithium. La figure 5.8 représente les états Li-s, la figure 5.9, les états Li-p, ces états dispersent à la fois dans la bande de valence et dans la bande de conduction<sup>2</sup>. Cette présence significative d'états associés à l'intercalant a été mentionnée auparavant par Eberhardt *et al.* [44] et Holzwarth *et al.* [115]. Les bandes associées aux orbitales  $\pi$  présentent, selon certaines directions de la PZB, une contribution des états du lithium (Li-2S et Li-2p), en accord avec le caractère covalent des interactions entre l'intercalant et la structure-hôte par Holzwarth *et al.* [115].

Les mesures de RMN du solide réalisées par Conard [116][103] quantifient expérimentalement la charge transférée, qui est de l'ordre de 0,74 électron par atome de lithium. De plus, ces états du lithium dispersent aux mêmes énergies que les états  $\pi$  et  $\pi^*$ . Il y a donc

---

<sup>2</sup>nous adoptons cette notation (Li-s ou Li-2s) pour identifier un état électronique par le nom de l'élément concerné suivi du numéro et du nom de l'orbitale atomique associée.

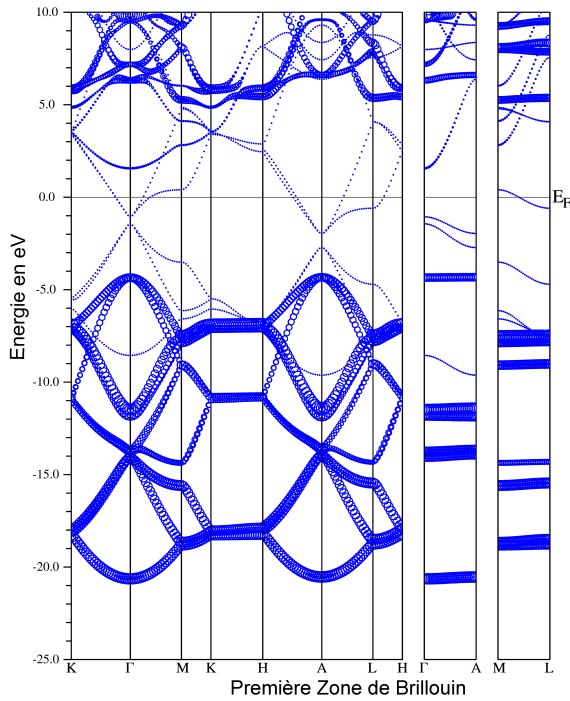


FIG. 5.6: Diagrammes de bandes épaisses de  $LiC_6$  projetés sur les états  $\sigma$ .

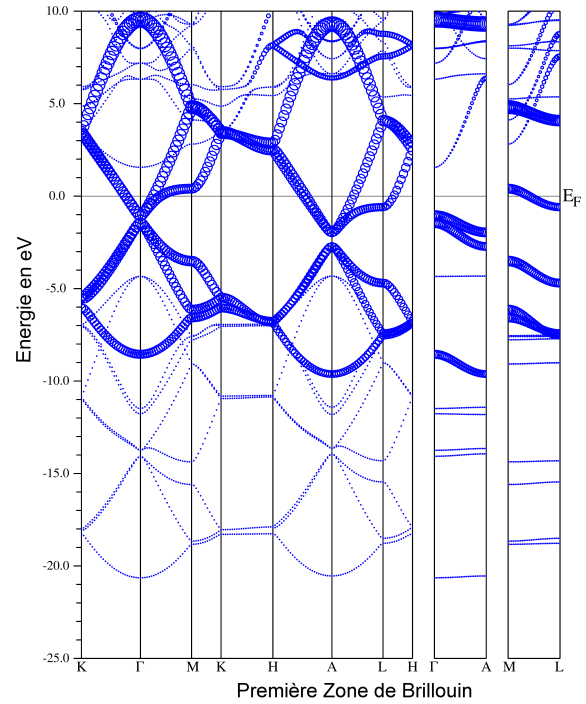


FIG. 5.7: Diagrammes de bandes épaisses de  $LiC_6$  projetés sur les états  $\pi$ .

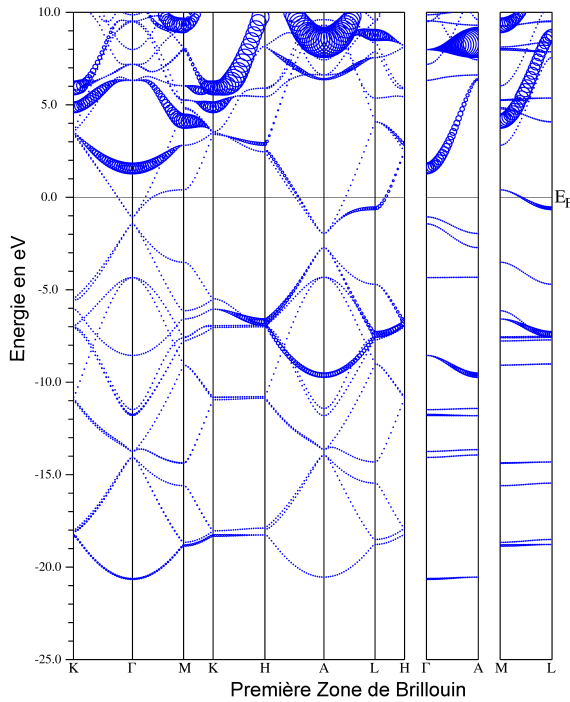


FIG. 5.8: Diagrammes de bandes épaisses de  $LiC_6$  projetés sur les états Li-s.

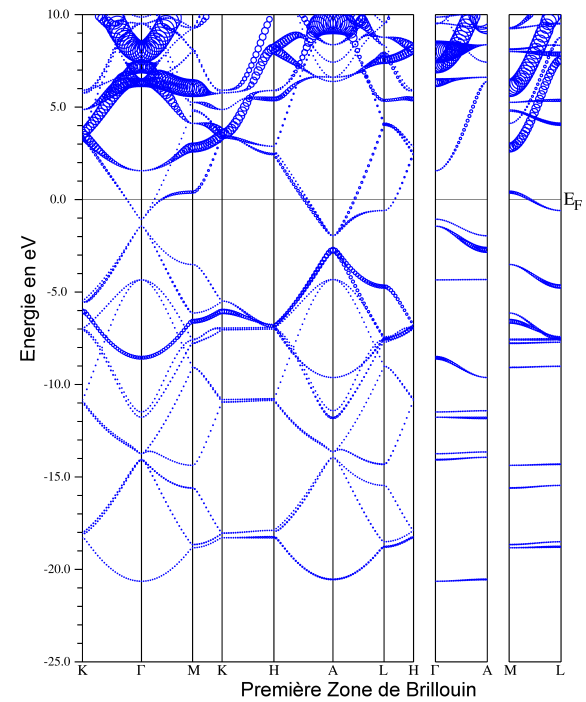


FIG. 5.9: Diagrammes de bandes épaisses de  $LiC_6$  projetés sur les états Li-p.

recouvrement entre les états électroniques du lithium et ceux des plans de graphène suivant toutes les directions de la PZB et en particulier dans les directions perpendiculaires aux plans de graphène, où la dispersion de ces bandes est du même ordre de grandeur que dans le graphite (orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$ ).

Carte de densité de  $LiC_6$ 

Une cartographie de la densité électronique est représentée suivant les plans de graphène, de l'intercalant, ainsi que suivant l'axe d'empilement des feuillets de graphène. Cette variation est échelonnée par un jeu de couleurs semblable à celui employé pour les cartes géographiques et s'exprime en fonction de la charge élémentaire par unité de volume, soit en  $e/\text{Å}^3$ . Pour permettre des comparaisons, l'échelle de couleur traduisant la densité est la même pour tous les composés.

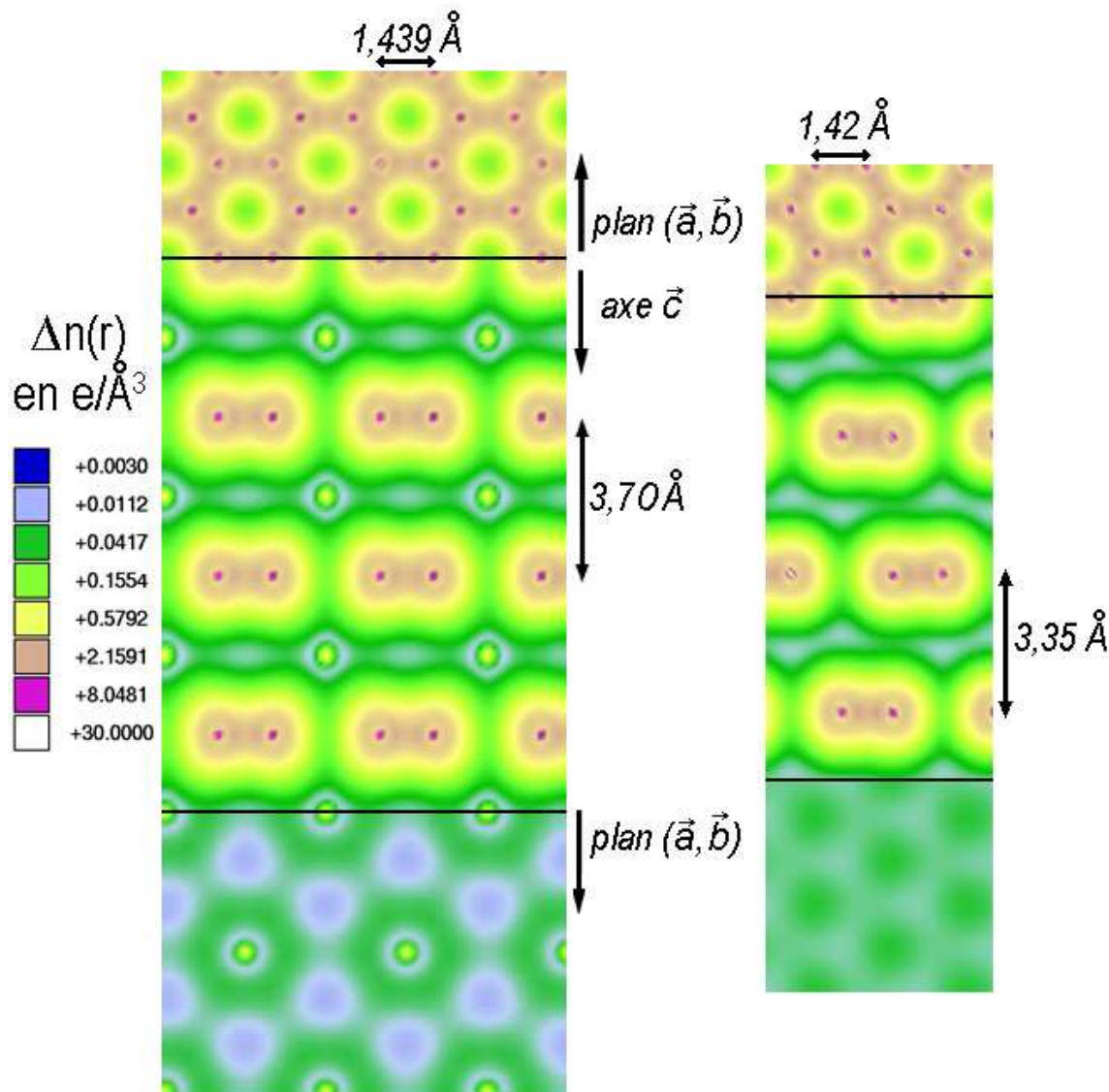


FIG. 5.10: Densité électronique de  $LiC_6$  (à gauche) comparée de celle du graphite (à droite).

La distribution spatiale de la densité électronique de valence de  $LiC_6$  (Fig. 5.10) présente une densité de charge plus élevée que dans le cas du graphite. Les motifs hexagonaux formés par les atomes de carbone sont conservés, ainsi que la forte densité électronique suivant les plans de graphène. Les atomes de lithium sont dans les sites situés sous le

centre d'un hexagone de carbone sur 3. Suivant le plan des atomes de lithium, les densités ne sont pas négligeables (en vert) en particulier dans la direction Li-Li. La densité électronique entre les plans de graphène est ainsi plus importante que dans le graphite, principalement à cause de la construction d'orbitales cristallines par des recouvrements entre les orbitales  $\pi$ ,  $\pi^*$  et Li-2s et d'orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  entre elles.

### Discussion sur les calculs de structure de bandes de $LiC_6$

Par comparaison avec les résultats publiés dans la littérature, nous constatons que nos calculs sont en bon accord avec ceux effectués par Holzwarth *et al.* en 1981 [117]. Notons qu'à la différence de nos calculs, ces auteurs ont réalisé un calcul sur une structure modèle de type  $Li^+C_6^-$ , (transfert complet de la charge du lithium vers les atomes de carbone). La corrélation avec les données expérimentales obtenues au moyen de la spectroscopie de photoémission résolue en angle [44] est aussi satisfaisante.

	Théorie	Théorie [118]	Expérience [44]
Bandes $\sigma_1$	-20,84	-21,8	$-22,5 \pm 0,4$
	-	-15,4	$-15,2 \pm 0,5$
Bandes $\sigma_2$	-14.32	-14,9	-
	-13.72	-13,3	$-13 \pm 0,5$
Bandes $\sigma_3$	-12,15	-	-
	-11,47	-	-
Bandes $\pi_1$	-9.25	-9,3	$-9,3 \pm 0,3$
Bandes $\sigma_4$	-4.42	-5,9	$-0,5 \pm 0,4$
Bandes $\pi_2$	-1.69	-1,3	$-0,5 \pm 0,4$
Bandes $\pi^*$	-0.98	-	-

TAB. 5.5: Positions des bandes d'énergie au point  $\Gamma$  en eV dans  $LiC_6$ . La première colonne contient les résultats de nos calculs, la seconde, ceux de Holtzwarth *et al.* [118], la dernière, les résultats expérimentaux en spectroscopie de photoémission résolue en angle [44]. Notons que les différences avec l'expérience sont liées à la présence d'un trou dans la bande de valence qui apparaît au cours de la mesure de photoémission. Nos valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par ces auteurs.

Comme le prévoiaient les DOS de  $LiC_6$ , les propriétés de conductivité électrique sont très différentes de celle du graphite. Rappelons que  $LiC_6$  a un caractère conducteur confirmé par sa couleur jaune métallique. De plus, les conductivités électriques  $\sigma_a$  (parallèle au plan de graphène) et  $\sigma_c$  (suivant l'axe  $\vec{c}$ ) sont respectivement mesurées égales à  $\sigma_a = 2,4.10^5 \Omega^{-1}.cm^{-1}$  [119] et  $\sigma_c = 1,8.10^4 \Omega^{-1}.cm^{-1}$  [120], soit respectivement 10 fois et environ 2 000 fois plus importantes que dans le graphite. La présence de recouvrements entre les plans de graphène et le lithium confirme l'augmentation de la conductivité électrique  $\sigma_c$  et les diagrammes de dispersion de bandes mettent en évidence la présence de liaisons fortes entre les atomes de lithium et les plans de graphène. La dispersion de ces bandes est du même ordre de grandeur que celle calculée dans le cas du graphite.

### 5.4.2 Structure électronique de $KC_8$

#### Structure de bandes et DOS de $KC_8$

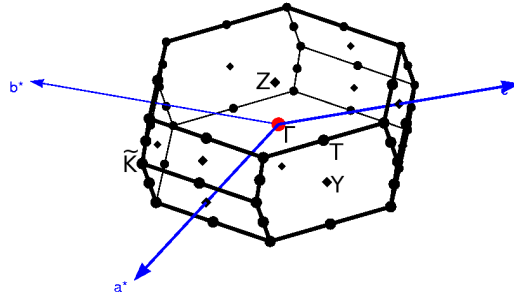


FIG. 5.11: Zone de Brillouin orthorhombique de  $KC_8$ . Les directions choisies pour le calcul passent par les points spéciaux Y,  $\Gamma$ ,  $\tilde{K}$ , T, et Z [121].

La maille cristalline de  $KC_8$  est orthorhombique, sa PZB (Fig. 5.11) est donc différente de celle observée avec les mailles hexagonales du graphite et de  $LiC_6$ . Nous avons choisi de prendre les points spéciaux généralement utilisés dans la littérature pour ce composé [122]. Dans ce cas, les valeurs de  $E(\vec{k})$  sont calculées suivant les directions Y- $\Gamma$ - $\tilde{K}$ , T-Z,  $\Gamma$ -Z, et Y-T. La figure 5.12 rassemble le diagramme de dispersion de bandes en fonction des directions de la PZB ainsi que la DOS totale et les DOS projetées sur un intervalle d'énergie allant de -25 à 10 eV. Pour le calcul des diagrammes de dispersion de bandes, 174 points  $\vec{k}$  ont été employés, et 4000, pour les DOS. On constate que les charges apportées par le potassium ont provoqué une montée du niveau de Fermi à l'intérieur des bandes  $\pi^*$ . Ceci confère à  $KC_8$  le comportement d'un métal confirmé par la couleur mordorée avec des reflets métalliques des paillettes de  $KC_8$ .

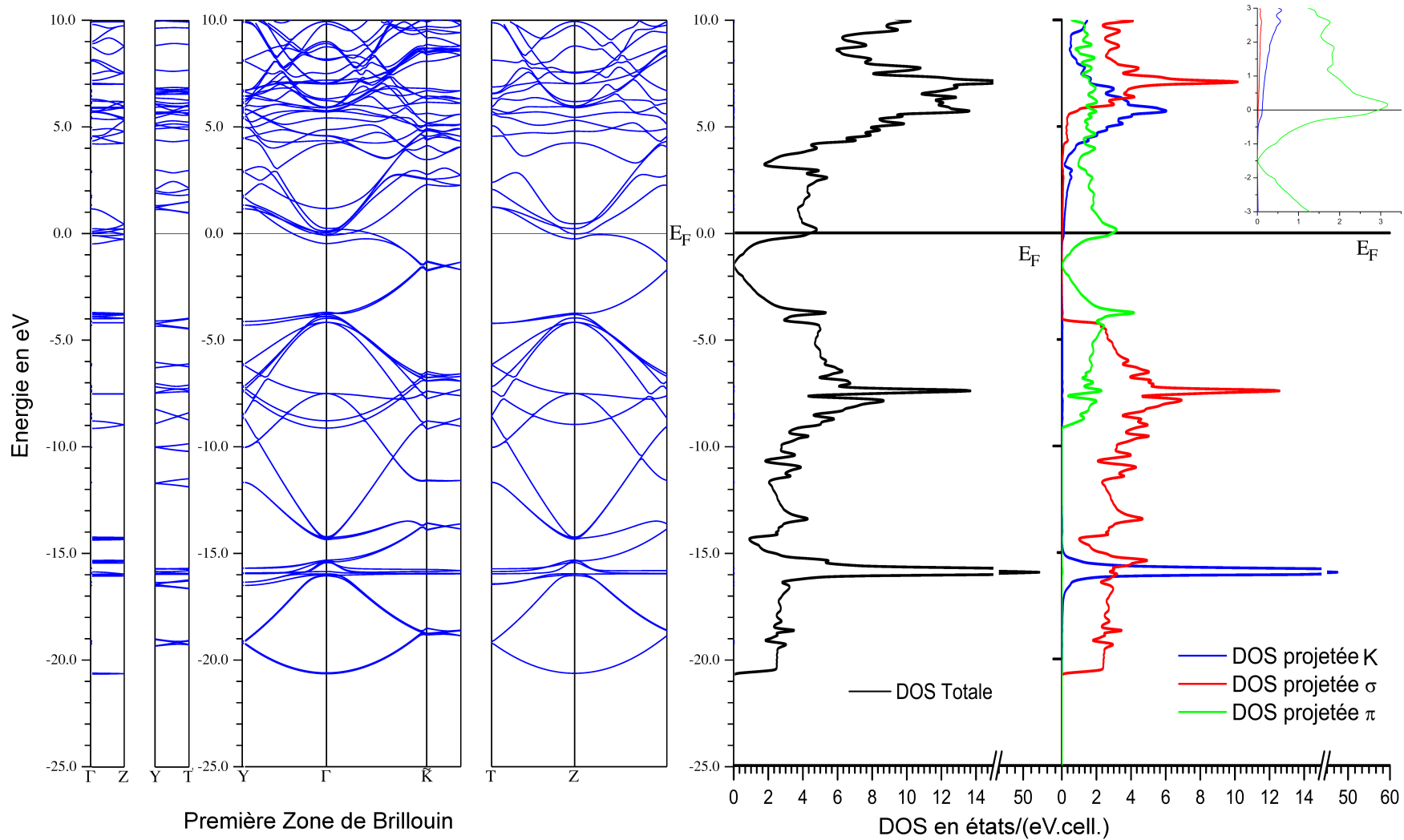


FIG. 5.12: Structure de bandes et DOS de  $KC_8$ . Pour représenter le diagramme de dispersion de bandes, 174 points  $\vec{k}$  sont utilisés, et 4000 pour les DOS. Parmi les 44 bandes situées dans la bande de valence de  $KC_8$ , 4 sont traversées par le niveau de Fermi. Plusieurs bandes coupent le niveau de Fermi suivant toutes les directions de la PZB.



La DOS totale montre un transfert d'électrons du potassium vers la structure-hôte et un remplissage des orbitales  $\pi^*$  des plans de graphène. Dans les bandes de valence de  $KC_8$ , les DOS projetées sur les caractères atomiques révèlent le peu de changement subi par les états  $\sigma$  quant à leur répartition énergétique par rapport au graphite. On note la présence d'un pic d'états très localisé vers -16 eV et avec le caractère de l'intercalant (en bleu), correspondant aux orbitales de symétrie K-3p (Fig. 5.16). Leur faible dispersion sur l'ensemble des directions de la PZB montre qu'il y a peu de recouvrement avec les états  $\sigma$  présents aux mêmes énergies, compte-tenu de leur symétrie.

Entre -20,66 eV et -3,71 eV, les bandes de  $KC_8$  dispersent de façon similaire à celles du graphite (Fig. 5.13). La majorité des bandes dans ce domaine sont de symétrie  $\sigma$ . Au-dessus de -3,71 eV et jusqu'au niveau de Fermi, les bandes sont essentiellement constituées d'états  $\pi$  et  $\pi^*$  (Fig. 5.14).

D'après les DOS (Fig. 5.12), une faible quantité d'états provenant du potassium participe à la dispersion des bandes  $\pi$  entre -9 et -7 eV. Ces états ont un caractère K-4s et leurs interactions avec les orbitales des plans de graphène ne sont pas significatives compte-tenu de la petite quantité d'états impliquée.

Autour du niveau de Fermi, d'autres bandes d'énergie présentent un caractère K-4s (Fig. 5.15), ces états n'interagissent pas avec les états  $\pi^*$  localisés aux mêmes énergies et sont partiellement occupés. Tout ceci traduit un transfert de charge incomplet de l'intercalant vers la structure-hôte et le caractère ionique de l'interaction entre le potassium et les feuillets de graphène.

Notons que, suivant les directions perpendiculaires aux plans de graphène de la PZB, la dispersion des bandes  $\pi$  est plus faible que celle évaluée dans le graphite et dans  $LiC_6$ , traduisant la diminution des interactions entre les orbitales  $\pi$  à travers les plans de graphène consécutive à la présence du potassium intercalé. De plus, les orbitales K-4s dispersent peu selon les directions  $\Gamma$ -Z et K-T, beaucoup moins que les orbitales  $\pi$  dans le graphite traduisant les faibles interactions perpendiculaires aux plans de graphène (soit  $\pi$ - $\pi^*$  ou  $\pi$ -intercalant). Il y aurait donc peu de recouvrement liant suivant la direction perpendiculaire aux plans de graphène entre l'intercalant et la structure-hôte.

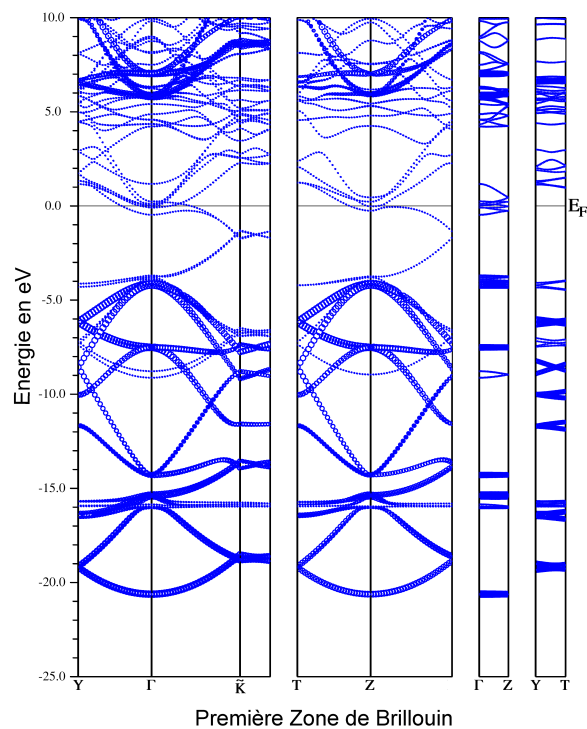


FIG. 5.13: Diagrammes de bandes épaisses de  $KC_8$  projetés sur les états  $\sigma$ .

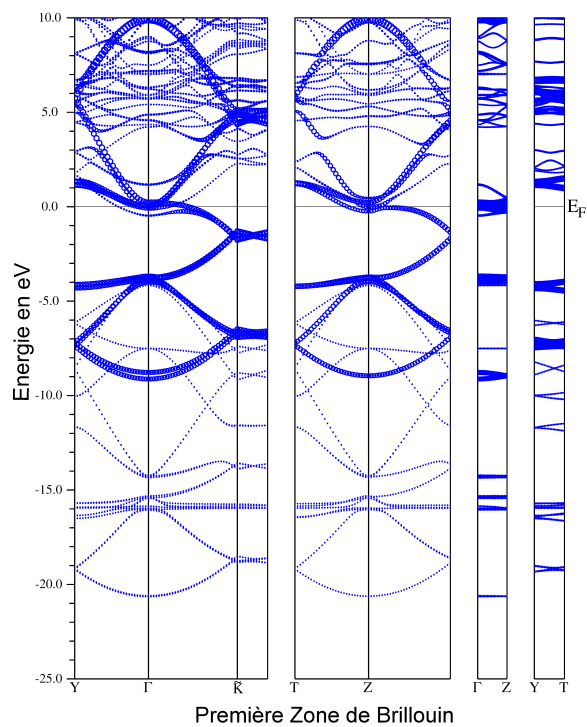


FIG. 5.14: Diagrammes de bandes épaisses de  $KC_8$  projetés sur les états  $\pi$ .

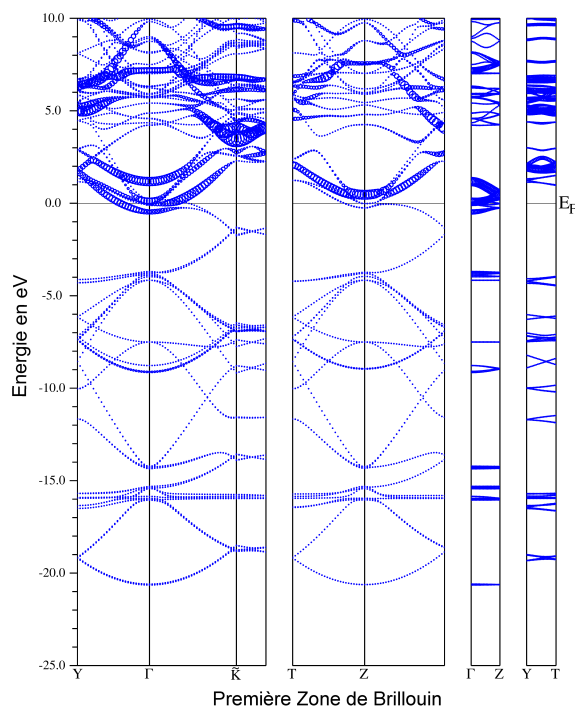


FIG. 5.15: Diagrammes de bandes épaisses de  $KC_8$  projetés sur les états K-s.

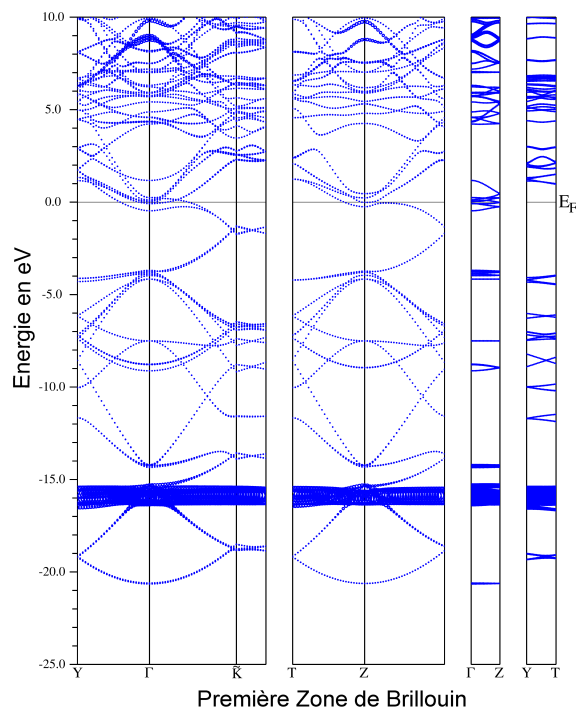


FIG. 5.16: Diagrammes de bandes épaisses de  $KC_8$  projetés sur les états K-p.

Carte de densité de  $KC_8$ 

La cartographie de densité électronique totale de  $KC_8$  (Fig. 5.17) montre que les densités électroniques les plus élevées (en rose ou violet) sont situées dans les plans de graphène et au niveau des atomes d'intercalant. L'éloignement des plans de graphène est consécutif à l'intercalation du potassium de fort encombrement stérique. Cet éloignement se traduit par des zones de très faibles densités dans l'espace interfeuillelet (en bleu foncé).

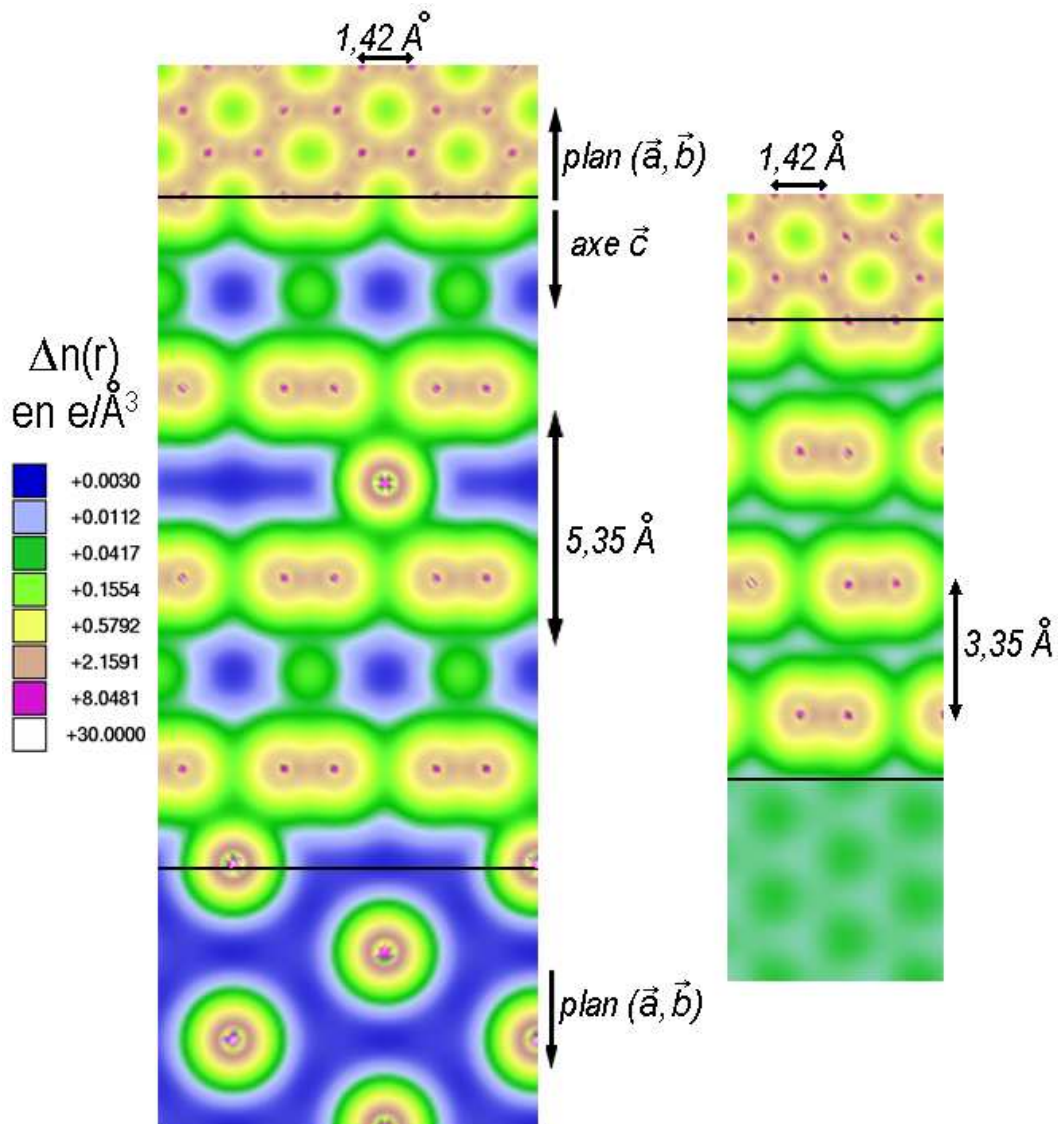


FIG. 5.17: Densité électronique de  $KC_8$  (à gauche) accompagnée de celle du graphite (à droite).

Les densités les plus élevées sont situées à l'aplomb des centres des hexagones de carbones où les densités des atomes de potassium et de carbone se recouvrent (zones vertes). Les diagrammes de structure de bandes ont mis en évidence les faibles interactions entre les plans de graphène et l'intercalant, que l'on peut associer sur la cartographie à la faible densité électronique observée entre le potassium et les plans de graphène (en vert).

**Discussion sur les calculs de structure de bandes de  $KC_8$** 

Conard *et al.* [103] et Loupias *et al.* [123] ont obtenu respectivement à partir de la RMN<sup>3</sup> et du XANEPS<sup>4</sup>, des valeurs expérimentales de la quantité de charge transférée par le potassium, soit respectivement 0,84 et 0,85.

	Théorie	Théorie [122]
Bandes $\sigma_1$	-20,64	-21,60
	-20,60	-21,36
Bandes K-3p	-16,00	-13,59
Bandes $\sigma_2$	-15,40	-15,78
Bandes $\sigma_3$	-14,30	-15,53
Bandes $\pi_1$	-9,12	-9,22
	-8,78	-8,98
Bandes $\sigma_4$	-7,52	-5,83
Bandes $\pi_2$	-4,18	-3,88
	-3,90	-4,0
	-3,90	-3,89
	-3,75	-3,71
Bandes $\pi^*$	-0,47	-
	-0,08	-

TAB. 5.6: Positions des bandes d'énergie dans  $KC_8$  au point  $\Gamma$  en eV. Nos valeurs sont comparées à celles obtenues par Divicenzo *et al.* par le calcul.

Nos calculs sont en bon accord avec les résultats théoriques proposés par DiVincenzo et Rabi [122], bien que dans leur cas, leur approche conduit à une surestimation de l'énergie des orbitales de symétrie K-3p. Les modifications de la structure électronique confirment l'amélioration de la conduction électrique. La valeur de  $\sigma_a$  de  $1,1.10^5 \Omega^{-1}.cm^{-1}$  est du même ordre de grandeur que dans  $LiC_6$ , c'est-à-dire multipliée par 10 par rapport à la valeur mesurée avec le graphite.  $\sigma_c$  est environ 200 fois plus grand que dans le cas du graphite ( $\sigma_{c(KC_8)} = 1,94.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$  [124]). La conductivité électrique perpendiculaire aux plans de graphène est améliorée par le biais des états K-4s et  $\pi^*$ . Ce qui confirme

<sup>3</sup>Résonance Magnétique Nucléaire.

<sup>4</sup>X-ray Absorption Near-Edge Polarization-dependent Structure.

la réduction de l'anisotropie observée dans les cartes de densité. Comme dans  $LiC_6$ , on constate une évolution des propriétés de conductivité électrique du composé mais les recouvrements entre l'intercalant et la structure-hôte sont moins importants que dans le cas de  $LiC_6$  et du graphite.

### 5.4.3 Structure électronique de $RbC_8$

#### Structure de bandes de $RbC_8$

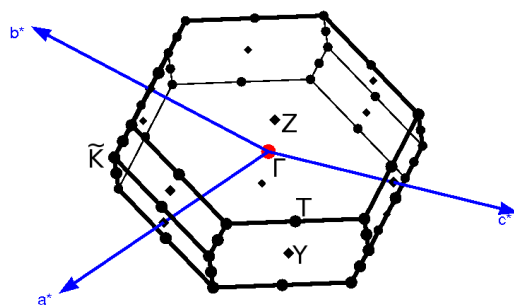


FIG. 5.18: Zone de Brillouin orthorhombique de  $RbC_8$ .

La maille cristalline de  $RbC_8$  est aussi orthorhombique comme celle de  $KC_8$ , leurs PZB sont donc très similaires (Fig. 5.18). Les points spéciaux utilisés pour le calcul sont identiques dans les 2 cas.

$RbC_8$  se différencie de  $KC_8$  par la configuration électronique et le volume occupé par l'intercalant entre les feuillets de la structure hôte. Le diagramme de dispersion de bandes de  $RbC_8$  (Fig. 5.19) contient 43 niveaux d'énergie dispersant dans la bande de valence, parmi ces bandes, le niveau de Fermi en traverse 3. Ce diagramme a été obtenu en prenant 174 points  $\vec{k}$ . Les densités d'états totales et projetées accompagnent ce diagramme. Quatre mille point  $\vec{k}$  ont été nécessaires pour les obtenir.

Les courbes de dispersion de  $RbC_8$  sont très similaires à celles de  $KC_8$ . On y retrouve le niveau de Fermi avec un déplacement vers les bandes basses vacantes de la structure de bandes du graphite, et la répartition des états  $\sigma$  et  $\pi$  caractéristique d'une structure graphitique. Ce diagramme de dispersion de bandes se distingue de celui de  $KC_8$  par les bandes plates situées à -13 eV, qui, d'après les DOS projetées, sont associées à un pic d'états avec le caractère atomique du rubidium.

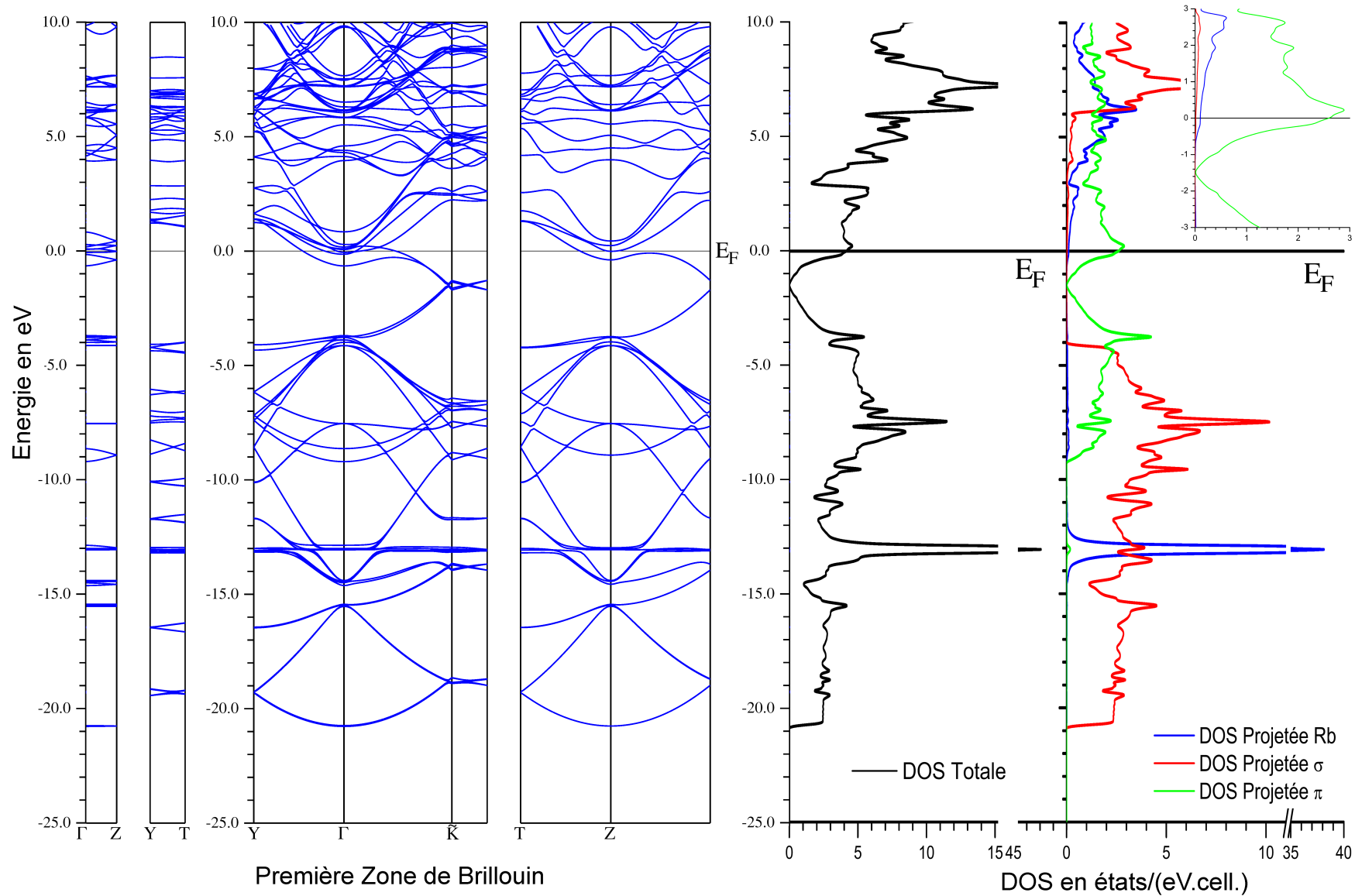


FIG. 5.19: Structure de bandes et DOS de  $RbC_8$ . Plusieurs bandes coupent le niveau de Fermi suivant toutes les directions de la PBZ.

Les bandes situées entre -20,78 eV et -4,13 eV sont de type  $\sigma$  associées à la structure hôte comme le montrent les DOS projetées et les diagrammes de bandes épaisses projetés sur ce caractère (Fig. 5.20). Vers -4,13 eV et au-delà du niveau de Fermi, les bandes ont majoritairement une symétrie  $\pi$  et  $\pi^*$  (Fig. 5.21), les charges apportées par le rubidium ont contribué au remplissage d'une fraction des états  $\pi^*$  et à leur participation au sommet de la bande de valence.

Par rapport au graphite, la dispersion des bandes  $\pi$  est plus faible suivant les directions de la PZB relatives aux interactions suivant l'axe d'empilement (après le point  $\tilde{K}$ , entre  $\Gamma$ -Z, et entre Y-T). Ceci est causé par l'intercalation du rubidium qui réduit considérablement toutes les interactions entre les feuillets de graphène.

Les états du rubidium participent principalement à la bande de valence autour de -13 eV, -7 eV et au voisinage du niveau de Fermi. D'après le diagramme de bandes épaisses (Fig. 5.23), les bandes plates, signalées précédemment à -13 eV, sont identifiées comme des états de symétrie Rb-4p et sont fortement liées à l'atome alcalin.

Autour de  $\Gamma$ , ces bandes se combinent avec les bandes  $\sigma$  des couches de graphène situées aux mêmes énergies, ailleurs les possibilités de recouvrement entre ces orbitales sont impossibles.

Vers -7 eV, quelques états de symétrie Rb-5s (Fig. 5.22) et Rb-5p (Fig. 5.23) dispersent aux mêmes énergies que des bandes  $\pi$ .

Près du niveau de Fermi, la bande Rb-5s est partiellement remplie et révèle le transfert de charge incomplet entre l'intercalant et la structure-hôte. Entre l'intercalant et les feuillets de graphène, les interactions sont principalement de type ionique, ceci est comparable à ce qui a été identifié précédemment dans  $KC_8$ .

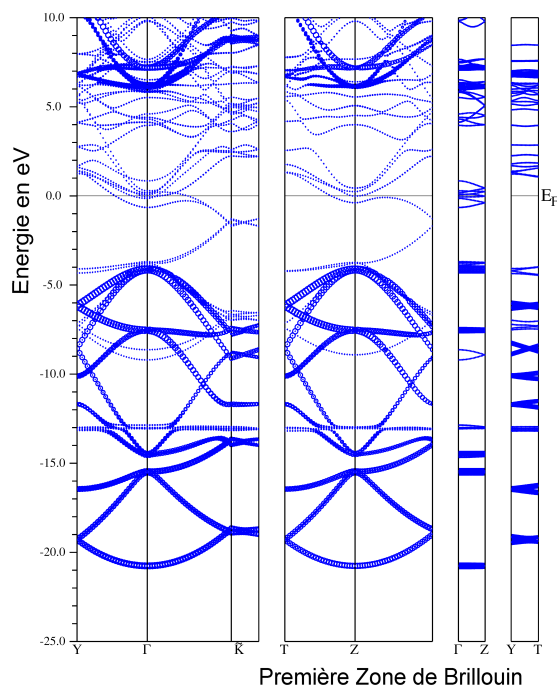


FIG. 5.20: Diagrammes de bandes épaisses de  $RbC_8$  projetés sur les états  $\sigma$ .

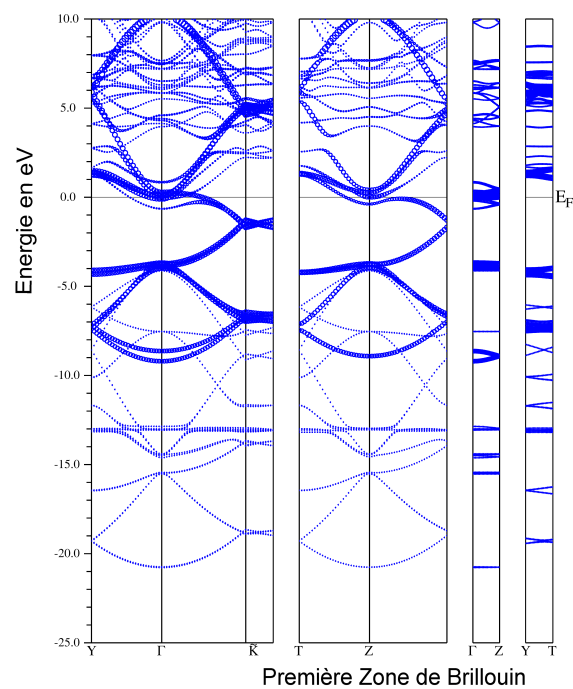


FIG. 5.21: Diagrammes de bandes épaisses de  $RbC_8$  projetés sur les états  $\pi$ .

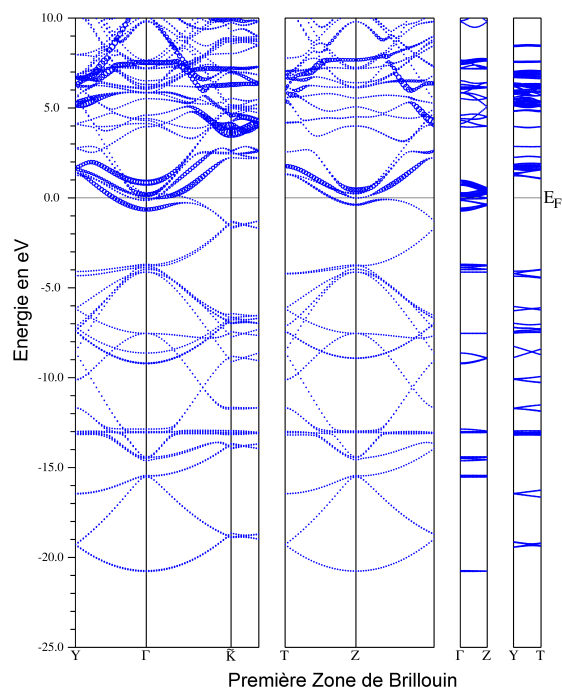


FIG. 5.22: Diagrammes de bandes épaisses de  $RbC_8$  projetés sur les états Rb-s.

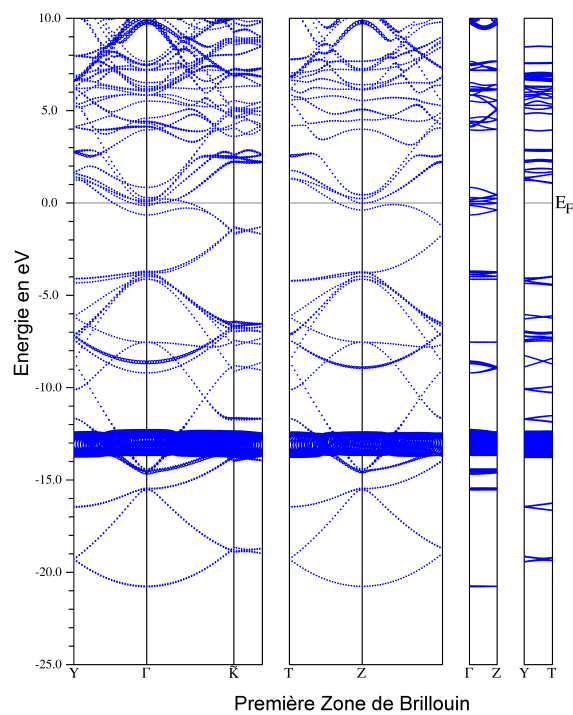


FIG. 5.23: Diagrammes de bandes épaisses de  $RbC_8$  projetés sur les états Rb-p.



Carte de densité de  $RbC_8$ 

La carte de densité électronique totale de  $RbC_8$  (Fig. 5.24) montre une distribution similaire à celle observée dans  $KC_8$ . Les fortes densités électroniques sont localisées au niveau des atomes de rubidium et de carbone en rose ou en violet. Comme nous l'avons noté précédemment, l'éloignement des feuillets de graphène est plus important que dans  $KC_8$ , à cause des atomes de rubidium dont le rayon ionique est plus grand que celui des atomes de potassium, ainsi la distance interfeuillets qui était de  $5,350 \text{ \AA}$  dans  $KC_8$  est passée à  $5,618 \text{ \AA}$  dans  $RbC_8$ . Les densités électroniques des atomes de rubidium se recouvrent avec celles des plans de graphène (densités en vert). Des zones de très faibles densités électroniques se distinguent en bleu.

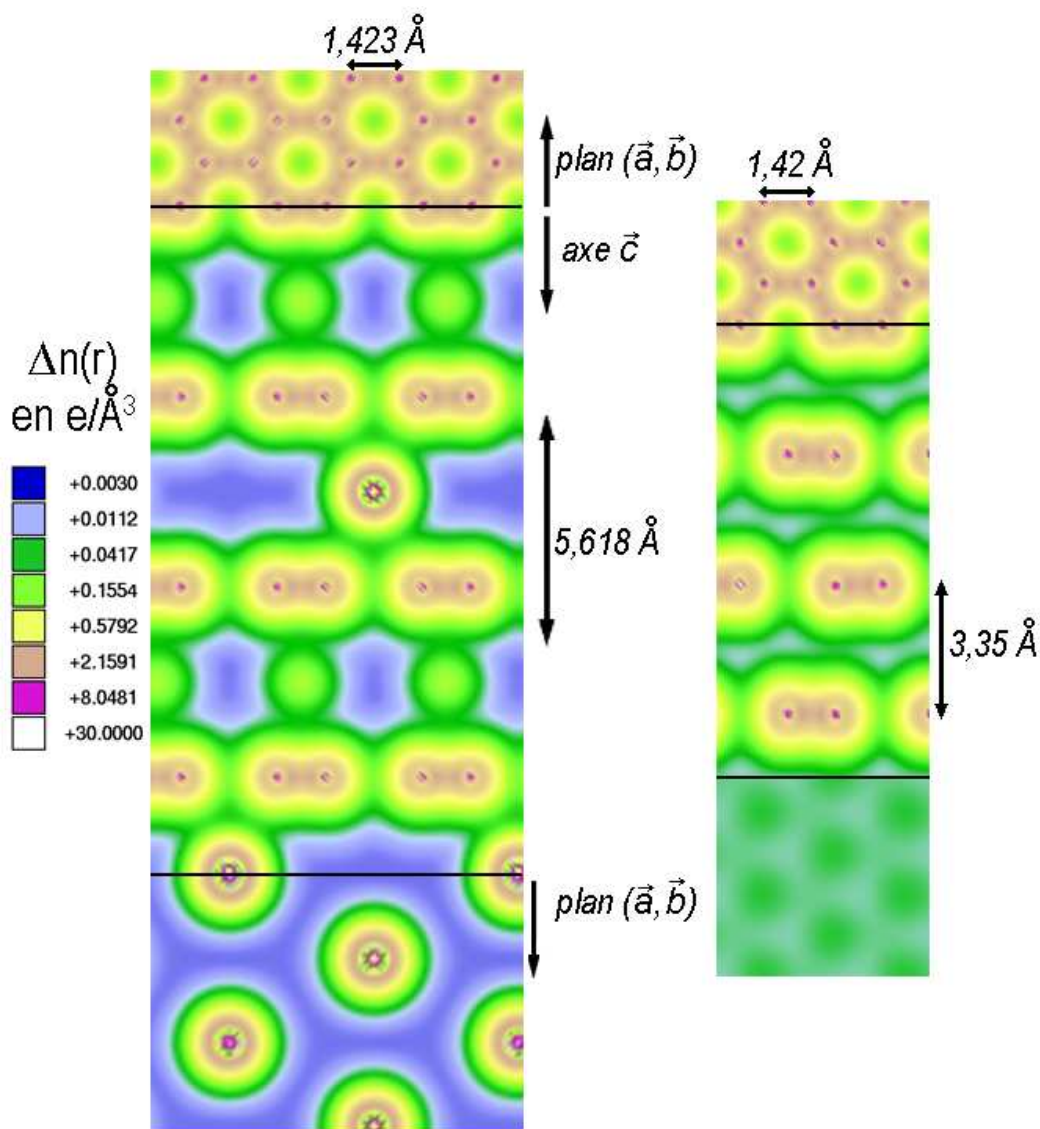


FIG. 5.24: Densité électronique de  $RbC_8$  (à gauche) accompagnée de celle du graphite (à droite).

Ces observations sont à corréliser aux interprétations des diagrammes de dispersion de bandes et les DOS (Sec. 5.4.3).

### Discussion sur les calculs de structure de bandes de $RbC_8$

D'après les études effectuées en RMN [103], sur  $RbC_8$ , la charge transférée par l'intercalant vers la structure hôte est de l'ordre de 0,70. Les mesures de la conductivité électrique  $\sigma_a$  en donnent une valeur égale à  $10^5 \Omega^{-1}.cm^{-1}$  [120], à l'heure actuelle, la mesure de la conductivité  $\sigma_c$  reste difficile pour ce composé. Cependant, en considérant les nombreuses similitudes qui apparaissent entre la structure de bandes de  $KC_8$  et celle de  $RbC_8$ , nous supposons que les valeurs de  $\sigma_c$  sont du même ordre de grandeur pour ces 2 matériaux. Nous nous attendons à avoir en particulier des comportements mécaniques similaires, pour ces 2 composés qui présentent des recouvrements suivant la direction d'empilement entre des orbitales des plans de graphène et de l'intercalant qui sont de faibles intensités par rapport au graphite.

### 5.4.4 Structure électronique de $CsC_8$

#### Structure de bandes de $CsC_8$

La PZB de  $CsC_8$  est hexagonale comme celles du graphite et de  $LiC_6$ . Ainsi, comme pour ces 2 composés, les valeurs propres de l'énergie  $E(\vec{k})$  sont calculées suivant les directions K- $\Gamma$ -M-K ( $k_z = 0$ ), H-A-L-A ( $k_z = \frac{\pi}{c}$ ) et les 3 directions perpendiculaires aux plans  $k_z = 0$ , K-H,  $\Gamma$ -A, et M-L. Ces points sont représentés sur la figure 5.25.

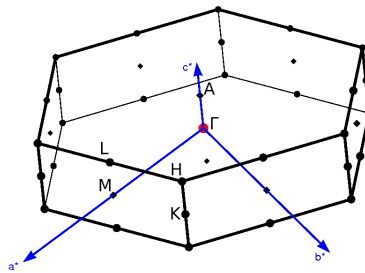


FIG. 5.25: Zone de Brillouin hexagonale de  $CsC_8$ . Les mêmes directions sont utilisées pour le calcul du graphite et de  $LiC_6$ , soient les points spéciaux K,  $\Gamma$ , M, H, A, L [121].

On retrouve dans les bandes d'énergie de  $CsC_8$  une dispersion des états électroniques similaire à celle observée dans les diagrammes des composés de symétrie hexagonale tels que le graphite et  $LiC_6$ . Le diagramme de dispersion est calculé avec 165 points  $\vec{k}$ . Quarante-vingt quatre bandes d'énergie sont dénombrées sous le niveau de Fermi, parmi ces bandes, 8 le traversent.  $CsC_8$  a donc un caractère métallique, confirmé par sa couleur orange métallique.

Sous le niveau de Fermi, on trouve des bandes avec une forte dispersion énergétique en particulier suivant les directions K- $\Gamma$ -M-K et H-A-L-A, on note aussi la présence de bandes plates. Les bandes à forte dispersion énergétique sont pour la plupart associées aux états électroniques des plans de graphène, tandis que celles à faible dispersion sont représentatives des états de l'intercalant. Les DOS totales et les DOS projetées mettent en évidence de façon plus détaillée ce fait : les bandes  $\sigma$  sont localisées entre -21 et -4 eV (en rouge sur la DOS projetée), à partir de -11 eV et au-delà du niveau de Fermi, on retrouve les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  (en vert). Les bandes qui traversent le niveau de Fermi ont à la fois la symétrie  $\pi^*$  et le caractère de l'intercalant (en bleu), les états  $\pi^*$  étant plus nombreux que les états de l'intercalant à cette énergie.

La présence d'états du césium au niveau de Fermi laisse envisager une ionisation partielle de l'alcalin. Sur la DOS totale apparaissent nettement 2 pics d'états électroniques, le premier, centré autour de -23,5 eV et le second, vers -10,5 eV. D'après les DOS projetées, ces pics, en bleu, correspondent à des états atomiques du césium.

La DOS projetée à droite de la figure 5.26 montre qu'il se trouve aussi des états du césium aux mêmes énergies que des états  $\pi$  du graphite répartis en 2 groupes. Soit un premier groupe localisé environ entre -10 et -12 eV et un second groupe entre -9 et -5 eV. On note que dans le premier groupe, la proportion d'états  $\pi$  par rapport aux états de l'intercalant est faible.

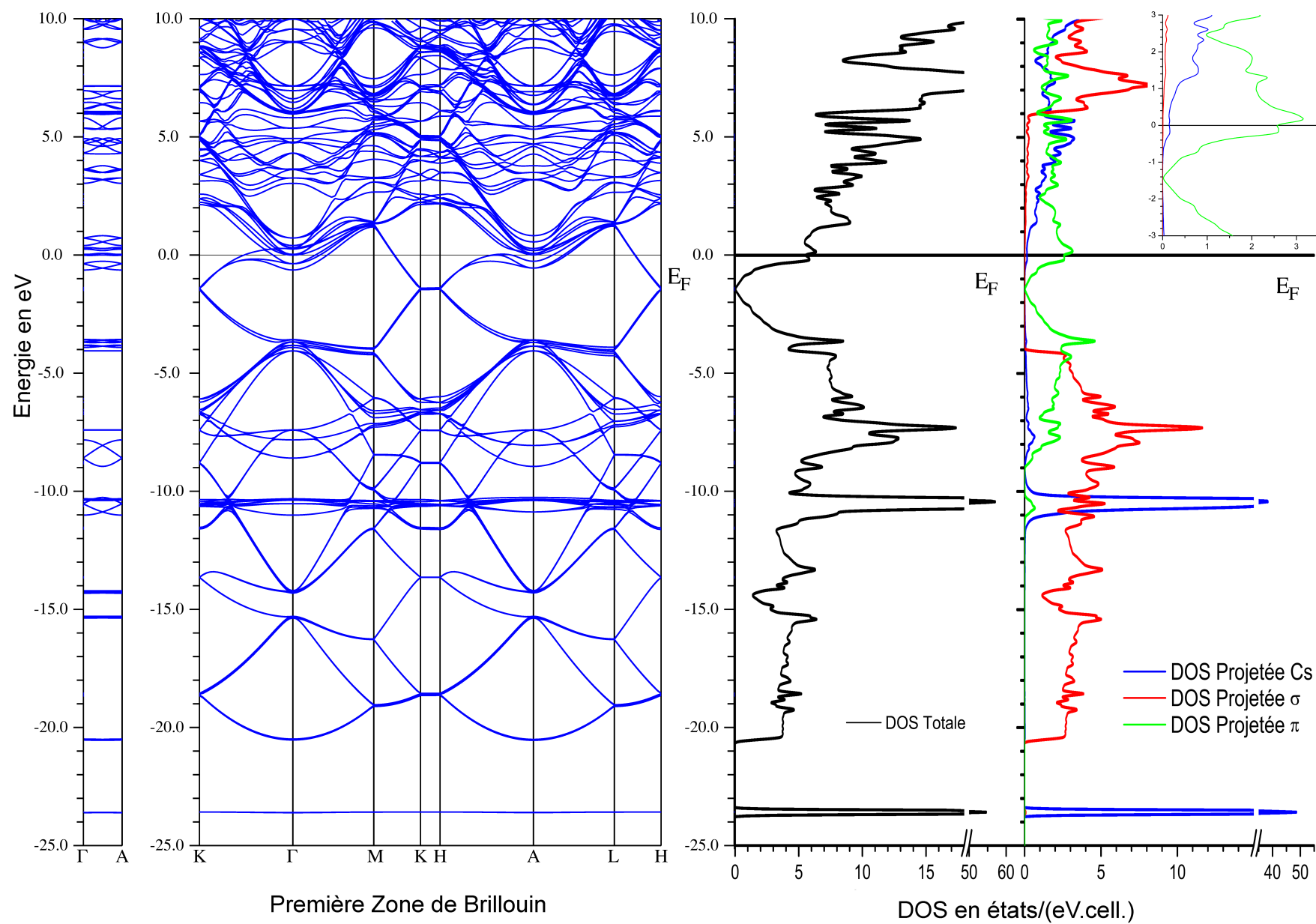


FIG. 5.26: Structure de bandes et DOS de  $CsC_8$ . Plusieurs bandes coupent le niveau de Fermi suivant toutes les directions de la PZB.

En accord avec les observations faites sur les DOS, on retrouve les orbitales cristallines avec une symétrie  $\sigma$  réparties dans une gamme d'énergie allant de -21 à -4 eV (Fig. 5.27). Les états  $\pi$  et  $\pi^*$  (Fig. 5.28) se trouvent entre -8,5 eV et au delà du niveau de Fermi, dans la bande de conduction. Ces états réalisent de fortes interactions suivant les plans de graphène.

Une identification plus précise des bandes d'énergie à l'aide des diagrammes de bandes épaisses montre que les bandes à faible dispersion, autour de -23,5 eV, sont des états électroniques avec un caractère atomique Cs-5s (Fig. 5.29). Aucun état associé aux atomes de carbone ne disperse avec ces états Cs-5s, les recouvrements avec des états électroniques des plans de graphène sont donc impossibles à cette énergie. Ces états du césium sont non liants et purement atomiques.

Les autres bandes plates au voisinage de -10,5 eV sont des états Cs-5p (Fig. 5.30). La DOS projetée (Fig. 5.26) met en évidence la présence d'une faible proportion d'états  $\pi$  des plans de graphène. Il n'est pas exclu que les états Cs-5p et  $\pi$  interagissent entre eux, bien qu'à ces énergies le caractère des états du césium soit principalement atomique.

Une petite fraction d'états avec le caractère p de l'intercalant participent à la dispersion de bandes entre -8 et -3 eV et interagissent avec des états  $\pi$  du graphène. Notons la faibles quantité et la dispersion réduite de ces états, comparés à la dispersion énergétiques des états  $\pi$  dans la direction perpendiculaire aux plans de graphène.

Enfin autour du niveau de Fermi, on décèle une contribution de l'intercalant avec un caractère Cs-6s. Ces états sont partiellement occupé par des électrons. Comme dans le cas de  $KC_8$  et  $CsC_8$ , cela conduit à l'apparition d'interactions ioniques entre l'intercalant et les plans de graphène.

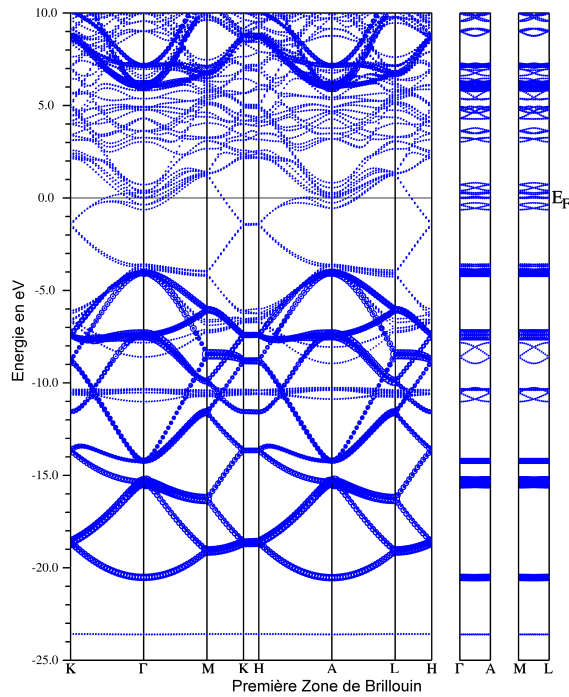


FIG. 5.27: Diagrammes de bandes épaisses de  $CsC_8$  projetés sur les états  $\sigma$ .

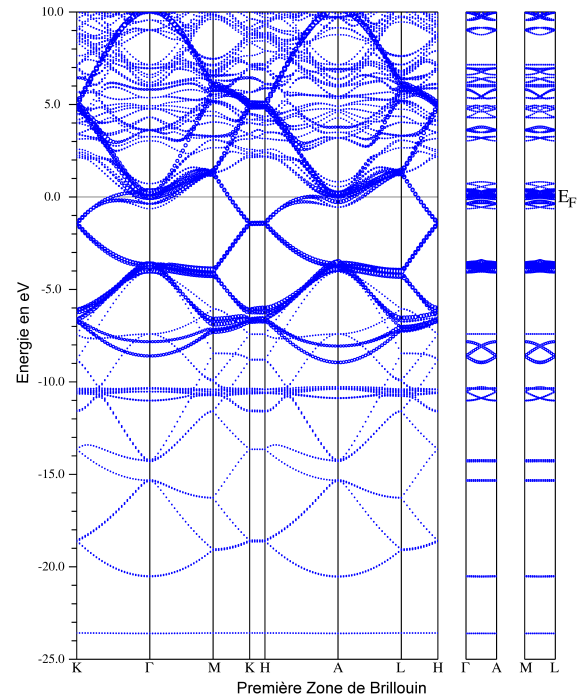


FIG. 5.28: Diagrammes de bandes épaisses de  $CsC_8$  projetés sur les états  $\pi$ .

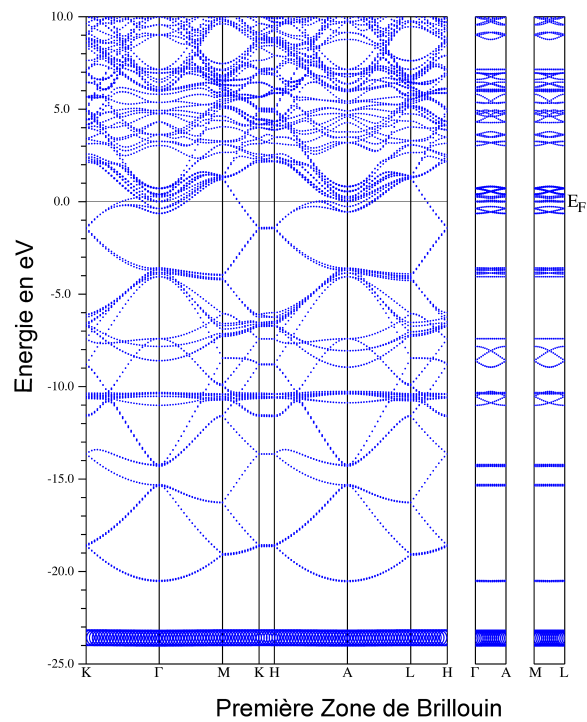


FIG. 5.29: Diagrammes de bandes épaisses de  $CsC_8$  projetés sur les états Cs-s.

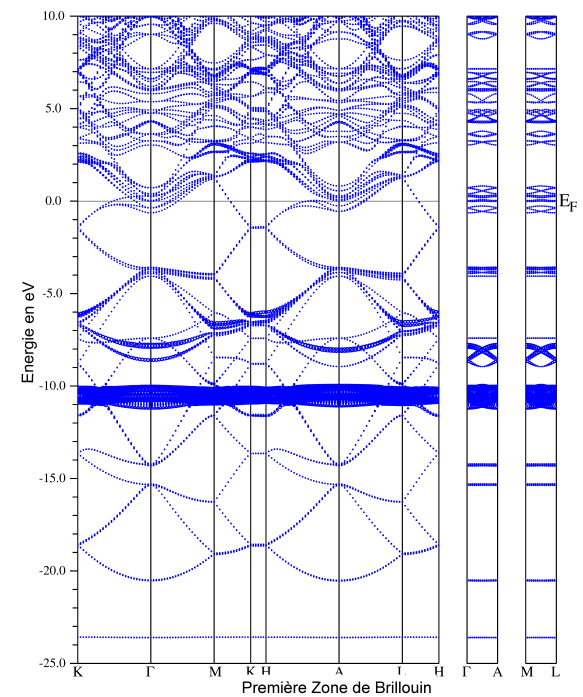


FIG. 5.30: Diagrammes de bandes épaisses de  $CsC_8$  projetés sur les états Cs-p.

Carte de densité de  $CsC_8$ 

La figure 5.31 représente une cartographie de la densité électronique du composé  $CsC_8$  suivant plusieurs plans : en haut, suivant les plans de graphène, au centre suivant le plan de l'axe d'empilement et en bas suivant le milieu du gap.

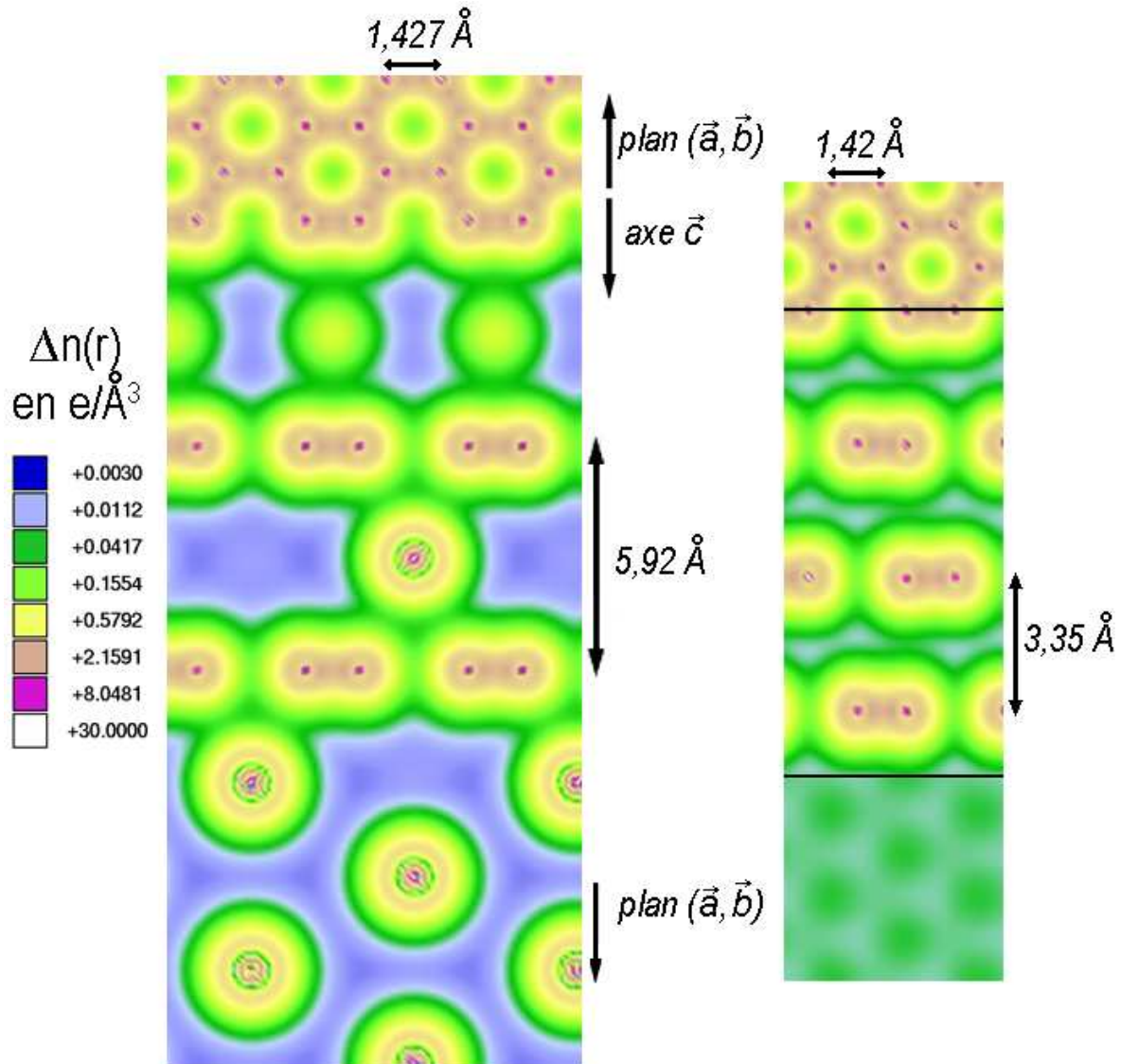


FIG. 5.31: Densité électronique de  $CsC_8$  (à gauche) accompagnée de celle du graphite (à droite).

Dans  $CsC_8$ , les densités les plus fortes se retrouvent au niveau des atomes de carbone et des atomes de césium (en violet). Les atomes de carbone forment des hexagones, suivant les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  grâce à des liaisons covalentes en rose. Le noyau de césium (violet) est entouré de 2 anneaux de densités électroniques élevées, en rose, séparés l'un de l'autre par un anneau de faible densité, en vert. Ces 2 sphères correspondent aux orbitales de symétrie Cs-5s pour la plus petite et Cs-5p pour la suivante.

Entre les feuillets carbonés, les atomes de césium occupent une place plus importante

que les atomes de potassium et de rubidium dans leurs composés d'intercalation respectifs. L'atome de césium, qui contient 18 électrons de plus que le rubidium, présente un encombrement stérique plus élevé et conduit à une distance interfeuille de 5,920 Å. Les densités électroniques significatives (en vert) entre les atomes de césium et les plans de carbone sont continues, elles sont associées à la présence de recouvrements indiqués par les diagrammes de bandes et dans lesquels sont impliqués les états des plans de graphène et ceux du césium.

#### Discussion sur les calculs de structure de bandes de $CsC_8$

Comme dans le cas des autres CIGs-A,  $CsC_8$  est un bon conducteur électrique, la mesure de  $\sigma_a$  montre que la conductivité dans le plan a augmenté d'un facteur 10 par rapport à celle du graphite ( $\sigma_a = 1,0 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  [120]). Elle est du même ordre de grandeur que la conductivité  $\sigma_a$  des autres CIGs-A. La mesure de la conductivité électrique  $\sigma_c$  reste difficile à obtenir expérimentalement, néanmoins nous supposons qu'elle est du même ordre de grandeur que celle de  $RbC_8$ . En effet d'après les mesures expérimentales du transfert de charge au moyen de la RMN, le coefficient de charge transférée de  $CsC_8$  est équivalent à celui de  $RbC_8$ , soit  $\delta=0,7$  [103].

#### 5.4.5 Discussion sur les calculs de structure de bandes des CIGs-A

Nous avons réalisé des calculs employant la méthode de la fonctionnelle de la densité. Grâce à ces calculs, nous avons procédé à l'analyse des structures de bandes de ces composés, de leurs densités d'états électroniques ainsi que leurs distributions spatiales électroniques. Des points communs entre les CIGs-A peuvent être déduits. D'une manière générale, les bandes  $\sigma$ , qui s'étendent du bas jusqu'au centre de la bande de valence, sont peu affectées par l'intercalation. Comme le niveau de Fermi, référence de l'énergie dans notre représentation, est déplacé vers les premiers états occupables, les bandes  $\pi-\pi^*$ , localisées au centre de la bande de valence et dans la bande de conduction, sont affectées par l'intercalation et le transfert d'électrons des atomes intercalés vers les plans de graphène. Pour comparer les DOS des CIGs-A et du graphite les unes par rapport aux autres, un pic de référence a été choisi. Ce pic est situé à -6,44 eV sur la DOS du graphite et représente des niveaux électroniques de symétrie  $\sigma$ . Ainsi, les plans de graphène conservent leur



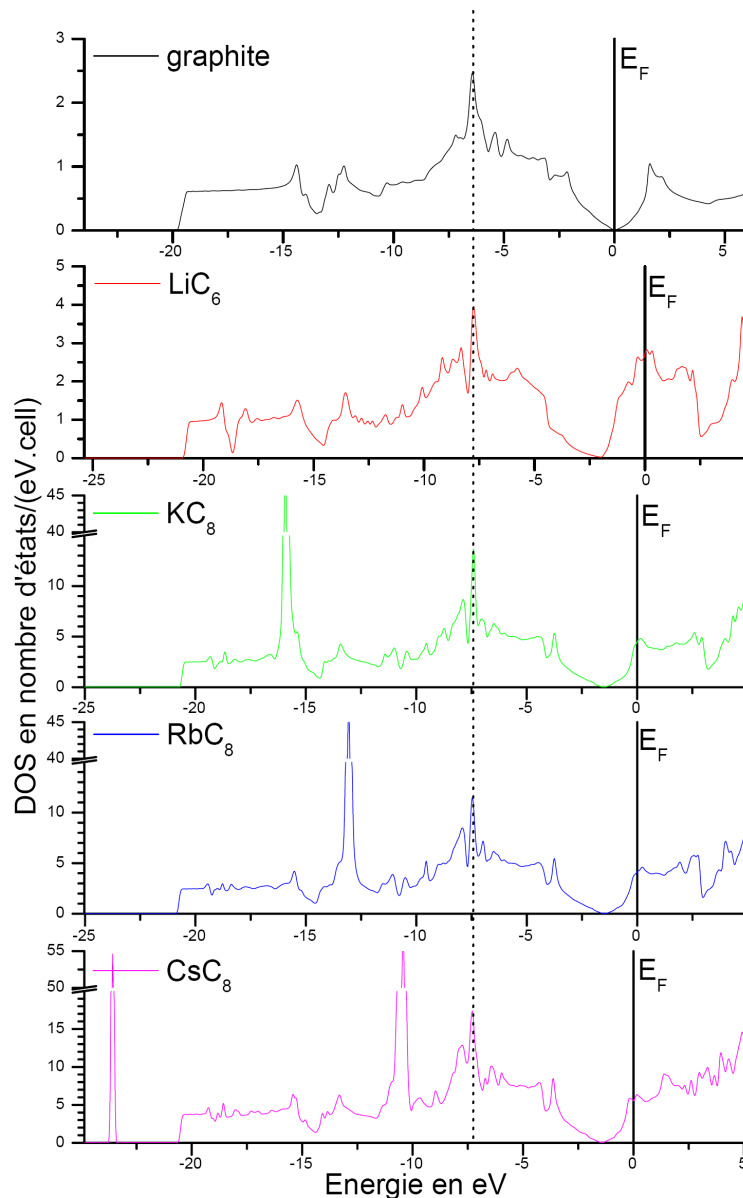


FIG. 5.32: Densités des états électroniques du graphite, de  $\text{LiC}_6$ ,  $\text{KC}_8$ ,  $\text{RbC}_8$ , et de  $\text{CsC}_8$ . Les intensités des DOS sont proportionnelles au nombre d'atomes nécessaires pour décrire la maille cristalline. C'est la raison pour laquelle les DOS de  $\text{KC}_8$  et  $\text{CsC}_8$  présentent les intensités les plus élevées. Les DOS sont alignées sur le pic  $\sigma$  du graphite situé à -6,44 eV, ainsi on constate l'évolution du niveau de Fermi en fonction de chaque CIG.

planéité comme dans le graphite, mais les liaisons entre atomes de carbone s'allongent. Pietronero *et al.* [104] associent cette élongation au remplissage des orbitales de symétrie  $\pi^*$  et constatent qu'elle est dépendante de la nature de l'élément intercalé et du transfert de charge. Le remplissage des bandes  $\pi^*$  antiliantes va conduire à la construction d'orbitales cristallines antiliantes dans les plans de graphène qui vont causer cet allongement des liaisons C-C. L'intercalant apporte de nouveaux états dans la structure de bandes. Les états de l'intercalant sont soit très localisés et apparaissent comme des pics de densité dans la DOS, c'est le cas dans  $\text{KC}_8$ ,  $\text{RbC}_8$  et  $\text{CsC}_8$ , soit très étendus lorsqu'ils sont proches

niveau de Fermi.

Le tableau 5.7 regroupe les variations de la position du niveau de Fermi, pour chaque CIG-A, par rapport à sa position dans le graphite. Ces résultats sont comparés aux calculs théoriques de Holzwarth *et al.* [125] [115] sur  $LiC_6$ , de Divincenzo *et al.* sur  $KC_8$  [122] et aux valeurs expérimentales de Grunes et Ritsko, acquises au moyen de la perte d'énergie des électrons transmis (EELS) sur les  $MC_8$  [126] ainsi qu'aux mesures de photoémission sur  $LiC_6$  recueillies par Fauster *et al.* [127].

CIG	$\Delta E_F$	$\Delta E_F$	$\Delta E_F$
	cette étude	expérimental	théorique
$LiC_6$	1,8	1 [127]	1,6 [115]
$KC_8$	1,5	1,35 [126]	1,43 [122]
$RbC_8$	1,5	1,52 [126]	-
$CsC_8$	1,45	1,45 [126]	-

TAB. 5.7: Variation de la position du niveau de Fermi entre HOPG et les CIGs-Alcalins. Les valeurs obtenues par nos calculs sont comparées aux valeurs expérimentales de Grunes *et al.* (EELS) et Fauster *et al.* (photoémission) et aux résultats théoriques de Holzwarth *et al.* et Divincenzo *et al.* Notons que la méthode de photoémission utilisée par Fauster *et al.* perturbe la bande de valence et conduit aux écarts constatés avec nos résultats.

Le déplacement du niveau de Fermi est le plus important dans le cas de  $LiC_6$ , tandis que pour  $KC_8$  et  $RbC_8$  les déplacements calculés sont similaires. Le plus faible déplacement du niveau de Fermi est mesuré avec  $CsC_8$ . Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans ces différentes études et complètent aussi l'approche théorique faite sur les CIGs-A. Les travaux de Conard *et al.* [103] ainsi que ceux de Loupiaz *et al.* [123] ont précisé expérimentalement la quantité de charge transférée en fonction de la nature de l'intercalant. Un extrait de leurs résultats est proposé dans le tableau 5.8.

Coefficient de transfert de charge $\delta$	
HOPG	0
$LiC_6$	0,74
$KC_8$	0,84 - 0,85 [123]
$RbC_8$	0,70
$CsC_8$	0,70

TAB. 5.8: Coefficient de transfert de charge de HOPG et des CIGs-A d'après [103].

Une partie de la charge reste donc localisée sur l'intercalant, dans les bandes d'énergie proches du niveau de Fermi, généralement ces bandes sont de symétrie  $s$  ou  $p$ .

Alors que le graphite est un semi-métal, les CIGs-A ont des bandes d'énergie traversées par le niveau de Fermi et ont un comportement métallique. Ainsi, suivant les plans de graphène, la conductivité  $\sigma_a$  des CIGs-A est décuplée par rapport à celle du graphite (Tab.5.9). Et suivant l'axe d'empilement la conductivité  $\sigma_c$  est multipliée par 200 ou par 2 000, selon le cas.

	$\sigma_a$ (en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ )	$\sigma_c$ (en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ )
HOPG	$2,5.10^4$	8,3
$LiC_6$	$2,4.10^5$	$1,8.10^4$
$KC_8$	$1,1.10^5$	$1,94.10^3$
$RbC_8$	$1,0.10^5$	-
$CsC_8$	$1,0.10^5$	-

TAB. 5.9: Conductivité électrique de HOPG et des CIGs-A d'après [57], [128] et [58].

Cet accroissement de la conduction suivant la direction de l'axe d'empilement est attribué aux recouvrements entre les états électroniques de l'intercalant et des feuillets de graphène. Du point de vue de la conductivité électrique, ces CIGs sont passés d'une structure bidimensionnelle à tridimensionnelle.

D'un point de vue mécanique, rappelons que dans le graphite des liaisons sont réalisées entre les feuillets par le recouvrement des orbitales  $\pi - \pi^*$ , la dispersion de ces états électroniques étant faible. De plus, des forces de type van der Waals, qui ne sont pas prises en compte dans nos calculs, sont également présentes. Elles participent aussi au maintien de la structure en feuillets.

Avec les CIGs-A, on distingue 3 catégories différenciées par les diverses interactions électroniques qui s'y produisent.

Dans une première catégorie on met en évidence des interactions covalentes importantes entre l'intercalant et la structure-hôte, c'est le cas de  $LiC_6$ . Il y subsiste aussi des interactions entre les plans de graphène.

Une seconde catégorie réunit  $KC_8$  et  $RbC_8$ . Les interactions entre l'intercalant et les plans de graphène sont principalement ioniques.

$CsC_8$  représente la troisième catégorie où les 2 types d'interactions, ioniques et covalentes sont observés. La dispersion des bandes avec caractère covalent est dans ce cas

faible. Dans ces 2 dernières catégories, il n'y a plus d'interaction entre plans de graphène.

Au regard de ces observations on peut donc s'attendre à de meilleures propriétés lubrifiantes des composés  $KC_8$ ,  $RbC_8$  et  $CsC_8$  par rapport au graphite et de moins bonnes propriétés dans le cas de  $LiC_6$ . Le paragraphe suivant présente les mesures tribologiques effectuées sur ces 4 composés.

## 5.5 Propriétés tribologiques des CIGs-alcalins

Aucun essai n'a été effectué à l'atmosphère ambiante du fait de l'importante réactivité des CIGs-A avec l'air et l'humidité. Selon le composé, la préparation du film par la méthode de beurrage conduit à la formation de platelets fins de couleur jaune métallique ou mordorée à la surface de l'acier et les films sont déposés plus facilement que dans le cas du graphite, mais n'ont pas la même onctuosité que les CIGs- $MCl_x$ . Les tests, dont les résultats sont présentés dans ce paragraphe, ont été effectués à l'intérieur d'une boîte à gants, déjà décrite à la section 2.5.2, nous rappelons que cette boîte est équipée d'un système de purification afin d'éviter une éventuelle dégradation des composés d'intercalation liée à la présence d'humidité ou d'oxygène. D'autres essais sont effectués en présence d'éther de pétrole dans le but de former des films tribologiques stables dans le contact afin de comparer les résultats entre ces composés et notre matériau de référence, le graphite.

### 5.5.1 Essais tribologiques sur acier 100C6

#### Essais tribologiques avec $LiC_6$

Les coefficients de frottement obtenus avec  $LiC_6$  (Fig. 5.33) sont de l'ordre de 0,10 avec parfois des minima d'environ 0,08 ; ce qui est 2 fois plus faible qu'avec le graphite. Cette valeur peut être enregistrée pendant plusieurs dizaines de cycles. Parfois, le coefficient de frottement, faible au départ, évolue rapidement vers des valeurs élevées, supérieures à 0,6. À la fin de l'essai, le dépôt de  $LiC_6$  présente encore une couleur jaune mais les dépôts les plus fins ont tendance à perdre cette coloration et à virer au noir, probablement lié à un phénomène de désintercalation progressive au contact de l'acier. Un film tribologique est donc formé à partir de  $LiC_6$  en présence d'argon sec. Notons que le CIG a été gratté pour éliminer les produits de réduction de l'électrolyte apparus lors de la synthèse afin de mesurer uniquement les propriétés tribologiques de  $LiC_6$ .

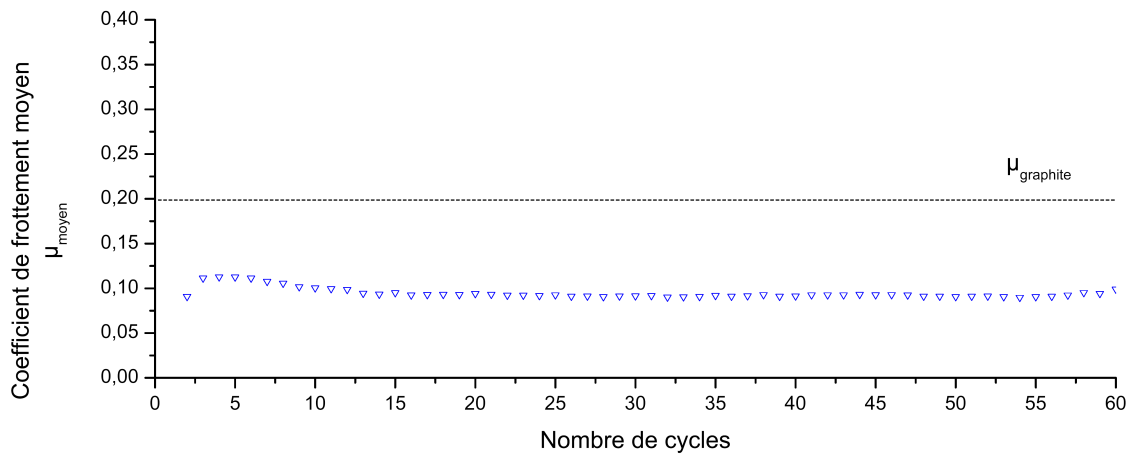


FIG. 5.33: Essais tribologiques sous argon de  $LiC_6$ . Les traits pointillés représentent le coefficient de frottement moyen mesuré pour le graphite dans les mêmes conditions atmosphériques.

En employant l'éther de pétrole, le composé ne se dégrade pas, ceci est vérifié en l'immergeant dans le liquide par le maintien de la couleur initiale du composé après plusieurs dizaines de minutes. En présence d'éther de pétrole, l'expérience se déroule en 4 phases :

- L'ajout d'éther de pétrole est accompagné d'une chute rapide du coefficient de frottement.
- Le tribofilm a un coefficient de frottement stable durant une cinquantaine de cycles (Fig. 5.34). Sa valeur est de 0,10 en moyenne et donc équivalente à celle mesurée sous argon sec.
- Puis, ces propriétés réductrices de frottement se détériorent progressivement après l'évaporation de l'éther de pétrole.
- Enfin, le film tribologique se fragilise encore et le coefficient de frottement est comparable à celui de l'acier.

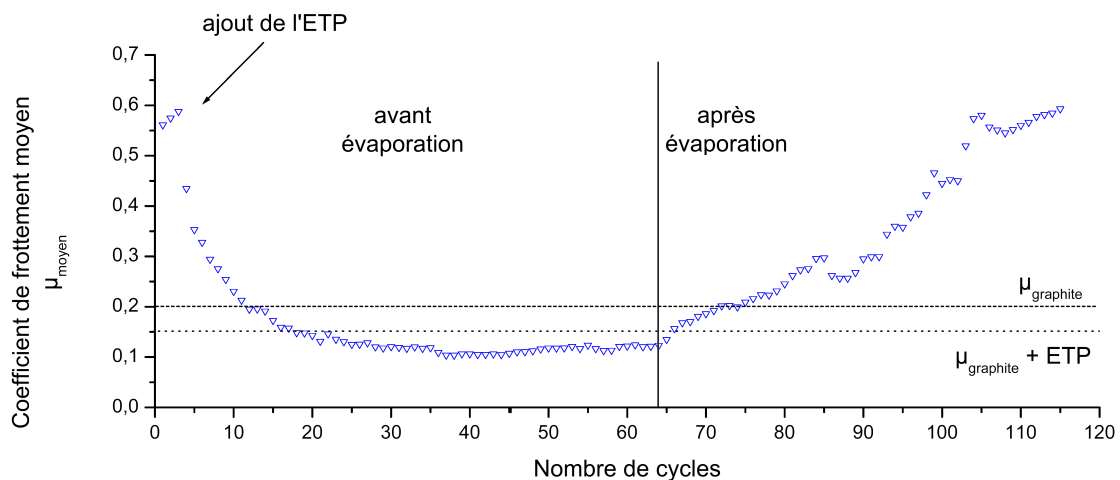


FIG. 5.34: Essais tribologiques en présence d'éther de pétrole de  $LiC_6$ . Les traits pointillés représentent le coefficient de frottement mesuré pour le graphite sous argon et en présence d'éther de pétrole.

Essais tribologiques avec  $KC_8$ 

Les dépôts de  $KC_8$  sont aussi aisés que ceux réalisés avec  $LiC_6$ . La figure 5.35 reproduit un test caractéristique de ce composé sous atmosphère d'argon. La mesure du coefficient de frottement au tout début de l'essai est égale à 0,12. Cependant cette valeur est observable pendant peu de cycles. Au-delà de cette période, les propriétés réductrices de frottement se dégradent et les valeurs mesurées varient entre 0,2 et 0,4. Dans certains cas le coefficient de frottement remonte jusqu'à une valeur similaire à celle d'un contact acier-acier. Dans ce cas aussi, il apparaît une décoloration rapide du composé déposé sur les plans en acier et qui peut se produire parfois en quelques minutes.

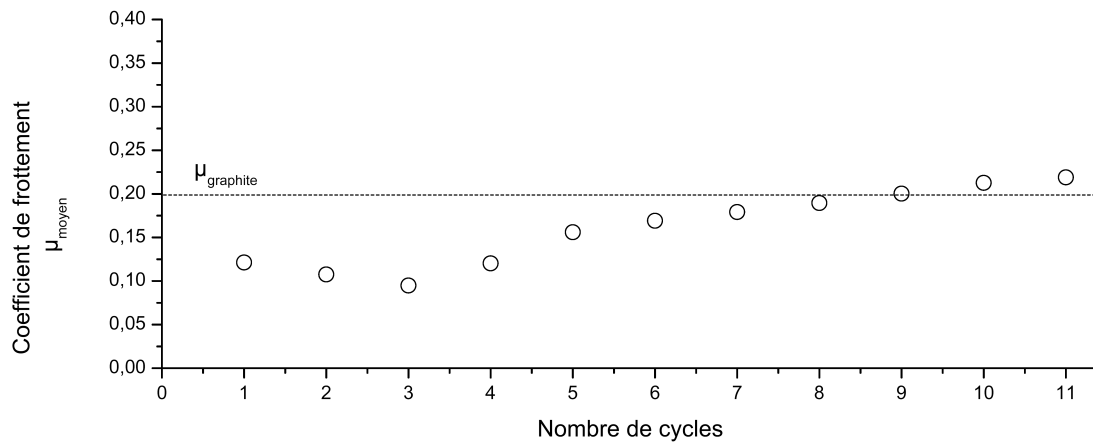


FIG. 5.35: Essais tribologiques en présence d'argon sec de  $KC_8$ . Les traits pointillés représentent le coefficient de frottement mesuré pour le graphite dans les mêmes conditions atmosphériques.

Les essais tribologiques avec de l'éther de pétrole et le composé d'intercalation  $KC_8$  ont été réalisés sur plus de 200 cycles, et l'un d'eux est proposé à la figure 5.36.

Quatre phases peuvent être généralement observées :

- La première correspond à la chute de  $\mu$  lors de l'apport du liquide dans le contact.
- Ensuite le coefficient atteint sa valeur minimale, soit 0,13 durant plusieurs dizaines de cycles.
- Après l'évaporation de l'éther de pétrole, le coefficient de frottement remonte et forme un second plateau autour d'une nouvelle valeur moyenne comprise autour de 0,25.
- Enfin, le coefficient de frottement remonte vers des valeurs de l'ordre de 0,7.

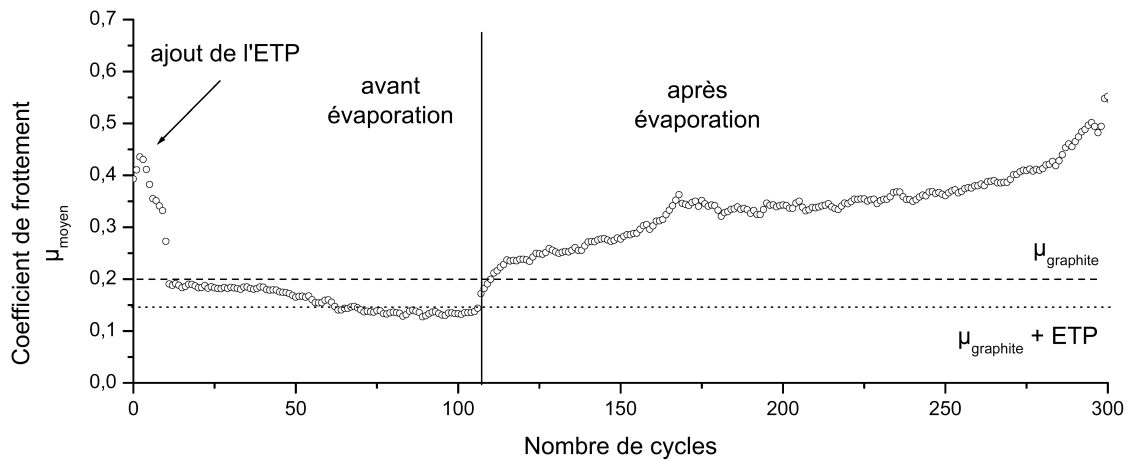


FIG. 5.36: Essais tribologiques en présence d'éther de pétrole de  $KC_8$ . Les traits pointillés représentent le coefficient de frottement mesuré pour le graphite sous argon et en présence d'éther de pétrole.

### Essais tribologiques avec $RbC_8$

Tout comme dans le cas de  $KC_8$ , le composé intercalé au rubidium ne présente pas une bonne durée de vie dans le contact. En effet, au-delà d'une dizaine de cycles (Fig. 5.37), le coefficient de frottement évolue rapidement vers des valeurs de l'ordre de 0,2 alors que durant les premiers cycles des essais, le coefficient de frottement enregistré est souvent proche de 0,12. On observe après une trentaine de cycles une stabilisation de  $\mu$  à 0,22, ce qui est proche du coefficient de frottement du graphite. Comme dans le cas de  $KC_8$ , le composé perd sa couleur mordorée avec une cinétique plus ou moins rapide.

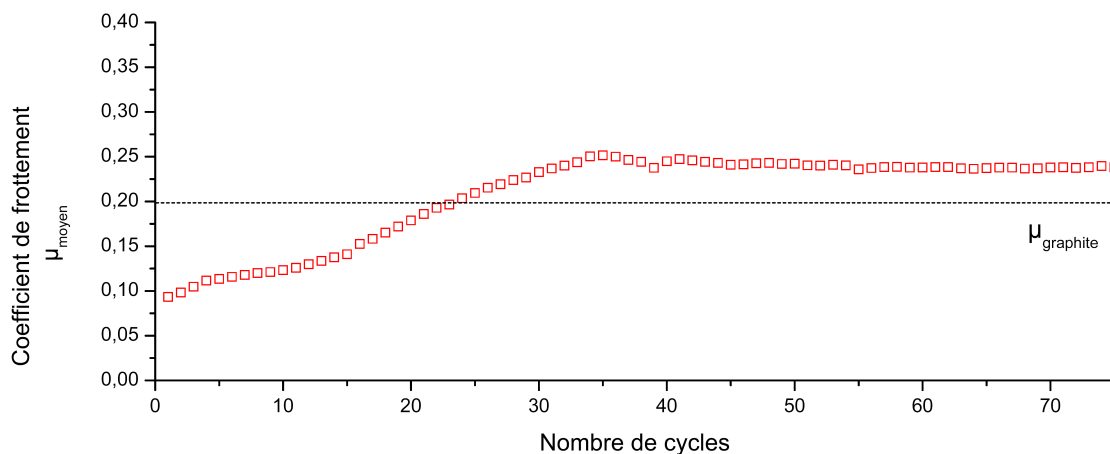


FIG. 5.37: Essais tribologiques en présence d'argon sec de  $RbC_8$ . Les traits pointillés représentent le coefficient de frottement mesuré pour le graphite dans les mêmes conditions atmosphériques.

Lorsque l'on emploie de l'éther de pétrole, les tests se décomposent en 4 phases (Fig. 5.38) :

- La première correspond à la chute de  $\mu$  lors de l'apport du liquide dans le contact.
- Ensuite, le coefficient atteint sa valeur minimale ; c'est-à-dire 0,07 ; le lubrifiant fonctionne dans ces conditions pendant plusieurs dizaines de cycles.
- Après l'évaporation de l'éther de pétrole, le coefficient de frottement remonte et forme un second plateau autour d'une nouvelle valeur moyenne proche de 0,13, identique à celle obtenue avec  $KC_8$ , durant une vingtaine de cycles.
- Enfin, le coefficient de frottement remonte vers des valeurs de l'ordre de 0,7.

Cette dernière valeur correspond à un frottement de type acier-acier et donc à la destruction du film formé au début de l'essai.

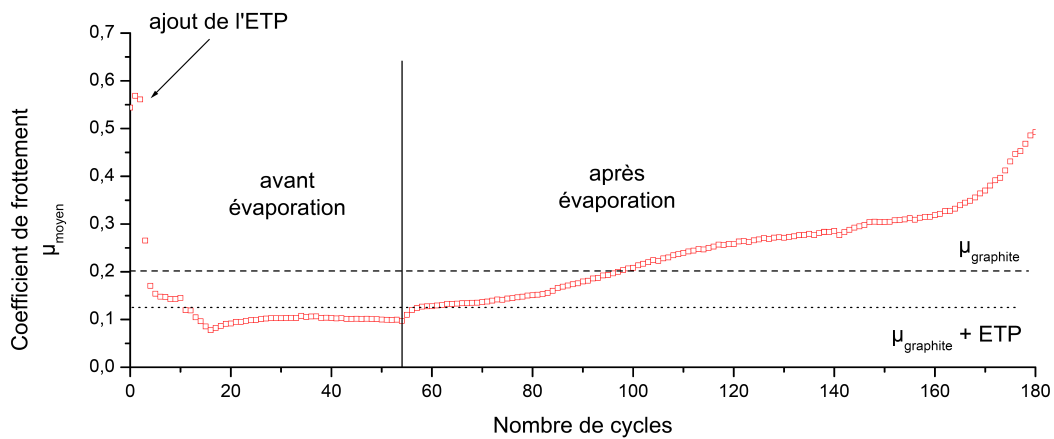


FIG. 5.38: Essais tribologiques en présence d'éther de pétrole de  $RbC_8$ . Les traits pointillés représentent le coefficient de frottement mesuré pour le graphite sous argon et en présence d'éther de pétrole.

### Essais tribologiques avec $CsC_8$

Les mesures effectuées sur  $CsC_8$  montrent une évolution rapide du coefficient de frottement vers des valeurs élevées comparables à celle de l'acier, soit 0,6 ; et au-delà. Il est toutefois possible de mesurer sur les premiers cycles des coefficients de frottement compris entre 0,15 et 0,20 mais sur une durée de 5 cycles dans le meilleur des cas. Le graphite intercalé avec du césium conserve sa couleur mordorée durant plusieurs minutes puis se décolore progressivement vers le noir.



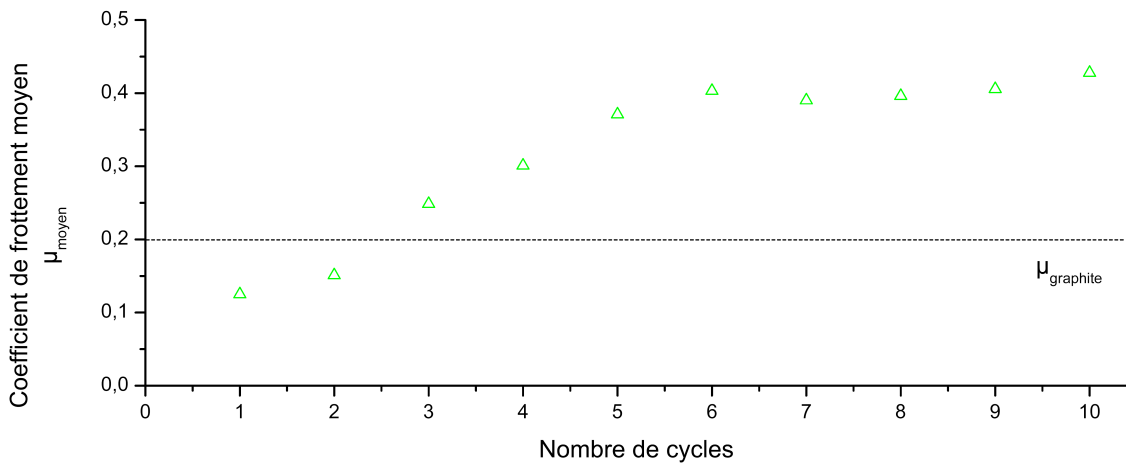


FIG. 5.39: Essais tribologiques en présence d'argon sec de  $C_{60}$ . Le trait pointillé représente le coefficient de frottement moyen mesuré pour le graphite sous argon.

Trois phases peuvent être observées, au cours des essais réalisés en présence d'éther de pétrole :

- La première correspond à la chute rapide de  $\mu$  qui accompagne l'introduction du liquide dans le contact.
- Ensuite le coefficient atteint sa valeur minimale, qui peut aller jusqu'à 0,11 mais est généralement proche de 0,15, soit le coefficient de frottement du graphite dans les mêmes conditions. Ces conditions sont maintenues pendant une vingtaine de cycles.
- Le coefficient de frottement dépasse 0,30 après une cinquantaine de cycles et augmente continuellement.

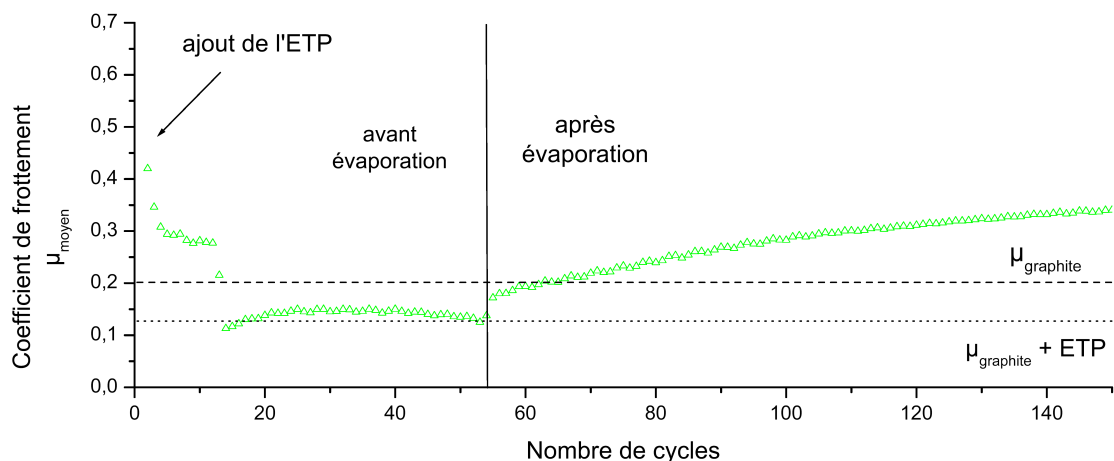


FIG. 5.40: Essais tribologiques en présence d'éther de pétrole de  $C_{60}$ . Les traits pointillés représentent le coefficient de frottement mesuré pour le graphite sous argon et en présence d'éther de pétrole.

### Étude par spectroscopie Raman des tribofilms CIGs-A

L'acquisition des spectres Raman est pratiquée tout d'abord sur les composés déposés sur le substrat en acier par beurrage et dans les cicatrices d'usure, en utilisant une cellule à la fois étanche et cryogénique afin d'enregistrer les spectres à basse température (120 K). Cette précaution est prise dans le double but d'éviter toute décomposition du composé par l'atmosphère ambiante et sa dégradation par l'échauffement provoqué par le laser, tel que cela a été reporté par Eklund *et al.* [129].

Toutefois, avant de présenter les données issues de nos expériences, nous nous proposons de rappeler quelques données issues de la bibliographie et relatives aux composés d'intercalation du graphite avec des alcalins.

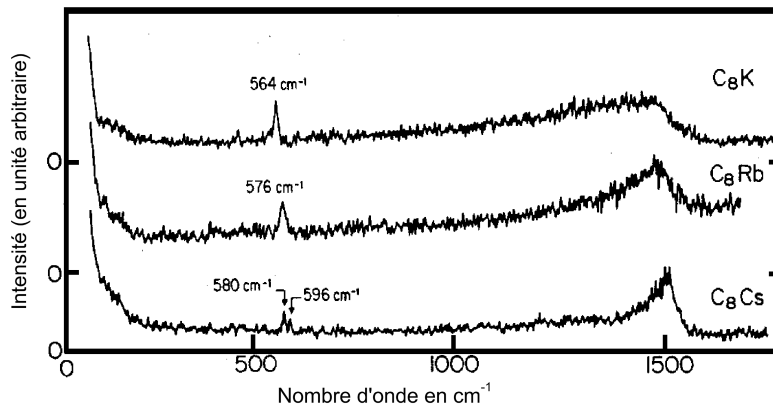


FIG. 5.41: Spectres Raman de  $KC_8$ ,  $RbC_8$  et  $CsC_8$  d'après Dresselhaus *et al.* à  $T=4$  K [61].

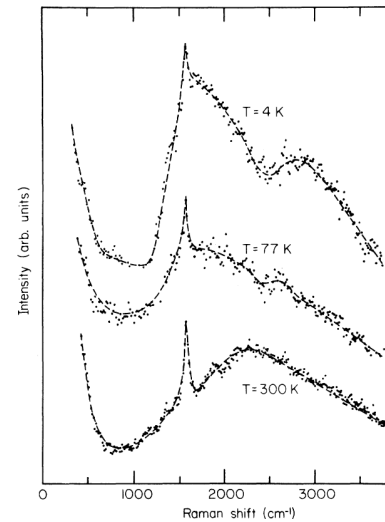


FIG. 5.42: Spectres Raman de  $LiC_6$  d'après Eklund *et al.* à 4 K, 77 K et 300 K [129].

Les descriptions des spectres de CIGs-A de stade 1 sont nombreuses dans la littérature, ils sont notamment signalés par Eklund *et al.* [129] [130], Nemanich *et al.* [131], Zanini *et al.* [132] et Dresselhaus *et al.* [61]. Nous reportons ces spectres dans les figures 5.41 et 5.42.

Ils présentent généralement une large bande qui s'étend de 1000 à 1600  $cm^{-1}$  avec un profil assymétrique de type Breit-Wigner [133]. D'après Dresselhaus *et al.* [61], ce sont les interactions entre les modes de phonons actifs du graphite et ceux du continuum qui contribuent à la formation de cette très large bande, qui est le signe d'une forte interaction entre l'intercalant et la structure-hôte et également d'un transfert de charge important de l'intercalant vers les feuillets de graphite [58]. Lorsque les essais sont réalisés

à température de l'hélium liquide, soit 4 K, cette large bande est localisée à  $1547\text{ cm}^{-1}$  dans  $KC_8$ ,  $1480\text{ cm}^{-1}$  dans  $RbC_8$  et  $1520\text{ cm}^{-1}$ , pour  $CsC_8$ . Ces positions sont décalées d'environ  $1\text{ cm}^{-1}$  si les spectres sont enregistrés à température ambiante [130] [129]. Un pic moins intense est observé dans le cas de  $KC_8$  vers  $564\text{ cm}^{-1}$ , et vers  $576\text{ cm}^{-1}$  pour  $RbC_8$ . Deux bandes de faibles intensités vers  $580$  et  $596\text{ cm}^{-1}$  apparaissent dans le cas de  $CsC_8$ .

Le spectre Raman de  $LiC_6$  (Fig.5.42) est différent : aucune bande entre  $500$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  n'est signalée, tandis qu'un pic est localisé aux environs du mode D du graphite, à  $1598\text{ cm}^{-1}$  avec une légère asymétrie de type Breit-Wigner.

Dans notre travail, les analyses spectroscopiques sont réalisées sur des films déposés sur l'acier et dans les traces d'usures de  $LiC_6$  et de  $RbC_8$ .

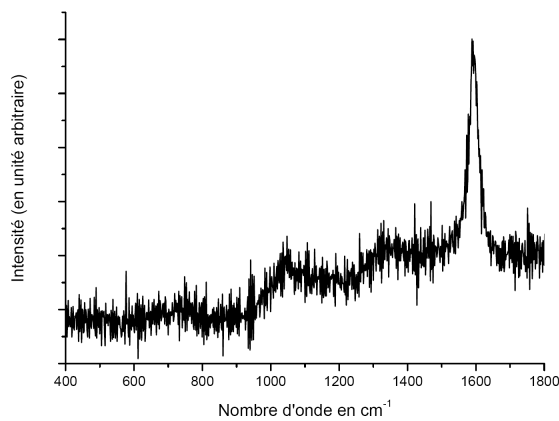


FIG. 5.43: Spectres Raman de  $LiC_6$  après dépôt. Les spectres sont enregistrés à  $T \approx 120\text{ K}$ .

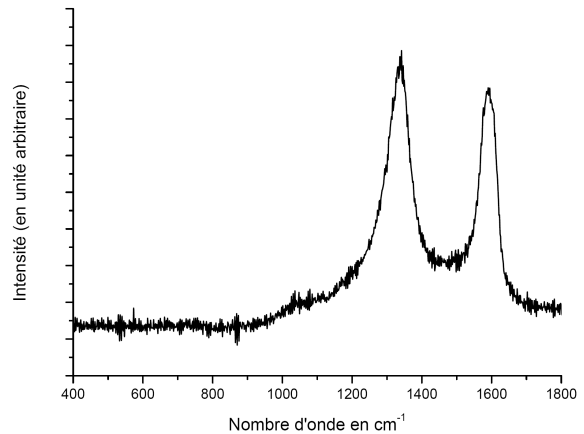


FIG. 5.44: Spectres Raman de  $LiC_6$  après frottement. Les spectres sont enregistrés à  $T \approx 120\text{ K}$ .

Avec des films  $LiC_6$  beurrés (Fig. 5.43), on observe une raie à environ  $1596\text{ cm}^{-1}$ , elle correspond au mode de vibration Raman de  $LiC_6$  décrit précédemment. Ce spectre présente d'autres bandes moins intenses vers  $1080\text{ cm}^{-1}$  et  $1350\text{ cm}^{-1}$  qui sont associées aux modes de vibration du graphite décrits dans la section 3.5.4. Le composé déposé sur l'acier contient donc également des structures aromatiques, ce qui signifie que le matériau est partiellement désintercalé.

Après une cinquantaine de cycles de frottement (Fig. 5.44), les spectres réalisés dans la trace présentent 2 modes caractéristiques du graphite à  $1350$  et  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Il y a donc eu apparition de structure graphitique polycristalline à l'endroit du frottement. Le lithium est donc éjecté de la structure-hôte durant l'essai. C'est le mélange résiduelle contenant du graphite, du lithium et du  $LiC_6$  qui conduit à la réduction du frottement.

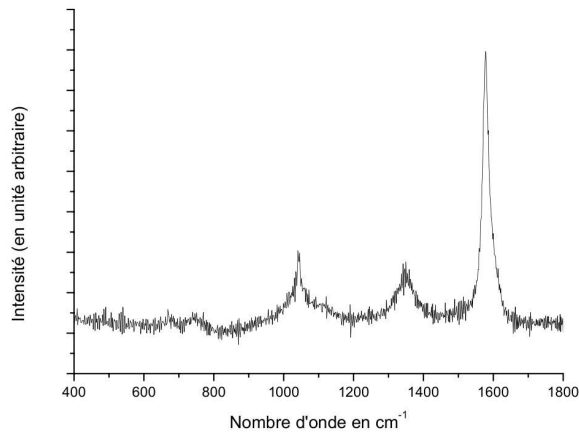


FIG. 5.45: Spectres Raman de  $RbC_8$  avant frottement. Les spectres sont enregistrés à  $T \approx 120$  K.

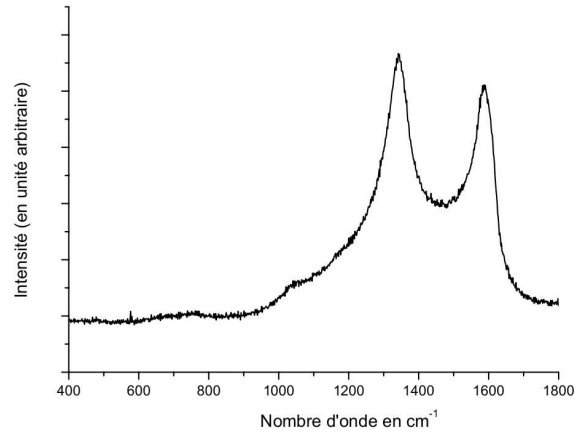


FIG. 5.46: Spectres Raman de  $RbC_8$  après frottement. Les spectres sont enregistrés à  $T \approx 120$  K.

Les dépôts de  $RbC_8$  ont un spectre caractéristique présenté à la figure 5.45, on y remarque la présence de 3 bandes. Celles à  $1080 \text{ cm}^{-1}$  et  $1350 \text{ cm}^{-1}$  peuvent être associées avec certitude aux modes du graphite polycristallin. Le troisième mode proche de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  peut être interprété à partir des études antérieures réalisées par Eklund *et al.* [130] sur les composés  $RbC_8$  de stade 2 et 3, qui sont identifiés par l'absence de la bande à  $576 \text{ cm}^{-1}$  et la présence d'une bande avec un fin profil. Ce pic est localisé à  $1602 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas de  $RbC_{24}$ , et à  $1605 \text{ cm}^{-1}$ , dans le cas de  $RbC_{36}$ . Nous avons donc à la surface de l'acier un film constitué d'un mélange de CIG de stade  $n$  supérieur ou égal à 1. Il y a donc désintercalation du composé suite à son dépôt sur l'acier, ce qui a été observé visuellement au cours de la préparation par un noircissement plus ou moins rapide.

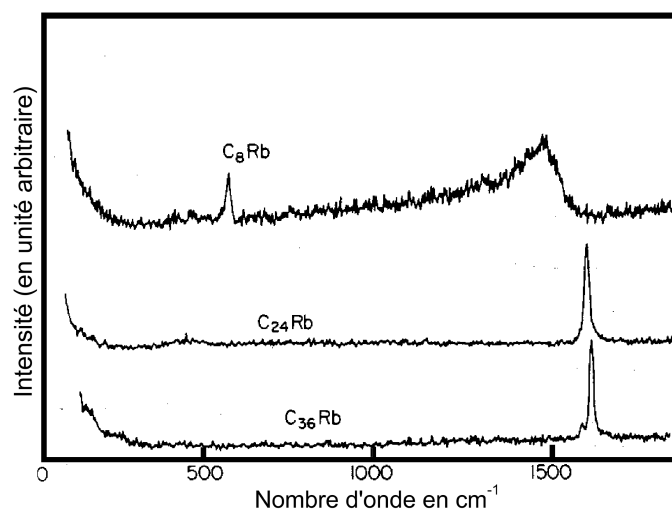


FIG. 5.47: Spectres Raman de  $RbC_8$  de stade 1, 2 et 3 d'après Dresselhaus *et al.* à  $T=77$  K [61].

Dans la trace, les spectres sont typiquement similaires à ceux obtenus avec du graphite suite à un test de frottement, avec les 2 modes D et G (Fig. 5.46). Le film déposé a donc

évolué par rapport au composé de départ. le tribofilm est donc constitué de composé d'intercalation de départ, de composés de stades supérieurs à 1 et de graphite désordonné.

### Discussion sur les essais tribologiques avec le substrat en acier 100C6

Ces essais sont réalisés sur des pastilles en acier avec une charge de 10 N et sous argon, ils montrent que les coefficients de frottement sont de l'ordre de 0,10, pour  $LiC_6$ , 0,12 pour  $KC_8$  et  $RbC_8$  et entre 0,15 et 0,2 pour  $CsC_8$ . Cependant, dans les 3 derniers cas, ces valeurs ne sont enregistrées que durant quelques cycles (Tab.5.10). On mesure une bonne stabilité du film de  $LiC_6$  alors que dans le cas des autres composés, celle-ci est difficilement mise en évidence.

CIGs	Argon
$LiC_6$	$0,10 \pm 0,01$
$KC_8$	$0,12 \pm 0,01$
$RbC_8$	$0,12 \pm 0,01$
$CsC_8$	$0,15 - 0,20 \pm 0,01$

TAB. 5.10: Coefficient de frottement de  $KC_8$ ,  $RbC_8$  et  $CsC_8$  sous argon.

Comme dans le cas du graphite, l'éther de pétrole est utilisé pour favoriser l'alimentation et ainsi la formation du tribofilm (Tab.5.11). La contribution du solvant est éliminée après son évaporation. Parfois, dans le cas de  $RbC_8$  et  $CsC_8$ , les essais montrent des valeurs du coefficient de frottement respectivement de l'ordre de 0,07 et 0,09, avant l'évaporation de l'éther de pétrole. Mais d'une manière générale, les mesures font apparaître que  $\mu$  est de l'ordre de 0,10 ( $RbC_8$ ) ou 0,13 ( $KC_8$  et  $CsC_8$ ) au démarrage. Après évaporation du liquide, le coefficient de frottement de  $RbC_8$  vaut 0,13; celui de  $CsC_8$  est égal à 0,18; il équivaut à 0,20 dans le cas de  $LiC_6$  et à 0,25; dans le cas de  $KC_8$ .

L'évolution du coefficient de frottement au cours des essais ainsi que le changement de la couleur du composé met en évidence que le matériau s'est transformé. Les analyses par spectroscopie Raman confirment le processus de désintercalation des CIGs dès leurs dépôts sur le substrat en acier et ont permis de révéler la présence de composé totalement désintercalé.

La désintercalation peut être causée soit par un phénomène électrochimique et/ou mécanique (pression et cisaillement). D'un point de vue électrochimique, on peut considérer

CIGs	Ether de pétrole	Ether de pétrole
	avant évaporation	après évaporation
$LiC_6$	$0,10 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$
$KC_8$	$0,13 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$
$RbC_8$	$0,10 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$
$CsC_8$	$0,13 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,01$

TAB. 5.11: Coefficient de frottement de  $KC_8$ ,  $RbC_8$  et  $CsC_8$  avant et après l'évaporation de l'éther de pétrole. Dans le cas de  $RbC_8$  et  $CsC_8$ , des minima du coefficient de frottement sont mesurés respectivement à 0,07 et 0,09.

que cette désintercalation est due au contact entre l'alcalin et le substrat en acier. L'alcalin migre alors vers le substrat métallique sous l'effet de leur différence de potentiel redox (effet de pile). Les valeurs des potentiel redox pour le fer et les métaux alcalins reportées dans le tableau 5.12 sont en accord avec cette supposition.

Corps	Couple	Valence	$E_{ox/red}^0$ (en V)
fer	$Fe^{2+}/Fe$	2	-0,45
lithium	$Li^+/Li$	1	-3,04
potassium	$K^+/K$	1	-2,93
rubidium	$Rb^+/Rb$	1	-2,98

TAB. 5.12: Potentiels redox standards pour le fer et les alcalins présents dans les CIGs-A étudiés. Les valeurs de  $E_{ox/red}^0$  sont données par rapport à l'électrode normale à hydrogène et pour une solution normale, d'après [134].

Les résultats relatifs aux propriétés tribologiques intrinsèques montrent une amélioration de ces dernières par rapport aux mesures effectuées avec le graphite. Plusieurs paramètres peuvent être responsables de ce résultat :

- le CIG-A conserve un caractère mécanique bidimensionnel ;
- des gaps de van der Waals apparaissent dans le composé suite à la désintercalation ;
- les tensions superficielles des cristallites formant le tribofilm sont modifiées par le métal alcalin désintercalé.

En effet, si l'on admet que le frottement est un phénomène occurring entre les feuillets du composé à structure lamellaire, alors le frottement est conditionné par la nature des

interactions entre ces feuillets. Rappelons les résultats portant sur les propriétés électroniques des CIGs-A : bien que le remplissage des états électroniques par les charges provenant de l'intercalant conduit à une augmentation de la conductivité électrique dans toutes les directions du réseau cristallin (aspect tridimensionnel de la conductivité électrique), l'analyse de la dispersion entre les états électroniques associés à la structure-hôte et à l'intercalant nous a amené à penser que ces matériaux ont conservé leur caractère bidimensionnel d'un point de vue mécanique et que leurs propriétés tribologiques devaient être comparables à celles de composés lamellaires tels que le graphite ou les CIGs- $MCl_x$ .

On peut aussi considérer que la désintercalation du CIG conduit à l'apparition d'espaces interfeuillets vacants qui seraient à l'origine de la réduction du frottement. Toutefois, cette hypothèse est-elle toujours valable dans le cas d'un substrat inerte ? Le substrat métallique pouvant provoquer une désintercalation électrochimique, il peut être remplacé par un substrat en saphir monocristallin. Si la désintercalation est aussi d'origine mécanique, l'usage de ce substrat inerte chimiquement le révélera.

Enfin, le matériau à l'intérieur du contact peut aussi être modélisé non seulement comme un empilement de feuillets mais aussi comme une agglomération de cristallites. Le frottement est alors considéré à la fois en terme de cisaillement entre feuillets et aussi en fonction du déplacement relatif des cristallites. Ces déplacements étant conditionnés par les énergies de surface des cristallites constituant le composé. Avec le phénomène de désintercalation, le tribofilm est vraisemblablement un mélange de CIG de stade supérieur ou égal à 1, de graphite et d'intercalant (le métal alcalin) dans des proportions *a priori* stochastiques. La présence d'intercalant autour des cristallites peut alors modifier leurs énergies de surfaces et ainsi changer leurs propriétés réductrices de frottement. Néanmoins, cette hypothèse est invalidée par les essais réalisés avec les CIGs-A en présence d'éther de pétrole, car la réduction de frottement n'est pas stabilisée durant ces essais et au contraire se détériore progressivement jusqu'à la destruction du tribofilm.

Le paragraphe suivant présente une série d'expériences dans lesquelles le système bille/plan est en saphir (Sec.5.5.2). La section 5.5.3 décrit le comportement tribologique d'un mélange de graphite et de métal alcalin, nous y proposons des tests sur un échantillon de lithium déposé à la surface d'un substrat en acier et recouvert de graphite. L'interprétation de ces essais sera complétée au moyen d'analyses par spectrométrie Raman.

### 5.5.2 Essais tribologiques sur substrat de saphir

Avant tout, des tests tribologiques sont effectués sur le substrat vierge. Les caractéristiques des billes et des plans en saphir sont présentées dans les tableaux 5.13 et les nouveaux paramètres opérationnels, dans le tableau 5.14. Dans ces conditions, le diamètre du contact de Hertz vaut  $70 \mu\text{m}$ , la pression maximale, 2 GPa et la pression moyenne est de l'ordre de 1,3 GPa. Notons que la rugosité de ces éléments est très inférieure à celle des plans et des billes en acier. En effet, les mesures au profilomètre optique montrent que la rugosité moyenne ( $S_a$ ) est égale à 13 nm. Ces conditions de surface vont rendre difficile le dépôt par beurrage.

Diamètre du plan	20 mm	Module d'Young ( $E$ )	380 Gpa
Épaisseur du plan	2 mm	Module de Poisson ( $\nu$ )	0,3
Diamètre de la bille	9,5 mm	Dureté Vickers ( $HV$ )	25-30 GPa

TAB. 5.13: Caractéristiques mécaniques et géométrie des éléments en saphir.

Charge appliquée ( $F_N$ )	5 N	Diamètre du contact de Hertz ( $a$ )	$70 \mu\text{m}$
Pression maximale ( $P_0$ )	$\sim 2$ Gpa	Pression moyenne ( $P_m$ )	1,3 Gpa
Vitesse de glissement ( $v_g$ )	$3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$	Température ( $T$ )	$25^\circ\text{C}$

TAB. 5.14: Paramètres opérationnels dans le cas d'un couple bille/plan en saphir.

Les tests tribologiques montrent que le saphir a un coefficient de frottement compris entre 0,24 et 0,30. Sur l'essai présenté en figure 5.48, au départ, le coefficient de frottement est faible puis augmente très rapidement jusqu'à un maximum de 0,4 puis progressivement pendant un vingtaine de cycles. Après cette période de rôdage,  $\mu$  atteint une valeur stable de 0,24 qui est maintenue durant des dizaines de cycles.

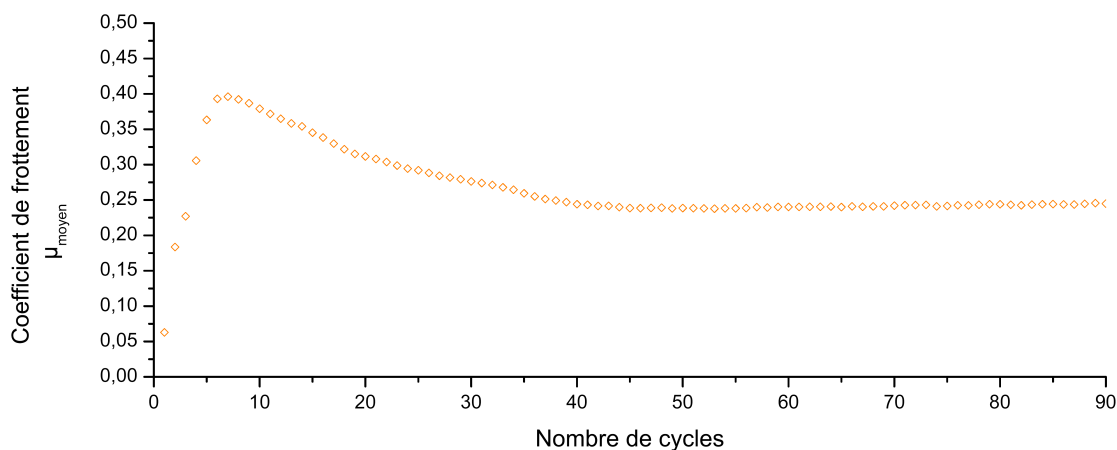


FIG. 5.48: Essais tribologiques d'un substrat en saphir en présence d'argon sec.



En présence d'éther de pétrole (Fig. 5.49), le coefficient de frottement est plus faible et sa mesure est comprise entre 0,14 et 0,15. Une fois l'éther de pétrole évaporé,  $\mu$  augmente jusqu'à 0,18, cette étape peut durer jusqu'à 100 cycles, sans jamais remonter aux valeurs obtenues sous argon sec. Il est probable qu'un résidu du processus de séchage soit présent à la surface du saphir et contribue à la stagnation du coefficient de frottement à cette valeur.

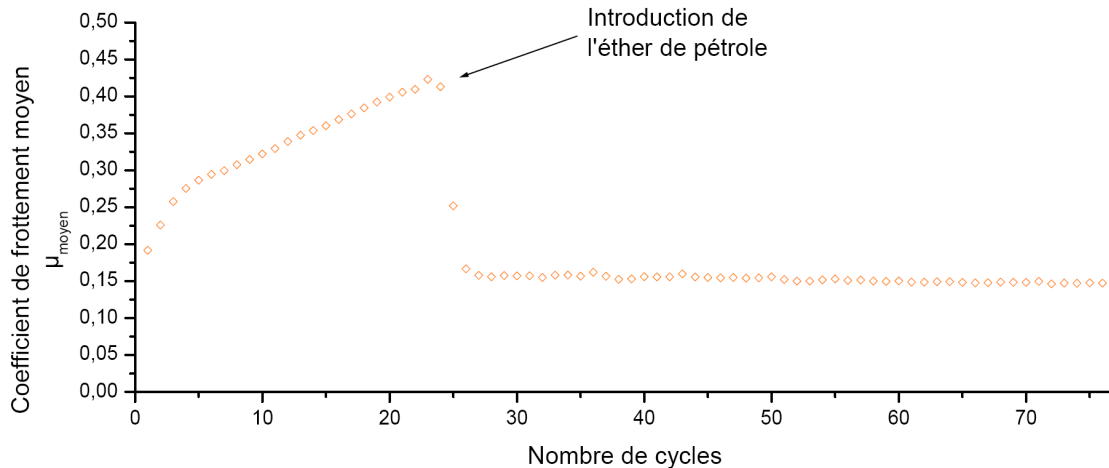


FIG. 5.49: Essais tribologiques d'un substrat en saphir en présence d'éther de pétrole.

Ces nouvelles données serviront de référence pour les tests tribologiques qui vont être effectués avec 3 des 4 CIGs-A de notre étude, en effet, aucun résultat ne sera présenté avec  $CsC_8$  car nous n'en disposons plus au moment d'effectuer ces expérimentations.

### Essais tribologiques avec $LiC_6$

Rappelons que le composé d'intercalation au lithium a été préparé à partir de HOPG. Une fine paillette de  $LiC_6$  fraîchement clivée, et donc débarrassée des produits de réduction de l'électrolyte, est coincée entre le plan et la bille en saphir, et une paillette témoin est conservée au cours de l'essai afin de vérifier la coloration du CIG-A. Le film est difficilement applicable sur l'alumine. Les coefficients de frottement mesurés sont de 0,10 et on atteint parfois, durant plusieurs dizaines de cycles, des minima allant jusqu'à 0,07 (Fig. 5.50). Après les tests l'échantillon témoin demeure jaune métallique. Ces données sont comparables à celles obtenues sur l'acier et montrent à nouveau la bonne durabilité de ce composé.

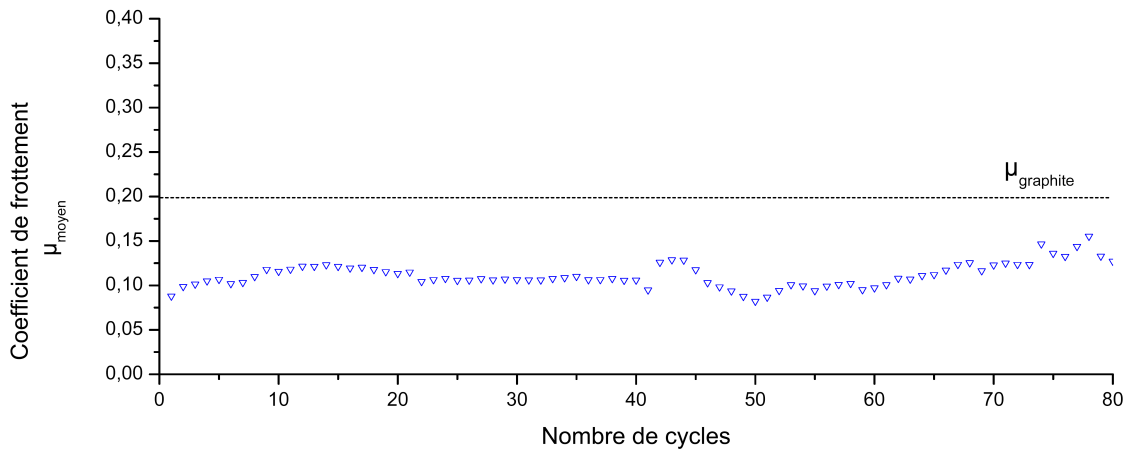


FIG. 5.50: Essais tribologiques sur un substrat en saphir et sous argon de  $LiC_6$ . Le trait pointillé représente le coefficient de frottement moyen mesuré pour le graphite sous argon.

La figure 5.51 est caractéristique des essais effectués avec  $LiC_6$  en présence d'éther de pétrole. Alors que dans le cas du graphite on constate une diminution du coefficient de frottement de 0,30 à 0,12; dans le cas de  $LiC_6$  l'ajout d'un hydrocarbure léger ne modifie pas considérablement les propriétés réductrices de frottement, et les mesures sont de l'ordre de 0,10; parfois 0,09. Le film est maintenu dans le contact durant une cinquantaine de cycles, et même après l'évaporation de l'hydrocarbure cette valeur est conservée parfois sur plus de 100 cycles. Le composé d'intercalation témoin garde sa couleur jaune métallique pendant l'essai et même au-delà.

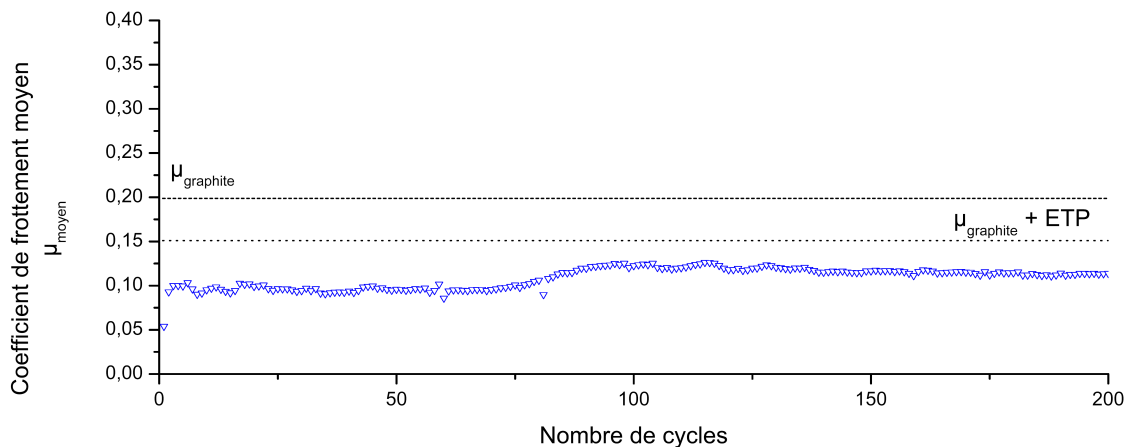


FIG. 5.51: Essais tribologiques sur un substrat en saphir et en présence d'éther de pétrole de  $LiC_6$ . Le trait pointillé représente le coefficient de frottement moyen mesuré pour le graphite sous argon et en présence d'éther de pétrole.

Essais tribologiques avec  $KC_8$ 

À l'instar des tests avec  $LiC_6$ , une paillette de  $KC_8$  a été coincée entre la bille et le plan en saphir pour réaliser les tests. Comme le montre la figure 5.52, les tests débutent généralement avec un coefficient de frottement faible compris entre 0,10 et 0,12 durant 5 à 10 cycles. Puis  $\mu$  augmente vers des valeurs supérieures à celle mesurées sur le saphir vierge, ces valeurs sont souvent d'environ 0,4.

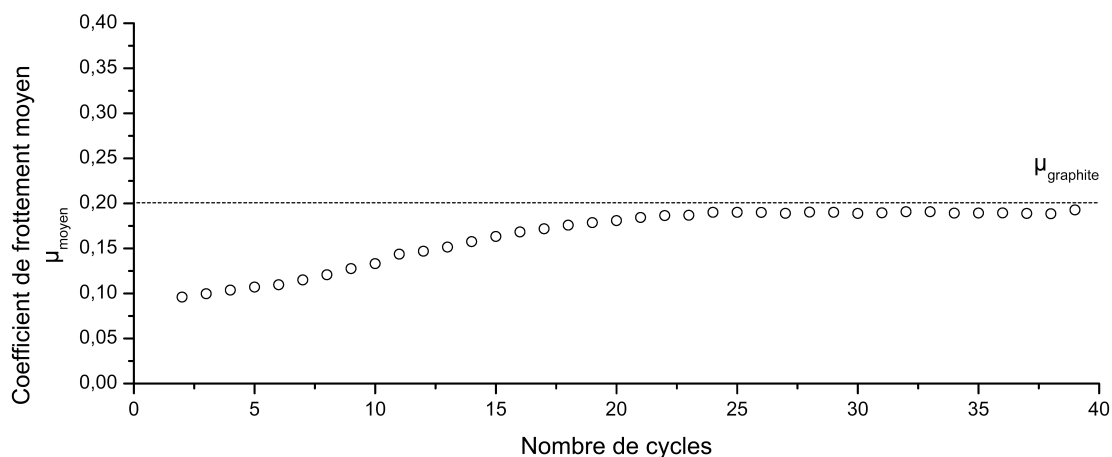


FIG. 5.52: Essais tribologiques sur un substrat en saphir et sous argon de  $KC_8$ . Le trait pointillé représente le coefficient de frottement moyen mesuré pour le graphite.

Avec l'éther de pétrole (Fig. 5.53), le coefficient de frottement est réduit jusqu'à 0,06 durant près de 10 cycles et augmente vers 0,13 progressivement. Cette dernière valeur se maintient après évaporation de l'hydrocarbure. La pastille témoin présente un composé de couleur mordorée à la fin des tests.

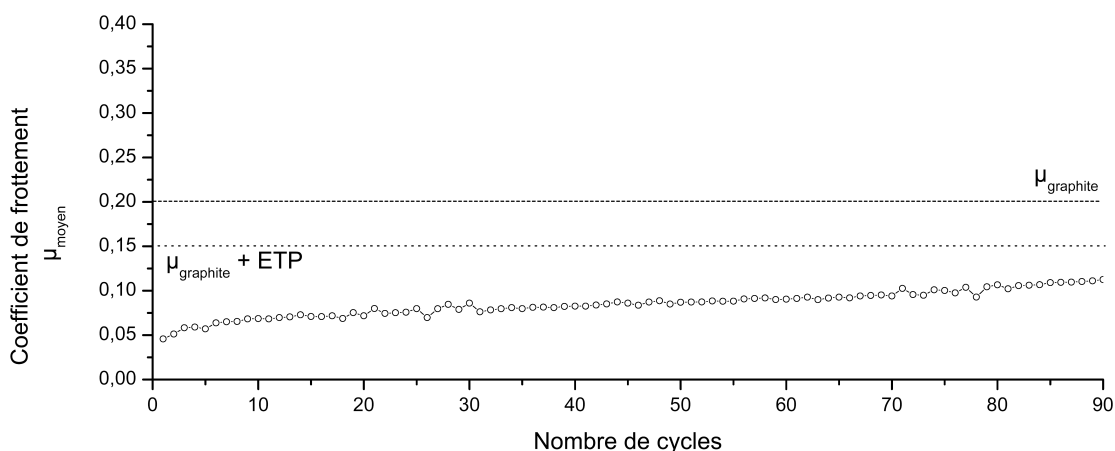


FIG. 5.53: Essais tribologiques sur un substrat en saphir et en présence d'éther de pétrole de  $KC_8$ . Le trait pointillé représente le coefficient de frottement moyen mesuré pour le graphite en présence d'éther de pétrole.

Essais tribologiques avec  $RbC_8$ 

Le coefficient de frottement de  $RbC_8$  est mesuré avec une valeur faible au début de l'essai mais qui se maintient rarement plus de quelques cycles, le coefficient de frottement se stabilise par la suite autour de 0,25 jusqu'à la fin des tests, ce qui semble être la valeur du coefficient de frottement du saphir sous argon. Les nouvelles conditions opérationnelles n'ont apparemment pas permis de former de film de  $RbC_8$  présentant une bonne tenue sur le substrat en alumine à partir de composés en poudre.

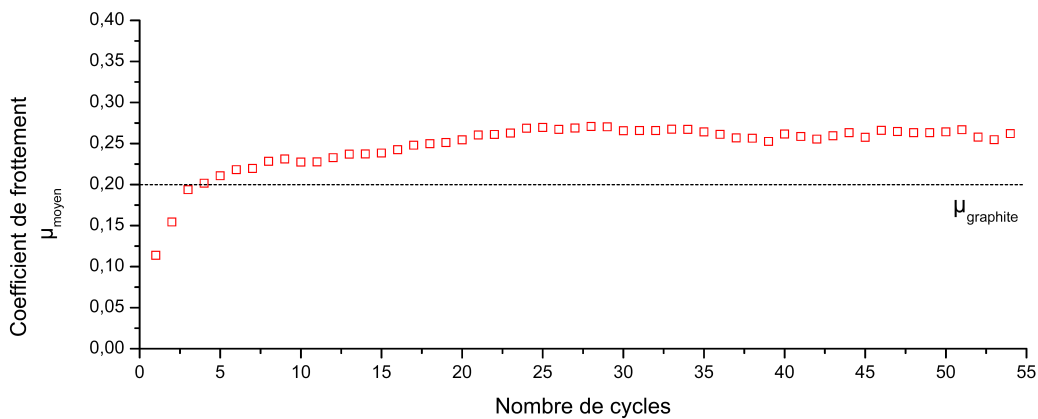


FIG. 5.54: Essais tribologiques sur un substrat en saphir et sous argon de  $RbC_8$ . Le trait pointillé représente le coefficient de frottement moyen mesuré avec le graphite sous argon.

L'adjonction d'éther de pétrole conduit à un phénomène en 2 étapes (Fig. 5.55) :

- Au départ,  $\mu$  est faible, environ 0,12 ; et cela durant moins de 10 cycles.
- Puis  $\mu$  se stabilise à 0,20.

Aucune évolution du coefficient de frottement n'est constatée après l'évaporation de l'éther de pétrole. Le composé d'intercalation a conservé sa couleur caractéristique au cours de ces 2 essais, sous argon et en présence de l'hydrocarbure aliphatique.

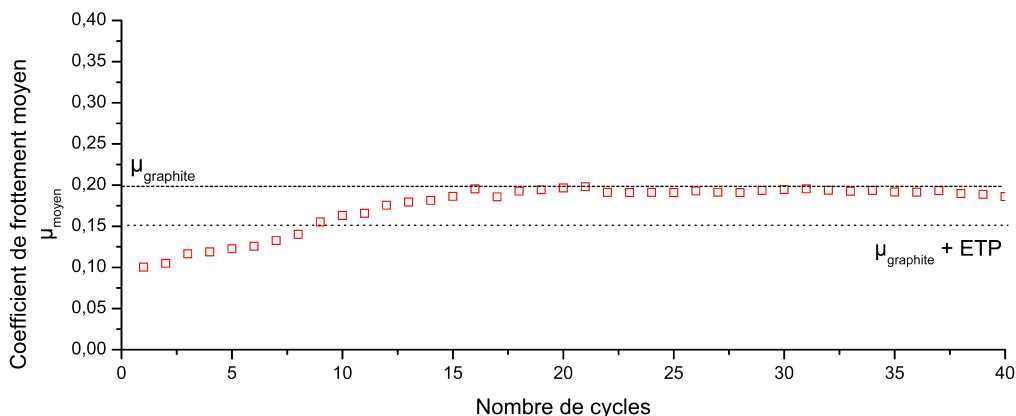


FIG. 5.55: Essais tribologiques sur un substrat en saphir et en présence d'éther de pétrole de  $RbC_8$ . Le trait pointillé représente le coefficient de frottement moyen mesuré pour le graphite sous argon et en présence d'éther de pétrole.

### Analyses des tribofilms par spectroscopie Raman

L'acquisition des spectres Raman est effectuée avec des plans en saphir sur lesquels les composés purs  $KC_8$  et  $RbC_8$  ont été déposés par beurrage, ces plans sont conditionnés dans une cellule hermétique pour éviter toute dégradation des matériaux par l'atmosphère ambiante.

Des analyses spectroscopiques sont tout d'abord réalisées à température ambiante sur des films initiaux et des films frottés de  $RbC_8$ .

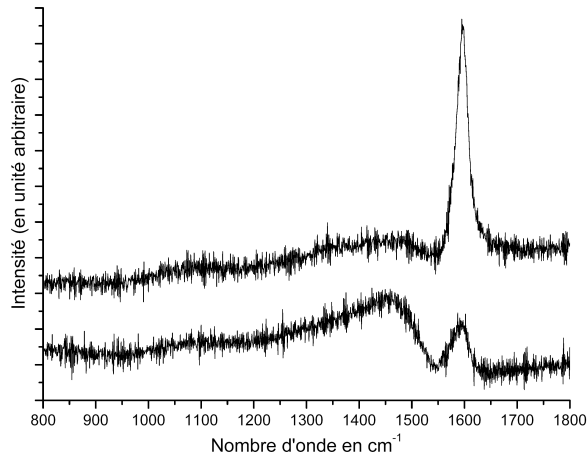


FIG. 5.56: Spectres Raman de  $RbC_8$  après dépôt sur un substrat en saphir. Les spectres sont enregistrés à  $T \approx 120$  K.

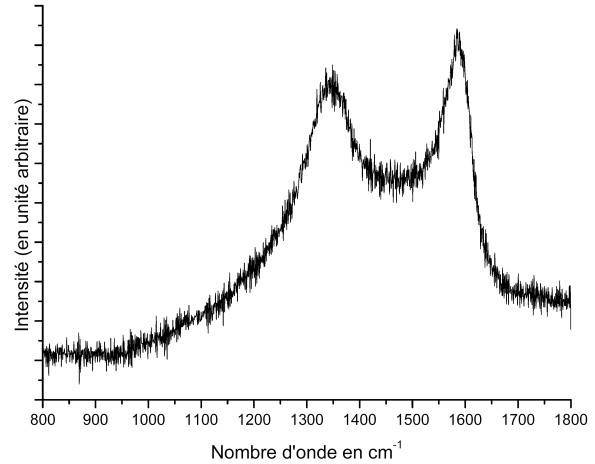


FIG. 5.57: Spectres Raman de  $RbC_8$  après frottement sur un substrat en saphir. Les spectres sont enregistrés à  $T \approx 120$  K.

Avec des films beurrés (Fig. 5.56), on observe 2 variétés de spectres, les premiers avec une raie unique, localisée vers  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , et les seconds présentent en plus de cette raie proche de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , une bande dont le profil asymétrique rappelle la bande typique de  $RbC_8$ . En se référant aux travaux de Eklund *et al.* [130] [129], on peut considérer que le film déposé sur le substrat est constitué d'un mélange de  $RbC_8$  et de composés de stade supérieur à 1. Les spectres réalisés dans les traces d'usure, dont l'un d'eux est illustré dans la figure 5.57, révèlent la présence de bandes associées au pics des modes G et D du graphite. Après frottement, il y a apparition de graphite dans le contact. Le rapport de l'intensité des pics D et G ( $R = \frac{I_D}{I_G}$ ) permet de préciser que les particules dans le contact ont une longueur de cohérence ( $L_a$ ) voisine de  $25 \text{ \AA}$ .

À partir de tests tribologiques similaires, des spectres Raman ont aussi été acquis pour le composé  $KC_8$ . La figure 5.58 présente les spectres caractéristiques de ce composé avant et après frottement. Le spectre avant frottement montre la présence de  $KC_8$  avec un pic fin vers  $564 \text{ cm}^{-1}$  et un large pic avec un profil de type Breit-Wigner centré autour de  $1545 \text{ cm}^{-1}$ . Un autre pic, plus fin est présent vers  $1600 \text{ cm}^{-1}$  et est caractéristique de la

présence de composé de stade supérieur à 1. Après frottement, il apparaît 2 larges pics dont les positions sont comparables au mode D et G du graphite ayant subi un test de frottement.

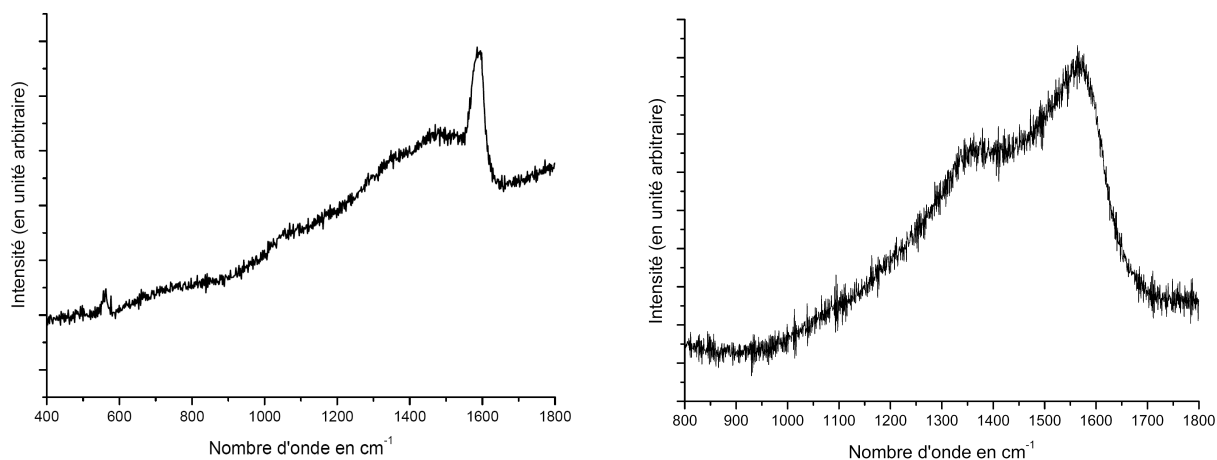


FIG. 5.58: Spectres Raman de  $KC_8$  avant frottement, à gauche, et après frottement, à droite, sur un substrat en saphir. Les spectres sont enregistrés à  $T \approx 120$  K.

Dans ces 2 cas présentés dans ce paragraphe, les composés  $RbC_8$  et  $KC_8$  se sont donc désintercalés par voie mécanique.

### Discussion sur les essais tribologiques avec le substrat en saphir

Le saphir est un matériau inerte chimiquement, et les essais tribologiques réalisés avec ce substrat permettent, par comparaison, de mettre en valeur l'influence de l'acier sur le comportement tribologique des CIGs-A. Dans tous les cas, la couleur associée aux CIGs-A est conservée pendant les essais avec les plans et les billes en saphir. Ceci confirme bien que la désintercalation électrochimique induite par le substrat en acier provoque la désintercalation des CIGs-A.

L'emploi du substrat en saphir a permis de corroborer les valeurs du coefficient de frottement intrinsèque de la plupart des CIGs-A de notre étude hors processus de désintercalation électrochimique. D'une manière générale, les films tribologiques formés avec ces composés ont des coefficients de frottement voisins de 0,12 et peuvent parfois atteindre 0,09 dans le cas de  $LiC_6$  et  $KC_8$ .

L'utilisation de l'hydrocarbure léger a contribué à la formation de films tribologiques plus stables que sous atmosphère d'argon sec avec les composés  $LiC_6$  et  $KC_8$ . Les mesures de  $\mu$  sont généralement plus faibles en présence d'hydrocarbure qu'avec l'atmosphère d'argon sec, mais cette réduction n'est pas aussi importante que dans le cas du graphite.

Avec  $LiC_6$ , il n'y a pratiquement aucune différence. Ce qui n'est pas le cas de  $RbC_8$  dont les essais avec l'alumine n'ont pas permis d'optimiser son adhésion et sa durée de vie au cours du frottement.

L'analyse par spectroscopie Raman des composés initiaux et des films tribologiques de  $RbC_8$  et  $KC_8$  a confirmé la désintercalation de composés d'origine, au cours du frottement (effet de la pression et du cisaillement). Dans le cas d'un substrat en acier, il est probable que cette désintercalation soit due à des contraintes d'origine à la fois chimique et mécanique.

La mise en évidence de meilleures propriétés tribologiques des CIGs-A par rapport au graphite dans le cas des substrats en saphir permet d'exclure l'influence de la désintercalation électrochimique sur les propriétés de frottement, mais ne permet pas d'éliminer l'effet de la désintercalation tribo-induite, ni les modifications des interactions entre cristallites provoquées par la présence de métal alcalin sur leur périphérie.

### 5.5.3 Comportement tribologique du mélange lithium-graphite

Afin d'étudier l'effet de la présence du métal alcalin à la surface de cristallites de graphite, des essais tribologiques ont été menés avec le lithium seul puis avec un mélange de graphite et de lithium afin d'apprécier le comportement d'un tel mélange au cours du frottement. Ces tests sont réalisés sur un substrat en acier 100C6. Le graphite (UF4) est utilisé sous forme de poudre.

Des tests préliminaires ont été effectués avec une pastille d'acier recouverte de lithium. Lors du dépôt, le métal alcalin s'applique et adhère facilement sur la surface, les excès sont soigneusement éliminés, il en résulte une couverture brillante sur le disque métallique.

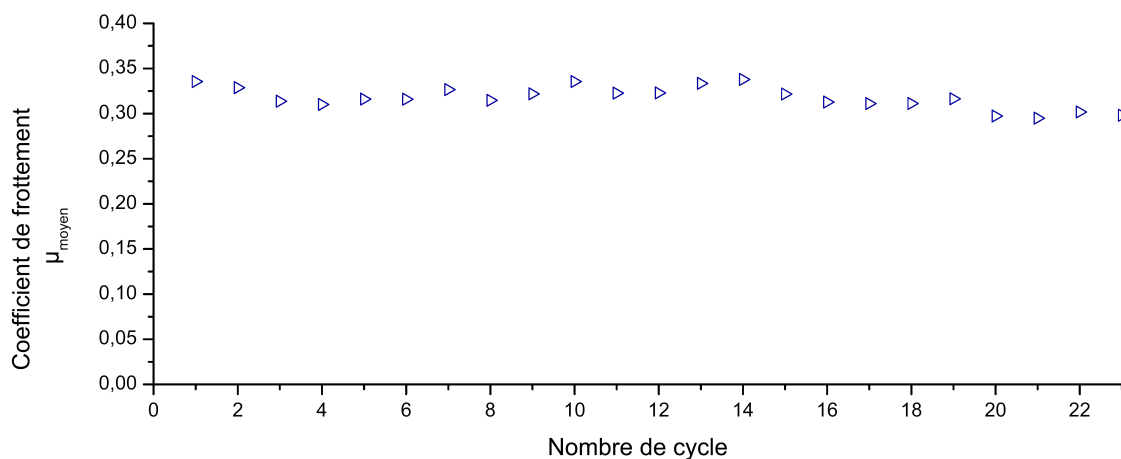


FIG. 5.59: Essais tribologiques sur un substrat en acier et sous argon du lithium.

Les résultats, dont l'un d'eux est présenté dans la figure 5.59, montrent que le coefficient de frottement du dépôt de lithium est élevé. Au cours de ces essais un coefficient de frottement de l'ordre de 0,35 est mesuré, cette valeur est difficilement reproductible car le dépôt de lithium provoque régulièrement le collage de la bille sur le plan.

Dans le test suivant, le même type de dépôt de lithium est utilisé sur une pastille en acier. De la poudre de graphite de type UF4 est déposée en addition sur l'échantillon. Les résultats sont présentés sur la figure 5.60. Le coefficient de frottement est élevé au départ (environ 0,4) et diminue progressivement, pour atteindre une valeur minimale de 0,10. Cette valeur est inférieure à celle du lithium seul et du graphite. Après plus de 300 cycles, le coefficient de frottement augmente vers 0,4 et parfois au-delà.

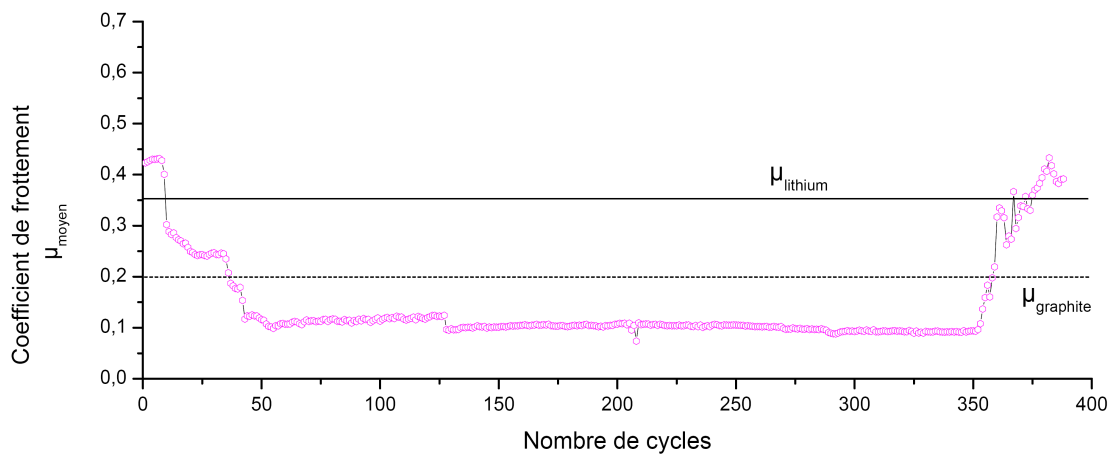


FIG. 5.60: Essais tribologiques sur un substrat en acier, sous argon, d'un mélange de lithium et de graphite.

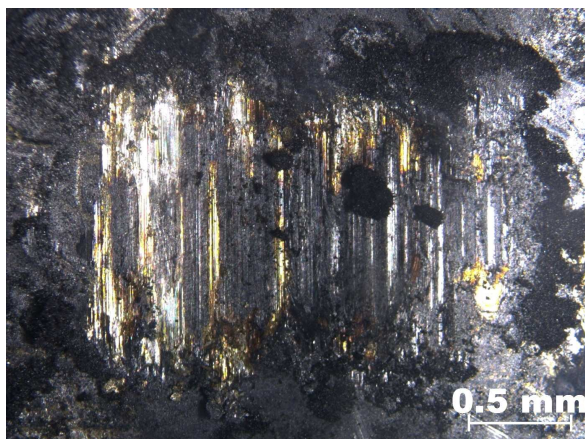


FIG. 5.61: Image en microscopie d'un substrat en acier recouvert d'un mélange lithium-graphite après frottement sous argon. Des particules de couleur jaune apparaissent dans certaines traces. Cette coloration est similaire à celle de  $LiC_6$ .

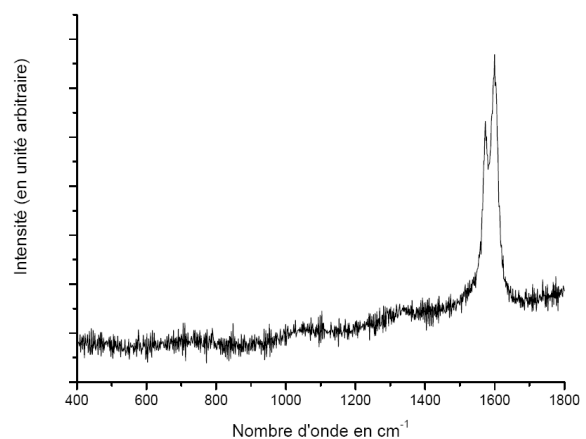


FIG. 5.62: Spectre Raman dans mélange graphite-lithium après frottement de particules de couleur jaune.



L'examen au microscope photonique de ces traces (Fig. 5.61) révèle la présence de particules jaunes avec des reflets métalliques. Cette couleur ainsi que la valeur du coefficient de frottement sont typiques du composé  $LiC_6$ . Cette diminution du coefficient de frottement est observée en utilisant des charges appliquées de 5 N ou 10 N et sous différentes atmosphères (argon, éther de pétrole et dodécane). Les spectres enregistrés en spectroscopie Raman, par exemple celui présenté sur la figure 5.62 dans laquelle apparaissent 2 pics très fins. Le premier pic, localisé vers  $1580\text{ cm}^{-1}$ , correspond au mode G du graphite, et le second, vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ , est le mode caractéristique de  $LiC_6$ , ce qui confirme la présence de particules de  $LiC_6$ . Les larges pics de faibles intensités à  $1080\text{ cm}^{-1}$  et  $1350\text{ cm}^{-1}$  corroborent la présence de graphite polycristallin.

Le composé d'intercalation du graphite avec du lithium a donc été synthétisé dans le contact. Ce mode de synthèse original n'est pas sans rappeler les composés obtenus par mécanosynthèse ou haute pression. En 1982, Mordkovich *et al.* [135] [136] furent les premiers à réaliser la synthèse de CIGs contenant du lithium, avec les stoechiométries  $LiC_2$ ,  $LiC_3$  et  $LiC_6$ , et au moyen de cellules hydrostatiques hautes pressions (entre 1 et 3,5 GPa). Nalimova et ses collaborateurs [137] reproduisent cette synthèse avec le lithium et le césium. Et plus récemment, Janot *et al.* ont proposé un autre mode de synthèse de ces CIGs "super-dense" par broyage mécanique des réactifs [138]. Notons que dans notre cas, le mode de synthèse présente une facilité de mise en œuvre et une durée d'obtention beaucoup plus aisée que ceux cités précédemment.

On peut de plus imaginer, toujours en se référant à la littérature, que l'on se trouve dans des conditions de synthèse pouvant favoriser la formation de CIGs super-denses (la pression maximum dans le contact est égale à 1,6 GPa). Ceux-ci se dégradent en  $LiC_6$  dès le retour à la pression ambiante.

La principale conclusion reste néanmoins que la présence d'alcalin à la surface des cristallites de graphite ne suffit pas pour provoquer la réduction du frottement, cette réduction est liée à la présence de  $LiC_6$  tribosynthétisé dans le contact.

## 5.6 Conclusion

L'intercalation de métaux alcalins dans le graphite, modifie la structure cristalline de la structure-hôte modérément. Les atomes de carbone y conservent leur motif hexagonal et les éléments intercalés forment des plans entre les feuillets de graphène. Le métal alcalin

transfère des charges électroniques vers la structure, la quantité de charge électronique transférée varie en fonction de la nature de l'intercalant. Dans cette nouvelle configuration, l'alcalin accroît l'espace entre les feuillets de graphène, impliquant une réduction des interactions de van der Waals entre plans de graphène.

Dans le cas de  $KC_8$ ,  $RbC_8$  et  $CsC_8$ , les orbitales des plans de graphène et de l'intercalant participent à des interactions électroniques essentiellement de type ionique. Il y a donc une augmentation de la conductivité électrique  $\sigma_c$  par l'intermédiaire de l'intercalant mais peu de modification sur les propriétés mécaniques bidimensionnelles du CIG-A. Ainsi, de bonnes performances réductrices de frottement sont attendues pour ces 3 composés

Les expériences tribologiques montrent que l'intercalation d'alcalins contribue à améliorer l'adhésion et à la formation du film lubrifiant sur le substrat. Les valeurs obtenues avec cette famille de composés sont inférieures à celle obtenues dans le cas du graphite. De plus, comme le met en avant la spectroscopie Raman, le composé se désintercale au cours du frottement. Des essais menés sur des substrats en saphir ont permis de préciser que cette désintercalation peut être provoquée soit par effet électrochimique, soit par effet mécanique. Il peut alors apparaître de nouveaux plans de glissement privilégiés dans le CIG et du métal alcalin peut être adsorbé à la surface des cristallites de CIG.

Dans le cas de  $LiC_6$ , l'ensemble des interactions électroniques, c'est-à-dire les recouvrements entre plans de graphène et ceux entre plans de graphène et intercalant, conduisent à un renforcement du caractère tridimensionnel du composé.

Alors qu'un coefficient de frottement supérieur à celui du graphite est attendu, les essais tribologiques réalisés avec  $LiC_6$  et des expériences complémentaires effectuées avec un mélange de graphite et de lithium ont montré que  $LiC_6$  présente un coefficient de frottement inférieur à celui du graphite. Les analyses spectrométriques ont permis de vérifier que ces propriétés sont causées effectivement par la présence du CIG dans le contact. Notons que ces expériences ont aussi permis de mettre en évidence la tribosynthèse de  $LiC_6$  dans le contact. Ce qui offre de nouvelles perspectives pour la synthèse de lubrifiants in situ.

Cependant notre modèle actuel ne permet pas d'interpréter les bonnes propriétés lubrifiantes de  $LiC_6$ . Des travaux supplémentaires devront permettre alors d'émettre de nouvelles hypothèses, prenant en compte par exemple la mobilité des ions lithium ou la modification du potentiel ressenti par les plans de graphène causée par l'intercalation et ainsi exploiter les idées exposées dans le modèle de Postnikov.



# 6 Cas des CIGs avec des fluorures et des graphites fluorés

**I**L est possible d'obtenir des CIGs en utilisant du fluor et des fluorures en tant que catalyseurs, nous nommerons de tels composés des CIGs- $MF_x$ . L'intercalation peut être réalisée à température ambiante et jusqu'au stade 1. Ces composés d'intercalation peuvent être traités à haute température et produisent des graphites fluorés ( $CF_x$ ). Des composés covalents fluorocarbonés sont déjà intensivement utilisés dans l'industrie pour leurs propriétés réductrices de frottement intéressantes comme le Téflon<sup>1</sup>. Les résultats d'essais tribologiques sur les CIGs- $MF_x$  et les  $CF_x$  sont présentés dans ce chapitre (Sec. 6.3). Une tentative de compréhension de leurs propriétés lubrifiantes sera faite avec l'aide de la spectroscopie Raman (Sec. 6.4.4). Nous débuterons par quelques rappels sur le fluor et les fluorures sélectionnés pour l'intercalation (Sec. 6.1), suivi de la description des processus qui se produisent lors de la fluoration des CIGs- $MF_x$ . L'étude par spectroscopie Raman de l'évolution des composés au cours du frottement permettra une meilleure compréhension de leurs propriétés tribologiques.

## 6.1 Le fluor et les fluorures

Le fluor est l'élément chimique le plus électronégatif et le plus réactif de tous. Le composé pur fut isolé par Henri Moissan en 1886, après plus de 70 ans de recherche. Il se présente à l'état libre sous la forme d'un gaz diatomique jaune pâle extrêmement corrosif et toxique. Il fait partie de la famille des halogènes et possède 9 électrons qui se répartissent dans le nuage électronique suivant la configuration  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Le fluor est extrêmement réactif, y compris avec certains gaz rares et acquiert sa stabilité par le gain d'un électron pour former un ion fluorure. Par combinaison, il peut former une grande variété de

---

<sup>1</sup> $\mu_{\text{téflon}} = 0,03 - 0,05$  et  $\mu_{\text{téflon-acier}} = 0,035 - 0,055$ [134]

composés, notamment des hexa-, penta-, tétra-, ou trifluorures. Par réaction entre la fluorine ( $CaF_2$ ) et l'acide sulfurique, on produit de l'acide fluorhydrique ( $HF$ ). Les composés d'intercalation du graphite présentés dans les sections suivantes sont issus de synthèses réalisées en présence de pentafluorure d'iode ( $IF_5$ ), de trifluorure de bore ( $BF_3$ ) et de fluorure de chlore ( $ClF_x$ ). Les trifluorures sont des molécules planes dans lesquelles le bore est au centre d'un triangle équilatéral (Fig.6.2). Le pentafluorure d'iode est une molécule à structure pyramidale à base carrée (Fig.6.1).

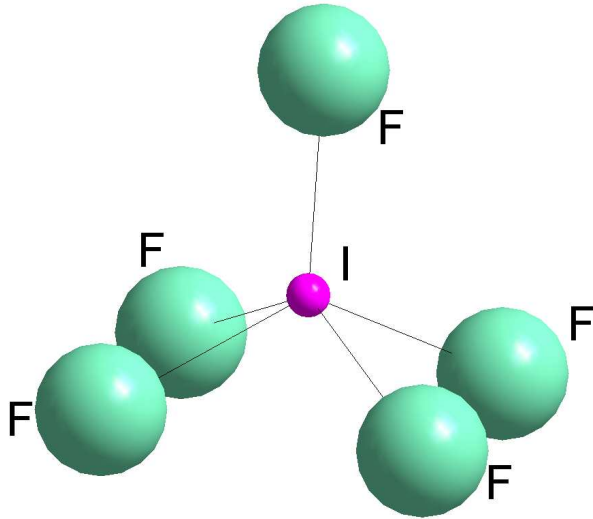


FIG. 6.1: Représentation de la molécule de pentafluorure d'iode.

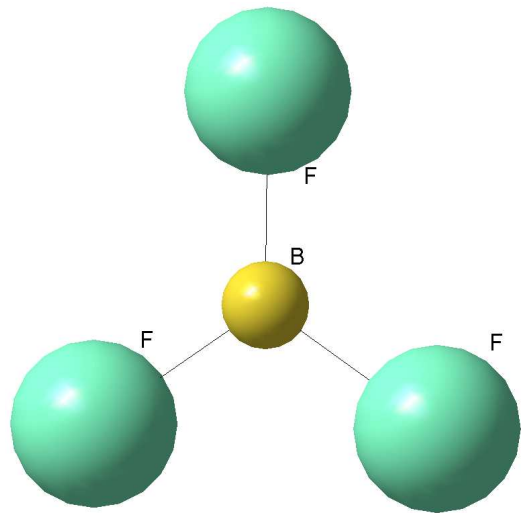


FIG. 6.2: Représentation de la molécule de trifluorure de bore.

## 6.2 Synthèse des CIGs- $MF_x$ et des graphites fluorés

La synthèse des composés d'intercalation du graphite avec des fluorures (CIGs- $MF_x$ ) et des graphites fluorés a été réalisée par le Laboratoire des Matériaux Inorganiques de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand. Du graphite naturel de Madagascar et industriel de type UF4 sont employés pour les synthèses des CIGs- $MF_x$  et des graphites fluorés testés dans ce travail. Les graphites fluorés commerciaux sont obtenus par réaction directe entre le fluor gazeux et le graphite à des températures comprises entre  $300^\circ$  et  $600^\circ\text{C}$ . Dans ces  $(CF_x)_n$ , nommés  $CF_{(HT)}^2$ , les liaisons carbone-fluor sont covalentes [139]. Les expériences tribologiques réalisées avec des  $CF_{(HT)}$  de référence conduisent à des coefficients de frottement compris entre  $\mu = 0,05$  et  $0,15$  [13].

<sup>2</sup>HT pour Haute Température.

À température ambiante, les synthèses de composés d'intercalation du graphite de stade 1 avec des fluorures peuvent être réalisées. Ainsi des  $CF_{(BT)}^3$  ont été produits en présence d'acide fluorhydrique,  $HF$ , de fluor gazeux,  $F_2$ , et d'un fluorure volatil tel que  $IF_5$ ,  $BF_3$  ou  $ClF_x$ . Hamwi et ses collaborateurs ont montré qu'un post-traitement de fluoration modifie la nature de la liaison C-F [140]. L'évolution de la structure en fonction du fluorure utilisé et de la température de fluoration est étudiée dans les paragraphes suivants.

### 6.2.1 Synthèse des CIGs- $IF_5$

Le composé de départ est obtenu à température ambiante, par réaction du graphite naturel de Madagascar avec un mélange gazeux de  $IF_5$ ,  $HF$  et  $F_2$ . Un composé de stoechiométrie  $CF_{0,73}(IF_5)_{0,02}(HF)_{0,06}$  est obtenu. Un traitement de recuit en présence de fluor gazeux est réalisé à des températures allant de  $100^\circ\text{C}$  jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  [141]. Le composé sera nommé  $\mathcal{A}(T_{rec})$  où  $T_{rec}$  est la température de recuit.

L'évolution de l'espace interfeuillet et du taux global de fluor est présentée dans la figure 6.3 en fonction de la température de recuit.

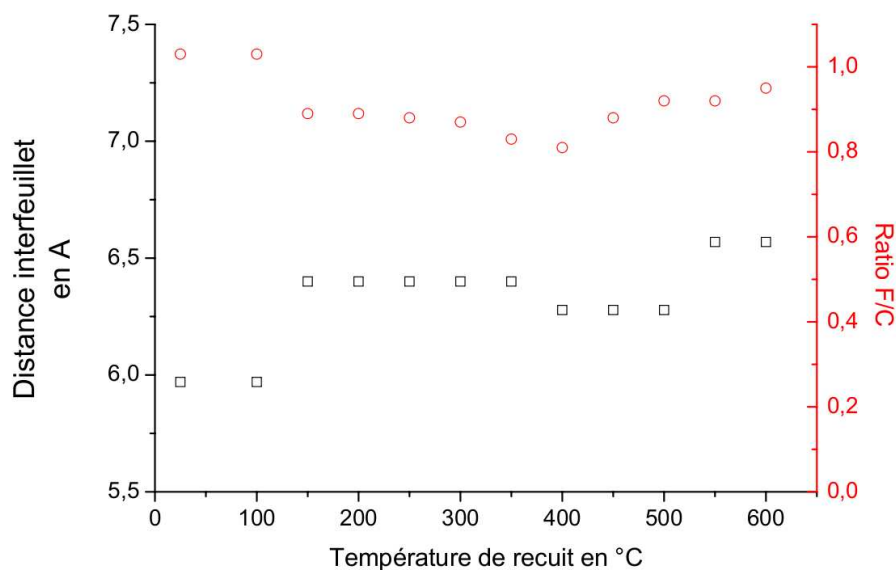


FIG. 6.3: Évolution de l'espace interfeuillet et du rapport F/C de la série  $\mathcal{A}$ , d'après [140].

<sup>3</sup>BT pour Basse Température.

La caractérisation physique et chimique des composés indique que :

- À température ambiante, le matériau résultant contient à la fois  $HF$  et  $IF_5$  intercalés. La liaison C-F est "semi-ionique" et les feuillets de graphène conservent leur planéité.
- Pour un recuit compris entre 100 et 150°C, les molécules d'acide fluorhydrique sont progressivement éliminées, l'élimination étant totale dès 150°C.
- Pour un recuit entre 150 et 400°C, le taux global de fluor diminue, les espèces chimiques  $IF_5$  se transforment en  $IF_6^-$ , la liaison C-F est semi-ionique et la planéité des feuillets de carbone est toujours maintenue.
- Pour des températures de recuit supérieures à 400°C, les espèces  $IF_6^-$  évoluent en  $IF_7$  et sont progressivement éliminées de l'espace interfeuillelet. Le taux de fluor augmente et des liaisons C-F covalentes apparaissent conduisant à la formation de domaines dans lesquels les cycles de carbone perdent leur aromaticité et adoptent une conformation chaise.
- À des températures de recuit supérieures à 500°C, les espèces  $IF_n$  ont totalement disparu de la structure, le ratio F/C est proche de 1, les liaisons C-F sont covalentes et la conformation chaise s'est étendue à tout le matériau [140].

Température de fluoration	Espèces intercalées	Hybridation des atomes de carbone	Nature de la liaison C-F
Matériau de départ	$IF_5$	$sp^2$	Semi-ionique
	$HF_n$ (HF, $HF_2^-$ )		
$100^\circ\text{C} < T_F < 300^\circ\text{C}$	$IF_5 \rightarrow IF_6^-$	$sp^2$	Semi-ionique
	Disparition des espèces $HF_n$ à $T_F > 150^\circ\text{C}$		
$300^\circ\text{C} < T_F < 400^\circ\text{C}$	$IF_5 \searrow$ $IF_6^- \nearrow$	$sp^2$	Semi-ionique
$400^\circ\text{C} < T_F < 550^\circ\text{C}$	Élimination des espèces $IF_n$	$sp^2 + sp^3$	Semi-ionique + Covalent
$T_F > 550^\circ\text{C}$	Aucune	$sp^3$	Covalent

TAB. 6.1: Évolution de la nature des espèces intercalées, de l'hybridation des atomes de carbone et de la nature de la liaison C-F pour la série  $\mathcal{A}$  en fonction de la température de recuit [140].

### 6.2.2 Synthèse des CIGs- $BF_3$

La synthèse de cette série de composés est réalisée en utilisant le procédé développé par C. Delabarre [142]. La fluoration est effectuée à l'aide d'un mélange  $BF_3$ -HF- $F_2$ . Le composé sera nommé  $\mathcal{B}(T_{rec})$ .

La figure 6.4 présente l'évolution de la distance  $d_g$  et du taux global de fluoration en fonction de  $T_{rec}$ , la température de recuit [143].

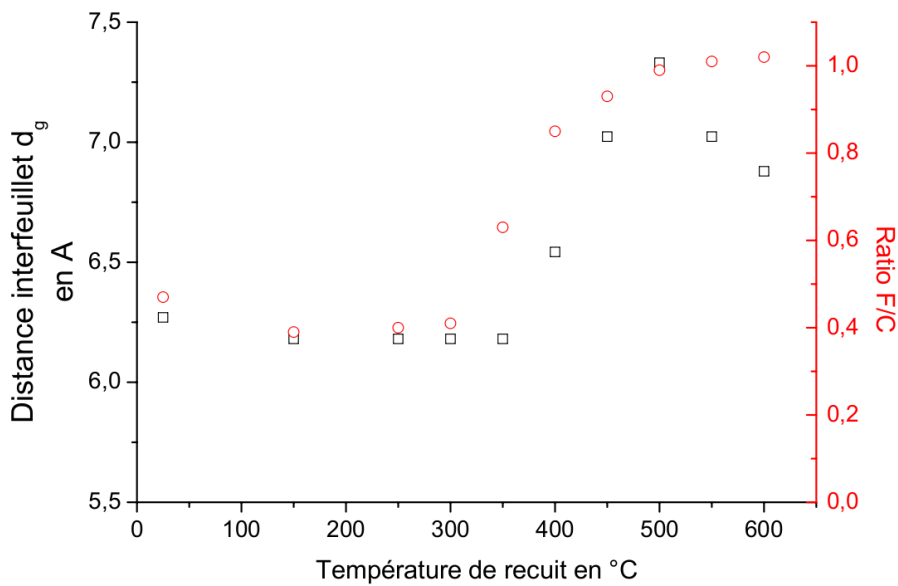


FIG. 6.4: Évolution de l'espace interfeuillet et du taux de fluoration  $\mathcal{B}$  [143].

On peut mettre en évidence les étapes suivantes résumées dans le tableau 6.2.

- À température ambiante, des espèces chimiques sont intercalées dans le graphite, ces espèces proviennent du fluorure ( $BF_3$  et  $BF_4^-$ ) et de l'acide fluorhydrique (HF,  $HF_2^-$ ). La liaison entre le chlore et le carbone est semi-ionique.
- Pour un recuit effectué à des températures comprises entre 100 et 250°C, il n'y a plus de HF, il reste toutefois des ions  $HF_2^-$  qui sont progressivement éliminés. Les molécules de  $BF_3$  se transforment en ions  $BF_4^-$ , ainsi la quantité de tétrafluorure augmente alors qu'il y a de moins en moins de trifluorure.
- Entre 250 et 350°C, les espèces chimiques  $BF_4^-$  et  $HF_2^-$  coexistent dans le gap de van der Waals. Il n'y a plus de trifluorure de bore. La structure -hôte conserve sa planéité.
- Entre 350 et 500°C, il n'y a désormais plus d'ions  $HF_2^-$  et les derniers fluorures sont



- éliminés progressivement. Comme dans le cas précédent, la disparition des molécules intercalées est accompagnée de la transformation de la structure plane, avec des hybridations  $sp^2$  des atomes de carbone, en une structure gaufrée où les atomes de carbone présentent une hybridation  $sp^3$ . Les 2 phases coexistent à ces températures.
- Au delà de  $500^\circ\text{C}$ , il n'y a plus d'espèces intercalées et l'ensemble des atomes de carbone présentent une hybridation  $sp^3$ . Ils forment des liaisons covalentes avec le fluor et la distance interfeuillet augmente. Pour tous les composés ayant subi une température de recuit supérieure à  $500^\circ\text{C}$ , la distance interfeuillet est supérieure à  $6,7 \text{ \AA}$ .

Température de fluoration	Espèces intercalées	Hybridation des atomes de carbone	Nature de la liaison C-F
Matériau de départ	$BF_3 + BF_4^-$ $HF_n$ (HF, $HF_2^-$ )	$sp^2$	Semi-ionique
$100^\circ\text{C} < T_F < 250^\circ\text{C}$	$BF_3 \searrow + BF_4^- \nearrow$ $HF_2^- \searrow$	$sp^2$	Semi-ionique
$250^\circ\text{C} < T_F < 350^\circ\text{C}$	$BF_4^-$ $HF_2^- \searrow$	$sp^2$	Semi-ionique
$350^\circ\text{C} < T_F < 500^\circ\text{C}$	$BF_4^-$	$sp^2 + sp^3$	Semi-ionique + Covalent
$T_F > 500^\circ\text{C}$	aucune	$sp^3$	Covalent

TAB. 6.2: Évolution de la nature des espèces intercalées, de l'hybridation des atomes de carbone et de la nature de la liaison C-F pour la série  $\mathcal{B}$  en fonction de la température de recuit [142].

### 6.2.3 Synthèse des CIGs- $ClF_x$

Dans ce cas, on utilise un fluorure de chlore pour préparer le composé de départ. Ce procédé est proposé par C. Delabarre [143]. Le composé ainsi synthétisé sera nommé  $\mathcal{C}(T_{rec})$ . Comme dans les 2 cas précédents, le taux de fluoration du composé évolue et cette évolution est accompagnée de la variation de la distance  $d_g$ . Les évolutions de ces 2 paramètres en fonction de la température de recuit sont représentées dans la figure 6.5.

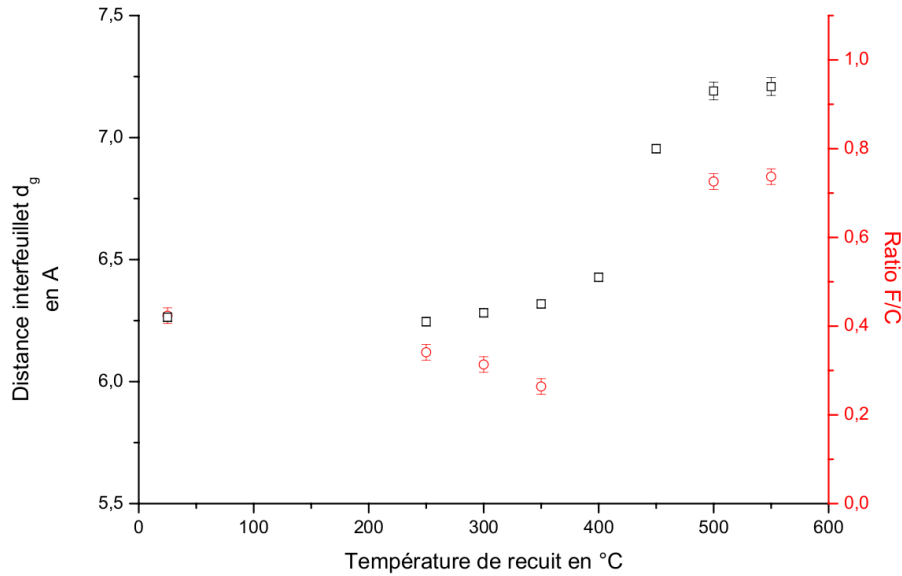


FIG. 6.5: Évolution de l'espace interfeuillet et du taux de fluoration  $\mathcal{C}$  [143].

- À température ambiante, le matériau de départ a une structure plane et contient des espèces chlorées ( $ClHF^-$ ) et hydrogénées ( $HF$ ,  $HF_2^-$ ) en intercalation. La distance interfeuillet est de l'ordre de 6,2 Å.
- Pour des températures de recuit comprises entre 100°C et 350°C, l'analyse montre la disparition de  $HF$  et une diminution des quantités de ( $ClHF^-$ ) et  $HF_2^-$ . Cela conduit à une diminution du taux de fluoration et une faible augmentation de la distance entre les feuillets de graphène  $d_g$ .
- Entre 350°C et 450°C, il n'y a plus d'espèces chlorées. Il reste des ions  $HF_2^-$  et la phase fluorocarbonée avec des hybridations  $sp^3$  des atomes de carbone fait son apparition. On est donc en présence d'un composé mixte contenant des liaisons semi-ioniques et covalentes.
- Au-dessus de 500°C toutes les espèces intercalées ont disparu, le taux global de fluor a augmenté pour atteindre des valeurs supérieures à 0,9.

Toutes ces évolutions, concernant la nature des espèces chimiques intercalées et les changements de type de liaisons entre carbone et fluor, vont probablement modifier les

Température de fluoration	Espèces intercalées	Hybridation des atomes de carbone	Nature de la liaison C-F
Matériau de départ	$ClHF^-$ $HF_n$ (HF, $HF_2^-$ )	$sp^2$	Semi-ionique
$100^\circ\text{C} < T_F < 350^\circ\text{C}$	$ClHF^- \searrow$ $HF_2^- \searrow$	$sp^2$	Semi-ionique
$350^\circ\text{C} < T_F < 450^\circ\text{C}$	$HF_2^- \searrow$	$sp^2 + sp^3$	Semi-ionique + Covalent
$T_F > 500^\circ\text{C}$	aucune	$sp^3$	Covalent

TAB. 6.3: Évolution de la nature des espèces intercalées, de l'hybridation des atomes de carbone et de la nature de la liaison C-F pour la série C en fonction de la température de recuit [142].

interactions entre les feuillets et affecter les propriétés tribologiques des composés synthétisés et traités à différentes températures de recuit.

### 6.2.4 Récapitulatif sur la synthèse et la structure des composés fluorocarbonés

Nous récapitulons la structure des différents matériaux obtenus pour les différentes températures de préparation. D'une manière générale, le composé de départ est un CIG contenant à la fois des espèces  $MF_x$  et  $HF_n$ . La structure de ces composés est formée de feuillets de graphène, dans lesquels les atomes de carbone ont une hybridation  $sp^2$ . Les liaisons C-F sont semi-ioniques (Fig. 6.6).

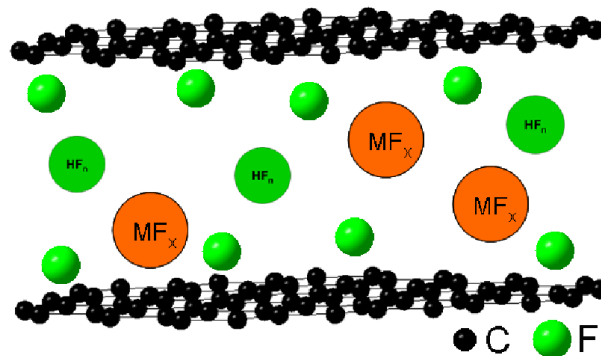


FIG. 6.6: Représentation schématique de la phase préparée à  $T < 300^\circ\text{C}$ .

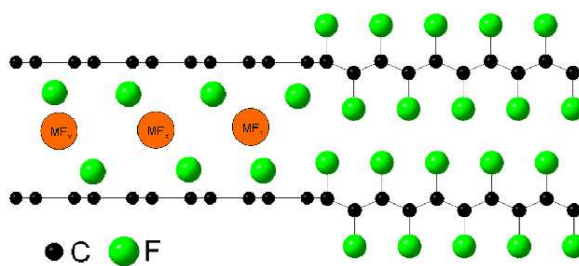
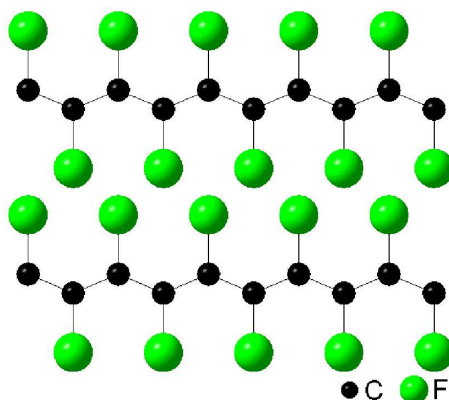


FIG. 6.7: Représentation schématique du biphasage.

À partir de  $T_{rec} > 350^\circ\text{C}$ , la concentration des espèces présentes dans l'espace interfeuillet diminue. Le composé est alors constitué de 2 phases (Fig. 6.7), l'une de ces 2 phases est semblable à la précédente et contient donc encore des espèces intercalées, et des atomes de carbone en hybridation  $sp^2$ , ainsi que des liaisons C-F semi-ioniques. L'autre phase est formée d'atomes de carbone en hybridation  $sp^3$  et des liaisons C-F covalentes. L'espace interfeuillet ne contient plus d'espèces  $HF_n$  ou  $MF_x$ .

Au-delà de  $500^\circ\text{C}$ , le composé ne contient qu'une phase formée par des atomes de carbone en hybridation  $sp^3$  et des liaisons C-F covalentes. Les espaces interfeuillet ne contiennent plus aucun fluorure (Fig. 6.8).

FIG. 6.8: Représentation schématique de la phase préparée à  $T_{rec} > 500^\circ\text{C}$ .

Compte-tenu des différences structurales qui existent entre les composés d'une même série, on peut s'attendre à des différences de comportements tribologiques. La partie suivante va nous éclairer sur ce point en présentant les résultats des tests tribologiques pratiqués sur ces composés fluorocarbonés.

## 6.3 Propriétés tribologiques intrinsèques des composés fluorés sous air

### 6.3.1 Essais des propriétés tribologiques intrinsèques des composés fluorocarbonés

Nous présentons les résultats obtenus à partir des essais tribologiques sur les 3 séries de composés après 3 cycles de frottement (Fig. 6.9) qui caractériseront les propriétés tribologiques des matériaux non transformés.

Dans tous les cas, les coefficients de frottement mesurés à 3 cycles sont voisins ou inférieurs à 0,10. Le coefficient de frottement ne dépend pas linéairement de la température de recuit  $T_{rec}$  et le minimum est obtenu pour les composés  $\mathcal{A}(400)$ ,  $\mathcal{B}(350)$  et  $\mathcal{C}(350)$  avec des valeurs respectivement égales à 0,07, 0,06 et 0,05(5) (Tab. 6.4).

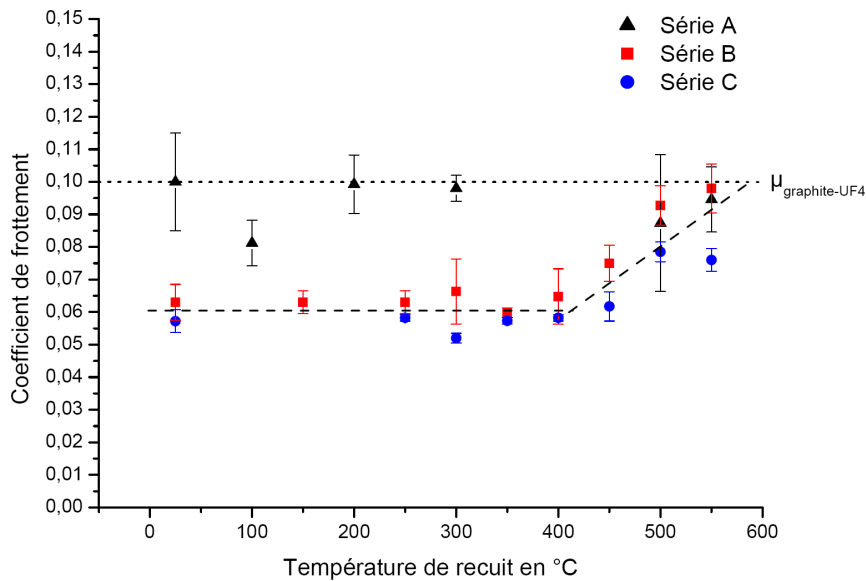


FIG. 6.9: Coefficient de frottement sous air des composés des séries  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$   $\mathcal{C}$  après 3 cycles en fonction de  $T_{rec}$ .

Pour les matériaux préparés à des températures de recuit supérieures à  $450^{\circ}\text{C}$ , le coefficient de frottement remonte dans le cas des 3 séries. D'une manière générale, on constate donc que le procédé de fluoration a permis d'obtenir des composés dont les propriétés réductrices de frottement sont meilleures que celles du graphite vierge. C'est le cas des graphites intercalés aux fluorures, synthétisés soit à température ambiante où à des températures inférieures à  $250^{\circ}\text{C}$ . Les composés biphasés présentent les meilleures performances tribologiques, tandis que les  $CF_x(\text{HT})$  (avec  $T_{rec} > 450^{\circ}\text{C}$ ) révèlent des performances moins intéressantes comparées à celles des composés biphasés.

Ainsi la structure biphasée optimise les performances alors que ce n'est pas le cas des graphites fluorés HT avec des liaisons C-F covalentes. Notons que les coefficients de frottement de tous les composés de la série  $\mathcal{A}$  sont supérieurs à ceux des 2 autres séries.

	Série $\mathcal{A}$	Série $\mathcal{B}$	Série $\mathcal{C}$
$\mu_{min}$	0,07 (400°C)	0,06 (350°C)	0,055 (300°C)
$\mu_{max}$	0,11 (25°C)	0,10 (500°C)	0,08 (500°C)

TAB. 6.4: Coefficients de frottement minimums et maximums pour les 3 séries après 3 cycles de frottement. Les températures de préparation des composés sont indiquées entre parenthèse.

Rappelons de plus que les essais de frottement du graphite sous air présentent généralement une période d'induction dont la durée varie selon l'origine du graphite et peut atteindre une trentaine de cycles. Durant cette période d'induction, le coefficient de frottement est supérieur à 0,10, valeur qui est atteinte une fois que le tribofilme est stabilisé dans le contact. Avec les composés fluorés, il n'y a pas de période d'induction comme dans le graphite et le matériau est efficace dès les premiers cycles de frottement.

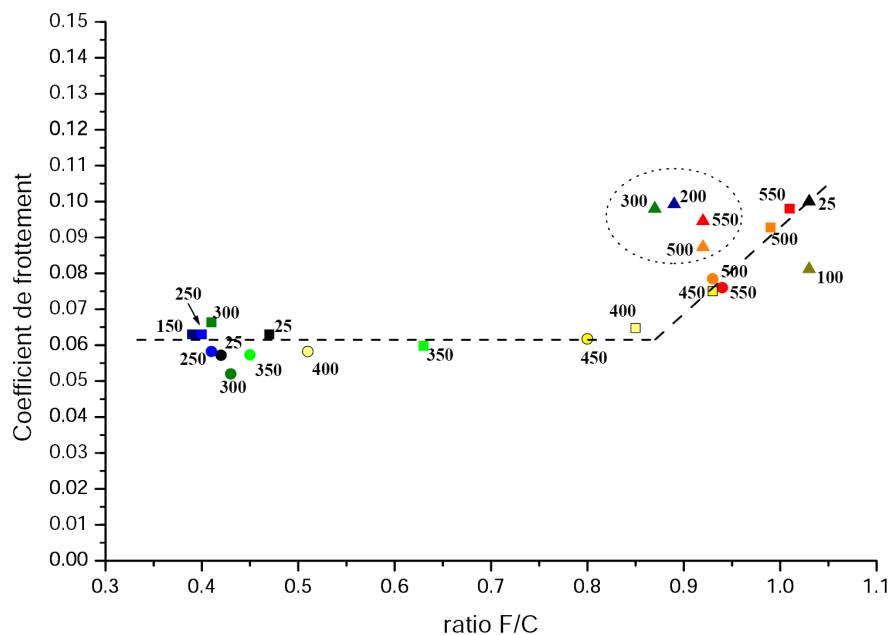


FIG. 6.10: Coefficient de frottement des 3 séries en fonction du taux global de fluor F/C.

La figure 6.10 représente l'évolution du coefficient de frottement mesuré à 3 cycles en fonction du rapport F/C. Ce taux global de fluor représente bien la quantité de fluor fixé sur les atomes de carbone dans le cas des composés synthétisés à haute température, mais pas dans le cas des composés préparés à basse température, où il prend en compte à la

fois le fluor lié au carbone de façon semi-ionique et le fluor contenu dans l'intercalant. Ainsi les composés de la série  $\mathcal{A}$  préparés en-dessous de  $400^\circ\text{C}$  révèlent un taux global de fluor élevé par rapport aux autres composés préparés à des températures similaires car ils contiennent des espèces  $HF$  et  $IF_n$  avec  $n$  compris entre 6 et 7. Pour des taux globaux de fluor compris entre 0,37 et 0,40; le coefficient de frottement diminue en fonction de l'accroissement du ratio  $F/C$ . Avec un ratio  $F/C$  compris entre 0,4 et 0,85; le coefficient de frottement est minimisé et reste compris entre 0,05 et 0,06. Le coefficient de frottement augmente ensuite avec l'élévation du ratio  $F/C$  pour des valeurs supérieures à 0,85.

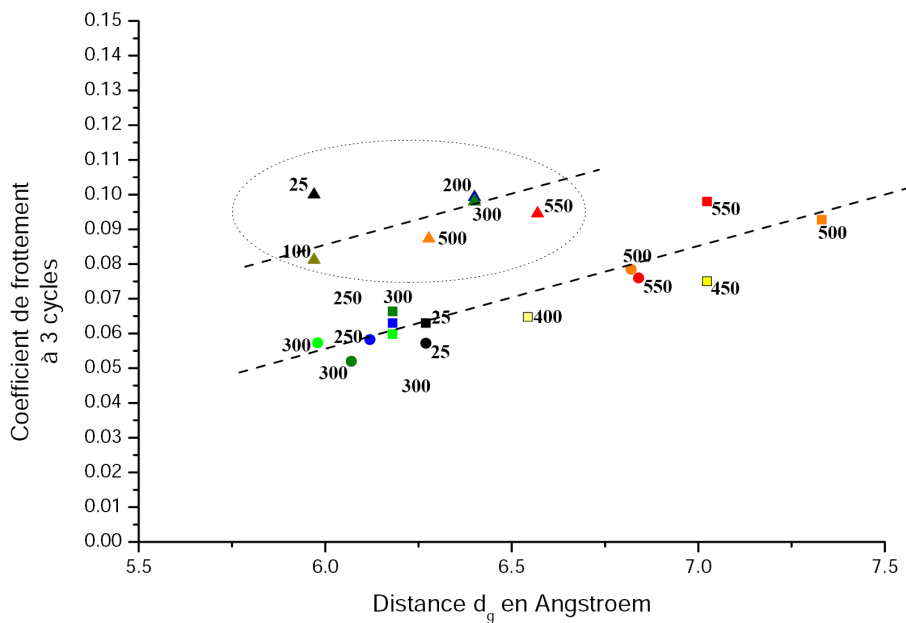


FIG. 6.11: Coefficient de frottement des 3 séries en fonction de la distance  $d_g$ .

La figure 6.11 montre la variation du coefficient de frottement en fonction de la distance  $d_g$  entre les plans carbonés. On y distingue 2 populations de composés. La première, présente une croissance quasi linéaire du coefficient de frottement en fonction de la distance  $d_g$ . Cette tendance est suivie par tous les composés de la série  $\mathcal{B}$  et  $\mathcal{C}$ . La seconde population encadrée en noir, semble suivre une tendance identique mais décalée vers de plus hautes valeurs de  $\mu$ , comprises entre 0,08 et 0,10. Il s'agit uniquement de composés appartenant à la série  $\mathcal{A}$  préparée avec du pentafluorure d'iode.

Parmi les séries que nous avons testées, les matériaux dont le ratio  $F/C$  est compris entre 0,4 et 0,85 et dont les espaces interfeuillet sont voisins de  $6 \text{ \AA}$  sont les composés les plus performants. Ces conditions conduisent à des composés du graphite monophasés ou biphasés dont les espaces interfeuillet sont occupés par des molécules intercalées et contenant des liaisons C-F semi-ioniques. Ces 2 paramètres semblent jouer un rôle impor-

tant dans le processus de réduction du frottement. La spectroscopie Raman va permettre de préciser la nature des transformations mises en œuvre lors du frottement.

### 6.3.2 Analyses des composés initiaux par spectroscopie Raman

#### Données bibliographiques

Évoquons de nouveau le cas du graphite polycristallin, 3 modes Raman sont actifs, 2 d'entre eux sont associés au désordre et se présentent sous la forme de 2 pics, l'un à  $1350\text{ cm}^{-1}$ , appelé D, et l'autre à  $1620\text{ cm}^{-1}$ , nommé D'. Le troisième mode G, associé au mode de vibration des noyaux aromatiques, est localisé à  $1582\text{ cm}^{-1}$  (voir section 3.5.4). Dans cette partie nous allons particulièrement nous intéresser au mode D.

Gupta *et al.* [144] [145] ont réalisé l'étude des mécanismes de fluoration du graphite avec des catalyseurs tels que  $K_2NiF_6$  ou  $KAgF_4$  et du fluor. Ils observent des modifications du spectre Raman des composés synthétisés par rapport à celui du graphite.

L'augmentation du taux de fluor s'accompagne d'un déplacement vers les basses fréquences du mode D, soit de  $1356$  à  $1337\text{ cm}^{-1}$ . Notons que dans cet article, les auteurs ne prennent pas en compte la présence du mode D' à  $1620\text{ cm}^{-1}$ .

Les composés les plus fluorés ne présentent plus de modes actifs G, D ou D', ce qui est dû à la perte totale d'aromaticité (tous les atomes de carbone sont passés d'une hybridation  $sp^2$  à  $sp^3$ ).



## Spectres Raman

Afin d'évaluer la nature des évolutions structurales qui sont apparues à la suite des expériences de frottement, des spectres Raman sont d'abord enregistrés sur les matériaux provenant des différentes séries avant frottement. Les spectres sont représentés selon le catalyseur utilisé au moment de la synthèse (Fig. 6.12 à 6.14).

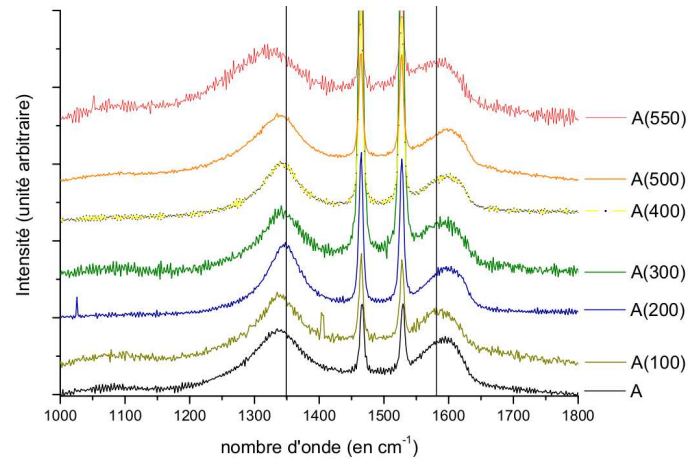


FIG. 6.12: Spectres Raman de la série  $\mathcal{A}$  avant frottement.

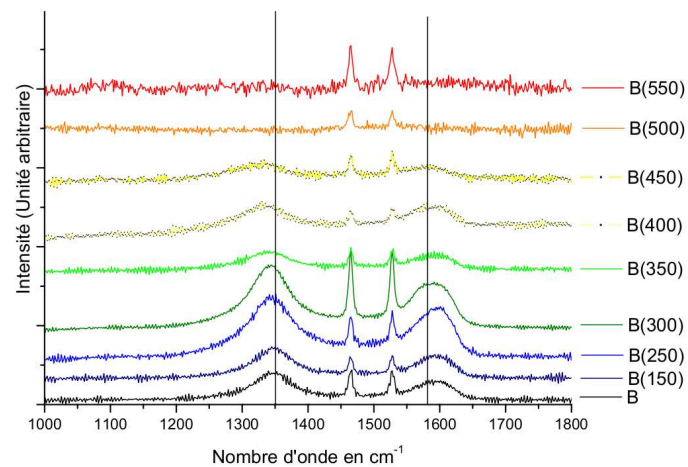


FIG. 6.13: Spectres Raman de la série  $\mathcal{B}$  avant frottement.

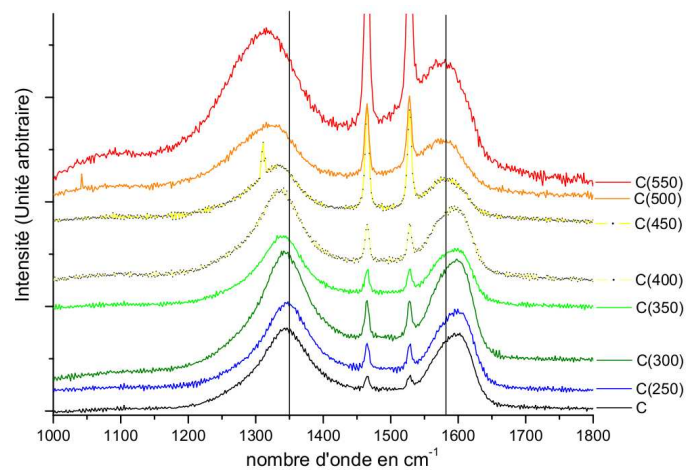


FIG. 6.14: Spectres Raman de la série  $\mathcal{C}$  avant frottement.

Les spectres des composés initiaux présentent 2 pics larges attribués aux modes de vibration des noyaux aromatiques présents dans le matériau. Les 2 pics fins supplémentaires positionnés à  $1464\text{ cm}^{-1}$  et  $1527\text{ cm}^{-1}$  correspondent à des raies d'émission d'une lampe à vapeur de mercure utilisée comme étalon pour mesurer avec précision la position des bandes D et G. À la différence du mode D proche de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , le pic centré autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$  n'a pas le profil d'une lorentzienne comme il est attendu théoriquement, il apparaît donc constitué de plusieurs modes de vibration, G et D' principalement.

Dans le cas de  $\mathcal{B}(500)$  et  $\mathcal{B}(550)$  plus aucune bande n'apparaît dans la gamme allant de  $1000$  à  $1800\text{ cm}^{-1}$ , révélant l'absence totale de structure aromatique dans ces composés. Il s'agit de ce fait d'un composé perfluoré où tous les atomes de carbone sont en hybridation  $sp^3$ .

Dans le but d'étudier la structure des tribofilms, des spectres sont aussi enregistrés dans les traces de frottement. Nous présentons les spectres obtenus après 500 cycles en vis-à-vis des spectres des composés initiaux. L'ensemble des spectres réalisés pour les composés de chaque série et ayant subi 30, 100, 200 et 500 cycles sont rassemblés en complément. Les spectres obtenus avec les composés initiaux et dans les traces sont différents tant par la position des bandes que par leur intensité relative.

Afin de préciser les évolutions structurales relatives à ces différences spectrales, nous avons extrait des spectres la position du mode D, le rapport  $\frac{I_D}{I_G}$  et la longueur de cohérence  $L_a$  des clusters aromatiques déduite de la formule de Knight et White [67] [60] :

$$L_a(\text{en } \text{Å}) = 44 \cdot \frac{I_G}{I_D}$$

L'évolution de ces paramètres est étudiée en fonction de la température de fluoration et du taux de fluoration F/C, pour les composés initiaux puis pour les composés ayant subi des tests tribologiques.

La représentation du décalage du mode D en fonction du ratio F/C (Fig. 6.15) montre que dans le cas des séries  $\mathcal{B}$  et  $\mathcal{C}$ , le déplacement du mode vers les basses fréquences est associé à l'augmentation du taux global de fluor dans le graphite. Cette position varie entre  $1347$  et  $1311\text{ cm}^{-1}$ .

Rao *et al.* [146], Gupta *et al.* [145] ou encore Mallouck *et al.* [147] ont déjà mentionné ce décalage des bandes associés aux graphites fluorés. Toutefois de récents travaux réalisés sur le graphite dans notre laboratoire [148] tendent à montrer que le déplacement de la bande D est lié à la fois au taux de fluoration et au désordre dans le matériau. Notons que de nouveau la série  $\mathcal{A}$  ne suit pas cette tendance. En effet, pour cette série de composés,

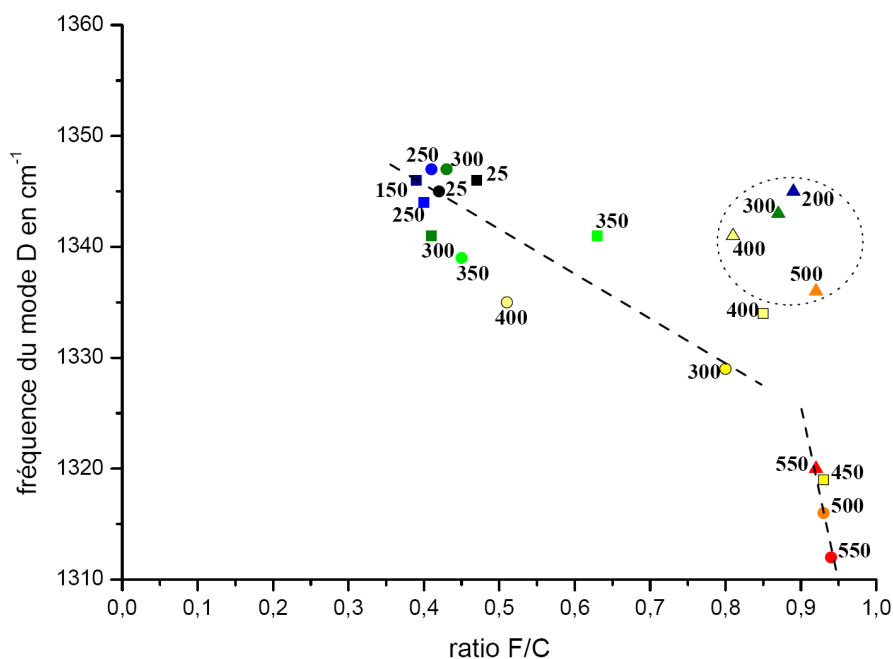
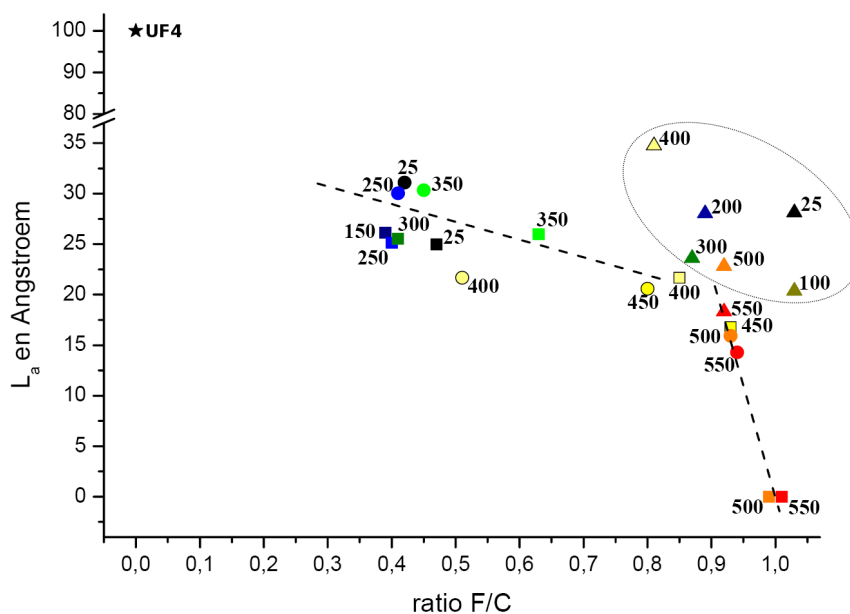


FIG. 6.15: Déplacement du mode D en fonction du taux de fluoruration F/C.

les catalyseurs sont l'acide fluorhydrique et des espèces  $IF_n$ , avec  $n$  compris entre 5 et 7. Ces espèces chimiques contiennent beaucoup de fluor non lié au carbone, ce qui augmente considérablement le taux global de fluor détecté dans ces composés par rapport aux 2 autres séries, d'où leurs positions à des ratio F/C élevés sur la figure 6.15. Dans ce cas, ce ratio est très éloigné du taux de fluoruration (C-F) réel.

FIG. 6.16:  $L_a$  en fonction du taux de fluoruration F/C.

La taille des domaines aromatiques,  $L_a$ , est représentée en fonction du ratio F/C dans la figure 6.16, cette valeur décroît dès le traitement de fluoruration à température ambiante vers des valeurs inférieures à 30 Å alors qu'elle est d'environ 100 Å dans le graphite de

départ<sup>4</sup>. Cette taille diminue encore en fonction de l'augmentation de la température de post-traitement thermique pour devenir inférieure à 20 Å au-delà de 500°C. Dans le cas de  $\mathcal{B}(500)$  et  $\mathcal{B}(550)$ , il n'y plus aucun domaine constitué de noyaux aromatiques.

Ainsi ces 2 processus, fluoration à basse température et traitement thermique postérieur, conduisent à une réduction de la taille des clusters aromatiques par rapport au graphite d'origine.

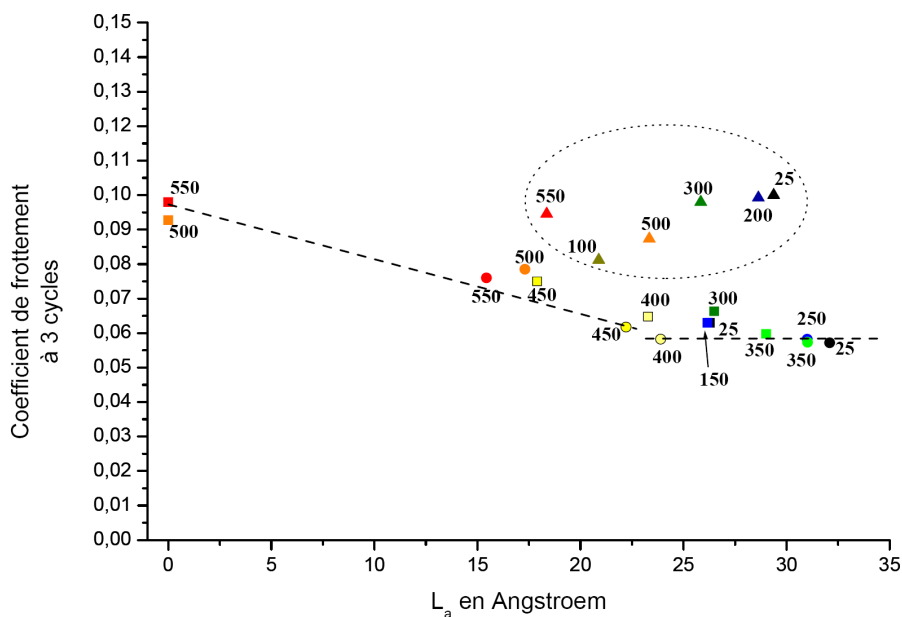


FIG. 6.17: Coefficient de frottement en fonction de  $L_a$ .

La figure 6.17 représente le coefficient de frottement à 3 cycles (intrinsèque) en fonction de  $L_a$  pour les éléments des 3 séries. Il semble qu'une taille de cluster de noyaux aromatiques comprise entre 20 Å et 30 Å minimise les coefficients de frottement mesurés pour les composés des séries  $\mathcal{B}$  et  $\mathcal{C}$ . Dans les  $CF_{(HT)}$ , l'absence de ces clusters conduit à des coefficients de frottement plus important. Les propriétés réductrices de frottement des composés de la série  $\mathcal{A}$  ne sont pas affectées par la longueur de cohérence des clusters de noyaux aromatiques.

<sup>4</sup>mesuré sur du graphite de type UF4

### 6.3.3 Discussion sur les propriétés tribologiques intrinsèques des composés fluorocarbonés

L'intercalation d'espèces de type  $MF_x$  dans le graphite conduit à l'espacement des feuillets et à l'augmentation du taux de fluoration. On rappelle qu'au départ la distance interfeuillets  $d_G$  du graphite vaut 3,35 Å puis, dès la fluoration à température ambiante, la distance interfeuillets  $d_g$  devient voisine de 6 Å, dans le cas de la série  $\mathcal{A}$ , 6,2 Å dans le cas de la série  $\mathcal{B}$ , et 6,3 Å, pour la série  $\mathcal{C}$ . Cette augmentation de  $d_g$  se poursuit avec l'augmentation de la température de recuit et de façon plus ou moins importante selon le catalyseur employé : jusqu'à 6,6 Å pour la série  $\mathcal{A}$ , 7,3 Å pour la série  $\mathcal{B}$  et 6,8 Å dans le cas de la série  $\mathcal{C}$ . Cependant, les coefficients de frottement les plus faibles ne sont pas mesurés pour les composés dont la distance  $d_g$  est la plus élevée.

D'autre part, les taux de fluoration les plus élevés sont mesurés pour les composés dont la température de recuit est supérieure à 500°C, ceci quelle que soit la série. Ces taux sont proche de 1. Toutefois, les coefficients de frottement ne sont pas minimisés pour les taux de fluor élevés.

Les propriétés réductrices de frottement ne peuvent donc pas être interprétées uniquement en terme d'augmentation de la distance interfeuillets ou du taux de fluoration. Il faut prendre en compte la nature des intercalants présents dans l'espace interfeuille ainsi que la nature des liaisons entre le fluor et le carbone dans les différents composés pour tenter de comprendre les différents résultats des tests tribologiques. L'emploi de catalyseurs tel que le mélange  $IF_3$  accompagné d'acide fluorhydrique est à éviter si l'on souhaite une amélioration des performances tribologiques du matériau car ce procédé et les produits ainsi synthétisés n'optimisent pas le coefficient de frottement *a contrario* des autres catalyseurs,  $BF_3$  et  $ClF_x$ .

## 6.4 Évolution des propriétés tribologiques des composés fluorés en cours de frottement

L'étude de la durabilité des performances tribologiques est réalisée grâce à une compilation des résultats obtenus sur des tests tribologiques de 30, 100, 200 et 500 cycles.

### 6.4.1 Cas des composés de la série $\mathcal{A}$

Les coefficients de frottement des composés  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{A}(200)$  augmentent rapidement (Fig. 6.18),  $\mu_A$  atteint 0,30 dès 200 cycles de glissement et le couple bille/plan peut coller après 300 cycles, d'autre part  $\mu_{\mathcal{A}(200)}$  est difficilement stabilisé et devient supérieur à 0,2 après 500 cycles. Par contre, avec les composés  $\mathcal{A}(300)$ ,  $\mathcal{A}(400)$ ,  $\mathcal{A}(500)$  et  $\mathcal{A}(550)$  les mesures montrent une bonne persistance des propriétés réductrices de frottement à des valeurs voisines de 0,08 et 0,09.

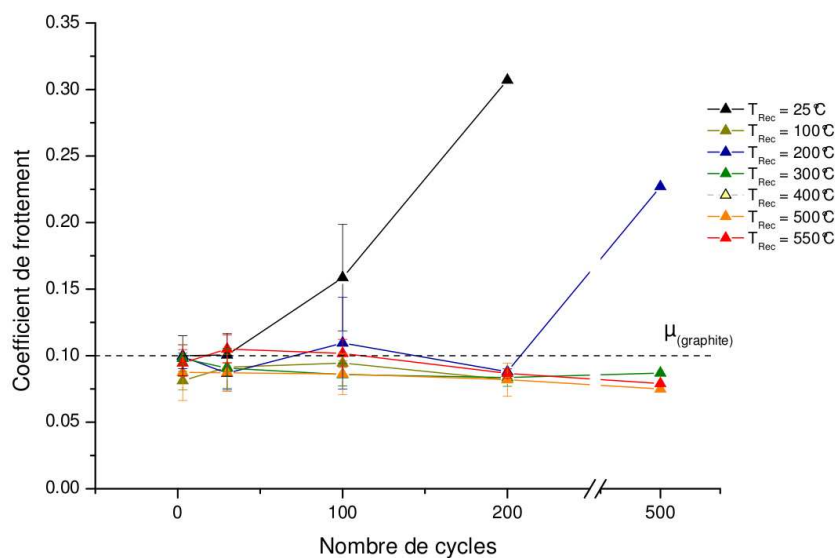


FIG. 6.18: Coefficient de frottement des composés de la série  $\mathcal{A}$  en fonction du nombre de cycles.

### 6.4.2 Cas des composés de la série $\mathcal{B}$

Dans le cas de la série  $\mathcal{B}$  (Fig. 6.19), la majorité des composés présentent une amélioration de leurs propriétés réductrices de frottement durant le test. De plus les coefficients de frottement des composés dont la température de recuit est inférieure à  $450^\circ\text{C}$  convergent vers une valeur commune et voisine de 0,06. Après 500 cycles, les coefficients de frottement de  $\mathcal{B}(500)$  et  $\mathcal{B}(550)$  sont respectivement égaux à 0,08 et 0,09 ; ces matériaux atteignent ces valeurs après une période qui peut varier entre 30 et 100 cycles. Ces 2 composés formés uniquement de carbones perfluorés sont les moins performants de la série.

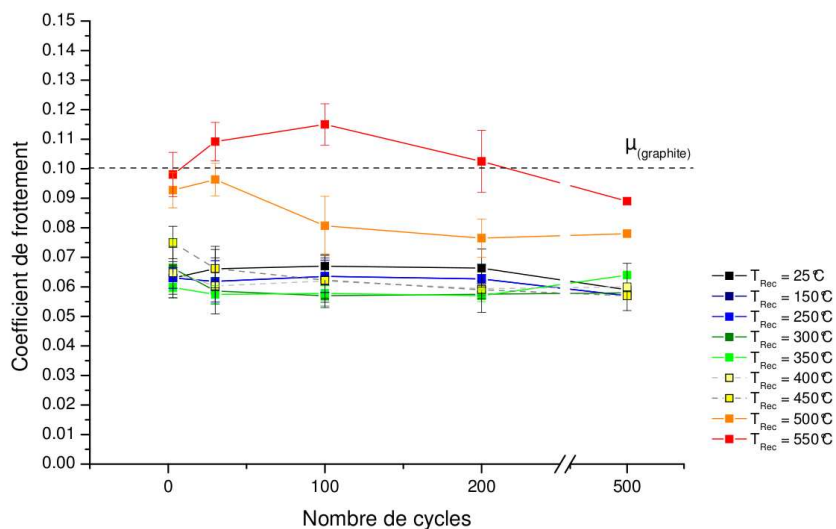


FIG. 6.19: Coefficient de frottement des composés de la série  $\mathcal{B}$  en fonction du nombre de cycles.

### 6.4.3 Cas des composés de la série $\mathcal{C}$

Les composés de la série  $\mathcal{C}$  (Fig. 6.20) présentent, comme ceux de la série  $\mathcal{B}$ , d'excellentes performances tribologiques après 500 cycles. Les meilleurs résultats sont enregistrés pour  $\mathcal{C}(400)$ ,  $\mathcal{C}(450)$ , avec des coefficients de frottement inférieurs ou égaux à 0,06 après plusieurs centaines de cycles.

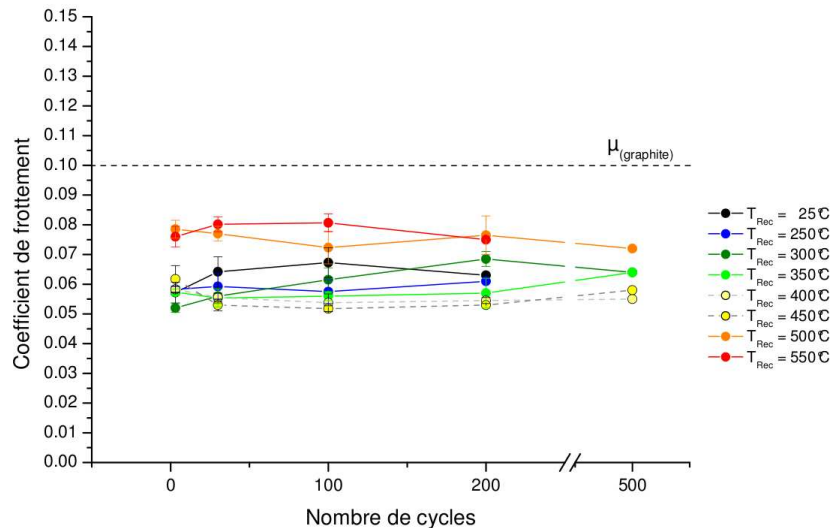


FIG. 6.20: Coefficient de frottement des composés de la série  $\mathcal{C}$  en fonction du nombre de cycles.

Ces premiers résultats ont permis la mise en évidence de propriétés tribologiques très différentes selon le processus de fluoration. Les composés des séries  $\mathcal{B}$  et  $\mathcal{C}$  ont montré de bonnes performances et une meilleure longévité par rapport à ceux de la série  $\mathcal{A}$ . Afin de mieux comprendre ces propriétés tribologiques, nous allons nous intéresser aux paramètres structuraux de ces tribofilms au moyen de la spectroscopie Raman.



### 6.4.4 Analyses par spectroscopie Raman des tribofilms

Nous présentons dans ce paragraphe les spectres de composés ayant subi des tests de frottement jusqu'à 500 cycles (Fig. 6.21 6.22 et 6.23). D'autres spectres Raman (voir Compléments 6, 7 et 8) ont été enregistrés sur les composés fluorés ayant subi 30, 100, 200 et 500 cycles de frottement.

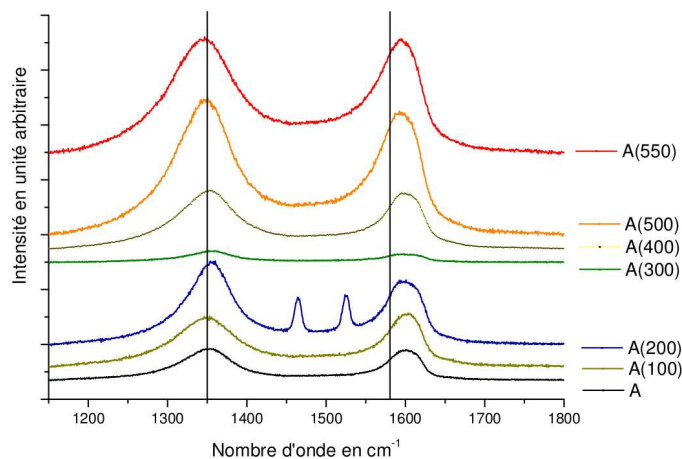


FIG. 6.21: Spectres Raman de la série  $\mathcal{A}$  après 500 cycles.

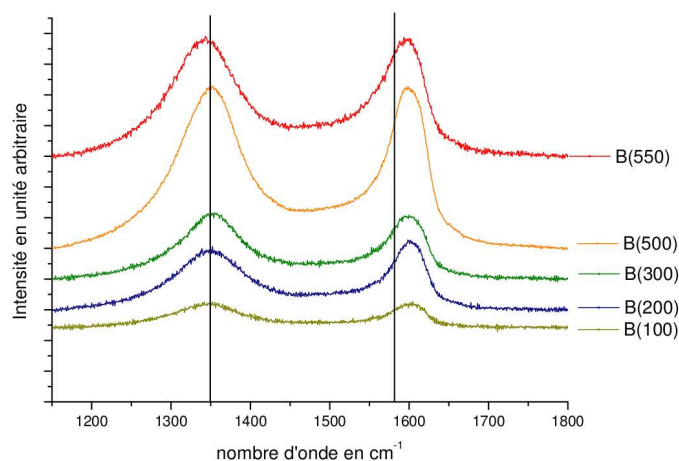


FIG. 6.22: Spectres Raman de la série  $\mathcal{B}$  après 500 cycles.

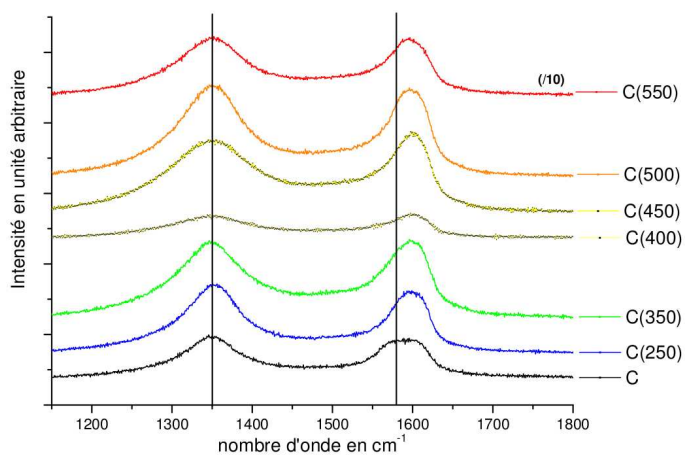


FIG. 6.23: Spectres Raman de la série  $\mathcal{C}$  après 500 cycles.

À partir des spectres réalisés sur des tribofilms ayant subi 30, 100, 200 et 500 cycles, les tailles des clusters de noyaux aromatiques,  $L_a$ , ont été calculées. Les courbes présentées dans les figures 6.24, 6.25 et 6.26 montrent la variation de  $L_a$  en fonction du nombre de cycles et pour chaque série.

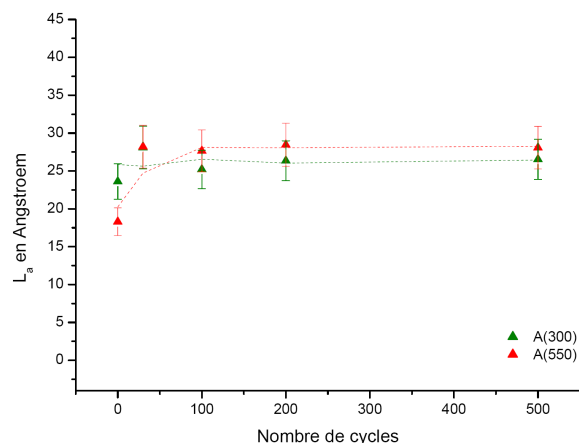


FIG. 6.24: Évolution de  $L_a$  en fonction du nombre de cycles : série  $\mathcal{A}$ .

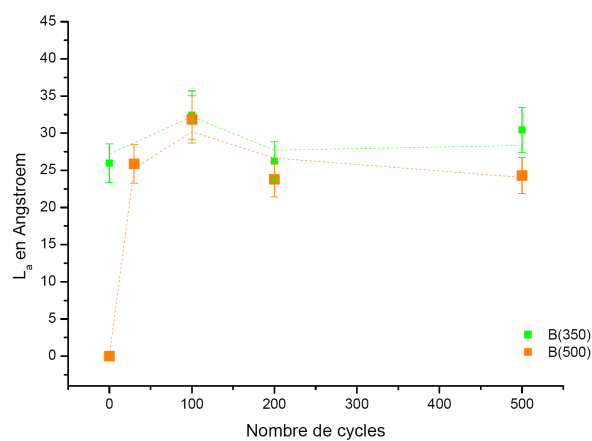


FIG. 6.25: Évolution  $L_a$  en fonction du nombre de cycles : série  $\mathcal{B}$ .

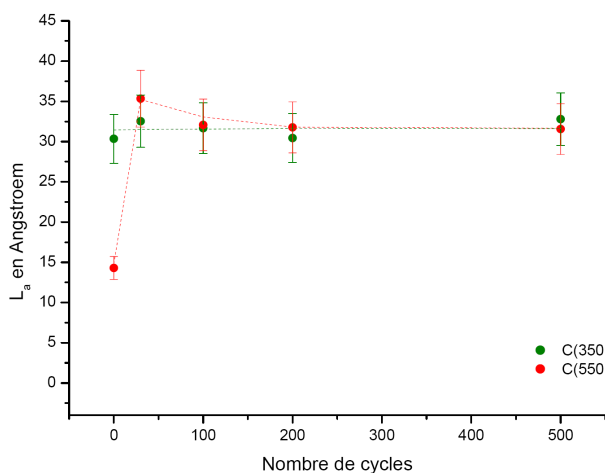


FIG. 6.26: Évolution  $L_a$  en fonction du nombre de cycles : série  $\mathcal{C}$ .

Quelque soit la taille des clusters aromatiques des composés de départ, la taille des clusters aromatiques dans la trace de frottement semble tendre vers une taille critique comprise entre 25 et 30 Å. Avec les matériaux les plus fluorés, (CF(HT)) cette apparition de cluster de taille critique est d'autant plus flagrante que les clusters de noyaux aromatiques sont très petits, voir inexistant dans certains composés de départ. Dans ce dernier cas, il y a donc réapparition de clusters de noyaux aromatiques consécutive à la rupture de liaisons C-F covalentes dans les CF(HT) et défluoruration du composé.

### 6.4.5 Discussion sur l'évolution des propriétés tribologiques des composés fluorés en cours de frottement

L'analyse des tribofilms par spectroscopie Raman révèle que dans les composés traités à des températures de recuit supérieures à  $500^\circ\text{C}$  et dont la structure est formée de couches corruguées perfluorées, il y a rupture de liaisons C-F covalentes durant les tests de frottement et les structures aromatiques sont partiellement restaurées. Avec ce changement de composition, les tribofilms de CF(HT) présentent des performances moindres. Les minima du coefficient de frottement correspondent à des CIGs- $MF_x$  préparés à des températures comprises entre  $300^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ , à ces valeurs, ces CIGs sont biphasés. Ces performances révèlent le rôle de l'intercalant.

Dans le cas des composés préparés entre  $300$  et  $400^\circ\text{C}$ , le ratio F/C n'est pas trop élevé et les liaisons sont C-F semi-ioniques. Lors du frottement, le fluor libéré en cas de rupture de la liaison avec le carbone peut :

- soit être capté transitoirement par le catalyseur encore présent dans le gap, avant de retourner se lier au feuillet de graphène.
- soit se recombiner sur un site encore libre.

## 6.5 Conclusion

Les composés fluorés synthétisés à basse température présentent de bonnes propriétés réductrices de frottement avec des coefficients de frottement similaires à ceux des graphites fluorés produits conventionnellement à haute température. Ces résultats montrent que de nombreux paramètres tels que la nature de la liaison C-F, la distance interfeuillet  $d_g$ , la présence d'espèces intercalées et le taux de fluor influencent fortement les propriétés tribologiques des phases fluorées. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les composés caractérisés par l'absence de molécule de HF intercalé, une planéité des feuillets de carbone, la présence d'espèces  $MF_n$  intercalées et de liaisons C-F semi-ioniques.

# Conclusion Générale

Les études tribologiques corrélées aux études structurales et aux calculs de structure de bandes que nous avons menées sur 3 séries de composés d'intercalation du graphite, respectivement des CIGs- $MCl_x$ , des CIGs-A et des composés fluorocarbonés, nous ont permis de dégager un certain nombre de conclusions quant à l'origine des propriétés tribologiques intrinsèques.

Dans tous les cas, les expériences ont révélé une amélioration des propriétés réductrices de frottement des CIGs et des graphites fluorés ( $\mu \leq 0,1$ ) par rapport à celles de la structure-hôte de graphite ( $\mu \approx 0,2$ ).

La détermination d'un arrangement cristallin théorique fut la première étape de l'étude des CIGs- $MCl_x$  compte-tenu de la répartition en îlots de l'intercalant dans l'espace interfeuillets. L'étude de la structure cristalline et les calculs de structure de bandes ont mis en évidence des recouvrements quasiment inexistantes entre les états électroniques de l'intercalant et ceux de la structure-hôte, confirmé par les mesures de la conductivité électrique faible suivant la direction perpendiculaire aux plans du composé ( $\sigma_c$ ). Les propriétés tribologiques intrinsèques des CIGs- $MCl_x$  sont attribuées au caractère bidimensionnel de cette catégorie de matériau.

Les calculs de structure de bandes effectués pour les CIGs-A ont permis de mettre en évidence la nature des interactions électroniques dans ces matériaux. En effet, des recouvrements avec un caractère covalent ou ionique apparaissent entre les orbitales de la structure-hôte et celles de l'intercalant. Ceci est appuyé par les mesures de la conductivité électrique  $\sigma_c$  qui a augmenté considérablement par rapport à celle du graphite vierge. Néanmoins, comme dans le cas des CIGs- $MCl_x$ , les essais tribologiques mettent en évidence une diminution du coefficient de frottement. L'amélioration des propriétés

lubrifiantes de ces matériaux est alors rattachée :

- à la diminution des forces de van der Waals entre les feuillets de graphène suite à l’augmentation de l’espace interfeuillets causée par la présence de l’intercalant,
- aux recouvrements réduits entre les orbitales de la structure-hôte et celles de l’intercalant, du même ordre de grandeur, et parfois plus faible, qu’un recouvrement entre plans de graphène dans le graphite vierge, comme c’est le cas dans  $KC_8$ ,  $RbC_8$  et  $CsC_8$ .
- dans le cas de  $LiC_6$ , notre approche ne permet pas encore d’élucider ses performances tribologiques et nous proposons d’autres hypothèses prenant en compte par exemple la mobilité des ions lithium dans l’espace interfeuillets ou la modification des potentiels d’interaction dynamique entre les plans de graphène.

Ces performances tribologiques des CIGs-A sont confirmées par la tribosynthèse de  $LiC_6$  qui est régulièrement accompagnée d’une amélioration des propriétés réductrices de frottement.

Avec les CIGs- $MF_x$  et les graphites fluorés, la diminution du frottement est corrélée aux paramètres structuraux de ces matériaux, et l’optimisation des propriétés réductrices de frottement a pu être associée à :

- la présence d’une structure biphasée contenant des intercalants, de liaisons C-F semi-ioniques et de sites vacants disponibles pour le fluor,
- une distance interfeuillets proche de 6,2 Å,
- un taux de fluoration voisin de 0,6.

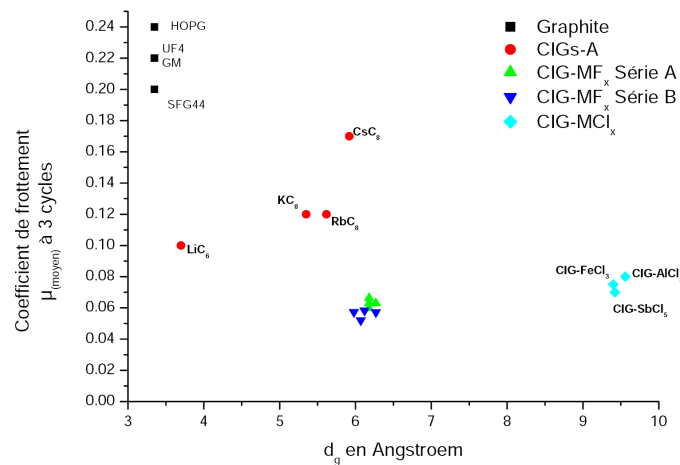


FIG. 6.27: Coefficient de frottement intrinsèque en fonction de  $d_g$  pour tous les CIGs présentés dans cette étude.

La figure 6.27 représente une synthèse des propriétés tribologiques intrinsèques mesurées avec tous les CIGs de notre étude en fonction de  $d_g$ , la distance séparant 2 plans de graphène. On note une décroissance du coefficient de frottement avec l'accroissement de  $d_g$ . Cette tendance est en accord avec les études théoriques et expérimentales de S. N. Postnikov [149] et J. L. Mansot [150] dont les travaux sur la lubrification moléculaire de surfaces métalliques ont révélé une décroissance de la force tangentielle et donc du coefficient de frottement, en fonction de l'augmentation de la distance entre les plans atomiques en glissement.

Il est à noter que cette tendance de réduction du frottement en fonction de l'accroissement de  $d_g$  n'est pas systématique. En particulier, lorsque les intercalants sont fortement liés aux feuillets du composé lamellaire comme dans le cas des composés d'intercalation de  $MoS_2$  avec des chlorures d'alkyle ammonium. L'augmentation des interactions interfeuillets par le biais de l'intercalant conduit à un accroissement du coefficient de frottement alors que l'espace entre feuillets de la structure-hôte est largement augmenté [151].

Concernant la durabilité des matériaux testés, nous avons mis en évidence une transformation de tous les matériaux lors du frottement. Ainsi les contraintes cycliques de pression et de cisaillement provoquent la désintercalation des CIGs- $MCl_x$  et des CIGs-A et une dégradation progressive des propriétés réductrices de frottement.

Avec les composés carbonés perfluorés post traités à haute température ( $T_{rec} > 500^\circ\text{C}$ ), on observe une défluoration du matériau et la réapparition de clusters de noyaux aromatiques. Par l'intermédiaire de sites devenus alors disponibles, la conservation du fluor dans ces structures permet d'éviter la détérioration totale des performances tribologiques.

Dans le cas des composés fluorocarbonés préparés à basse température et des composés biphasés ( $T_{rec} < 500^\circ\text{C}$ ), les conditions physico-chimiques sévères du contact glissant conduisent à une modification du matériau vers une composition qui se stabilise au cours des cycles de frottement et présente une longévité remarquable.



# Compléments

Cette avant-dernière partie rassemble différentes données dont la présence nous paraît importante pour la compréhension du reste du document. Elle contient des informations et des résultats sur la structure du graphite hexagonal simple, les calculs d'énergie totale initiés avec les CIGs-A de stoechiométrie  $MC_6$  ainsi que les paramètres cristallins de  $Al_2Cl_6C_{24}$  et de  $Al_4Cl_{12}C_{48}$ .

Nous avons aussi ajouté une feuille au format double, permettant de visualiser simultanément les diagrammes de dispersion de bandes, les DOS totale et partielle du graphite et ceux des autres CIGs figurant dans le corps du manuscrit.

Enfin, cette partie contient l'ensemble des spectres acquis pour les composés préparés avec du fluor et des fluorures dont les résultats sont discutés dans le chapitre 6. Ces spectres ont été positionnés à cet endroit par soucis de clarté pour le lecteur afin que ces données expérimentales soient malgré tout accessibles à tout moment.



## Complément 1

### Structure du graphite simple

Les résultats présentés dans cette partie exposent la structure électronique d'un graphite hypothétique dont la séquence d'empilement serait AAA. Dans cette situation tous les atomes de carbone des plans de graphène sont en vis-à-vis (Fig. 6.28)

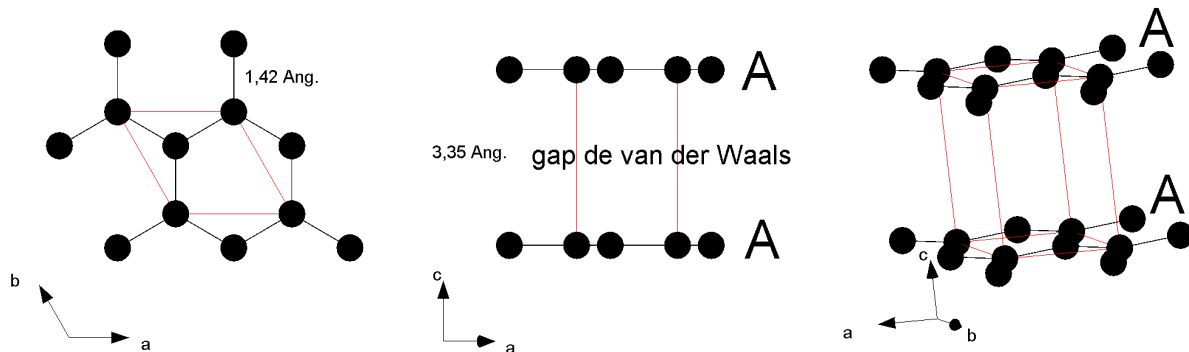


FIG. 6.28: Graphite hexagonal simple maille hypothétique.

Le tableau 6.5 rassemble les caractéristiques de la maille cristalline du graphite avec la séquence d'empilement AAA. C'est la configuration adoptée par les feuillets de graphène dans certain composé d'intercalation du graphite et en particulier les CIGs-A. Charlier et ses collaborateurs ont montré que l'énergie totale de cette structure hypothétique est plus élevée que celles du graphite lorsqu'il présente un empilement ABAB ou ABC [34]. C'est donc la configuration la plus improbable des 3. Nous présentons les diagrammes de bandes, les DOS totales et projetées de cette structure dans la figure 6.29.

Groupe d'espace	$P6/mmm$	( $n^{\circ}$ 191)
Paramètres de maille	$a = b = a_0 = 2,456 \text{ \AA}$	$c = 3,35 \text{ \AA}$
Positions atomiques	C (6k)	2/3,2/3,1/2
Longueurs des liaisons C-C	1,42 Å dans le plan (a,b)	3,35 Å suivant l'axe c

TAB. 6.5: Paramètres géométriques de la structure cristalline du graphite AAA[34].

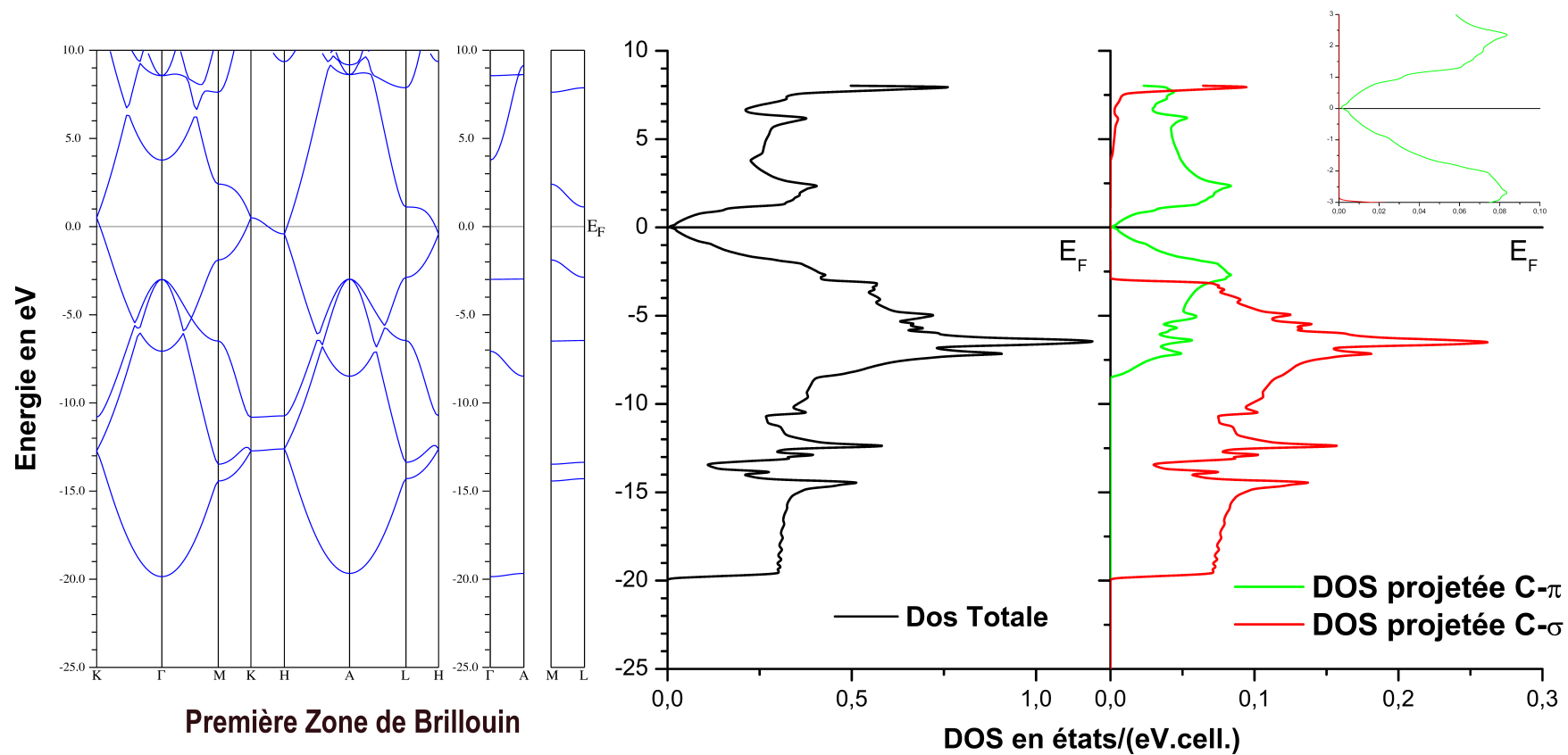


FIG. 6.29: Structure de bandes, DOS totale et projetée du graphite AAA. Les densités d'états électroniques projetées révèlent la distribution des états de caractère  $\sigma$ , en rouge, et  $\pi$ , en vert.

## Complément 2

### Optimisations de géométrie et calculs d'énergie totale sur les CIGs de formule $MC_6$

Les composés d'intercalation du graphite avec des métaux alcalins ou alcalino-terreux ont été synthétisés et leurs structures cristallines sont précisément caractérisées pour leur majorité [111][152]. Ces matériaux à structure lamellaire peuvent adopter deux stœchiométries distinctes pour le CIG de 1<sup>er</sup> stade : la première est  $MC_6$ , c'est le cas de  $LiC_6$ ,  $SrC_6$  et  $CaC_6$ , la seconde est  $MC_8$ , comme on le retrouve avec les composés  $KC_8$ ,  $RbC_8$ , et  $CsC_8$ . On notera que les tentatives d'insertion du sodium et du magnésium n'ont pas permis jusqu'à aujourd'hui, d'obtenir des matériaux riches en intercalants [108].

Les matériaux de type  $MC_6$  sont des composés d'intercalation de stade 1 dans lesquels tous les gaps de van der Waals de la structure-hôte de graphite sont occupés par des atomes de lithium, de calcium, de strontium ou de baryum. Les feuillets de graphite adoptent un empilement de type AAA sans perdre leur planéité. Trois sites sont disponibles pour recevoir l'atome intercalé entre les feuillets de graphène. On les nomme  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ . La figure 6.30 regroupe les différentes symétries et les différents sites disponible pour l'intercalant dans le cas de ces composé de stœchiométrie  $MC_6$ .

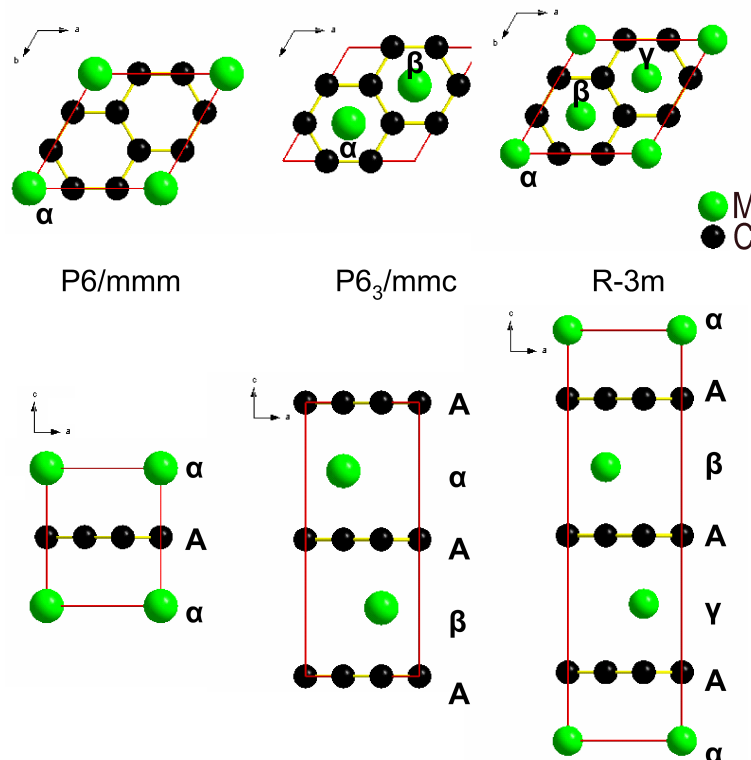


FIG. 6.30: Représentation des  $MC_6$  en fonction de leur symétrie.

Dans le cas du sodium, en 1958, Asher et son équipe [153] réussissent la synthèse d'un composé de stade 8. Avec le calcium, en 1980, Guérard et ses collaborateurs obtiennent un composé  $CaC_6$  uniquement au niveau de la surface de l'échantillon ce qui ne permet pas la caractérisation complète de la structure de cette phase. Toutefois, ils en déduisent une structure cristalline dont le groupe d'espace est  $P6_3/mmc$ .

Récemment, N. Emery et ses collaborateurs ont pu obtenir le composé  $CaC_6$  massif à partir d'un nouveau mode de synthèse, ce qui a permis ainsi la caractérisation et l'affinement de la structure au moyen de la radiocristallographie des rayons X [154]. Ces auteurs montrent que la structure de  $CaC_6$  est rhomboédrique ( $R-3m$ ) avec les 3 sites  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  occupés par le calcium.

Depuis les travaux de Guérard *et al.* [111] [112] [110], la séquence d'empilement  $A\alpha A\alpha$  est établie pour  $LiC_6$  (Tab. 6.6). Elle correspond au groupe d'espace  $P6/mmm$ . Pour  $SrC_6$  et  $BaC_6$ , ils proposent la séquence d'empilement  $A\alpha A\beta A\alpha$ , qui est associée au groupe d'espace  $P6_3/mmc$  (Tab. 6.7). Mais aucun composé avec une symétrie  $R-3m$  n'avait été observé.  $CaC_6$  est donc le premier.

Groupe d'espace	$P6/mmm$	( $n^\circ$ 191)
Paramètres de maille	$a = b = 4,3267 \text{ \AA}$	$c = 3,7658 \text{ \AA}$
Positions atomiques	Li (1a)	0, 0, 0
	C (6k)	$2/3, 2/3, 1/2$
$d_{C-C} = 1,439 \text{ \AA}$	$d_g = 3,7658 \text{ \AA}$	

TAB. 6.6: Paramètres géométriques de la structure cristalline de  $LiC_6$  [110].

Groupe d'espace	$P6_3/mmc$	( $n^\circ$ 194)
Paramètres de maille	de $SrC_6$ $a = b = 4,315 \text{ \AA}$	$c = 9,904 \text{ \AA}$
	de $BaC_6$ $a = b = 4,302 \text{ \AA}$	$c = 10,500 \text{ \AA}$
Positions atomiques	Sr ou Ba (2d)	$1/3, 2/3, 3/4$
	C1 (12i)	$2/3, 2/3, 0$
$d_{C-C} = 1,438 \text{ \AA}$	$d_g = 4,952 \text{ \AA}$	dans $SrC_6$
$d_{C-C} = 1,434 \text{ \AA}$	$d_g = 5,250 \text{ \AA}$	dans $BaC_6$

TAB. 6.7: Paramètres géométriques de la structure cristalline de  $SrC_6$  et  $BaC_6$ .

Afin de conforter l'étude structurale de  $CaC_6$ , une optimisation géométrique de la structure cristalline et des calculs d'énergie totale des 3 symétries possibles est réalisée

par la méthode PAW (code VASP) [155]. Cette approche a permis de valider la pertinence de la méthode PAW et du code VASP pour les optimisations de géométrie de ce manuscrit, en particulier pour l'optimisation de géométrie du CIG- $MCl_x$  présenté dans la section 4.4. Pour commencer, nous avons réalisé avec  $CaC_6$ , un calcul de l'énergie totale de la structure identifiée par les rayons X. Puis nous avons optimisé la géométrie du cristal et calculé de nouveau l'énergie total de  $CaC_6$  "optimisé" (Tab. 6.8). La différence entre les 2 valeurs est de 0,000034 eV.

Groupe d'espace	$R - 3m$	(n°166)
Paramètres de maille	expérimentale	optimisée
	$a = b = a_0 = 4,345 \text{ \AA}$	$a = b = a_0 = 4,345 \text{ \AA}$
	$c = 13,568 \text{ \AA}$	$c = 13,572 \text{ \AA}$
Positions atomiques	Ca (3a)	0, 0, 0
	C (18g)	1/3, 0, 1/2
$d_{C-C}$	1,448 $\text{\AA}$	1,444 $\text{\AA}$
$d_g$	4,522 $\text{\AA}$	4,524 $\text{\AA}$
Energie totale	-57,541599 eV	-57,541565 eV

TAB. 6.8: Paramètres géométriques de maille de  $CaC_6$  expérimentale et de la maille optimisée.

Une différence d'énergie de 0,000034 eV sépare les 2 structures.

Pour les 3 composés  $LiC_6$ ,  $SrC_6$  et  $CaC_6$ , chacune des structures a été définie sans ambiguïté par la diffraction des rayons X. Nous avons effectué des calculs d'énergie totale pour les 3 groupes d'espace possible ( $P6/mmm$ ,  $P6_3/mmc$  et  $R - 3m$ ) et avec les 3 composés. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau 6.10. Dans les 3 cas, bien que les écarts énergétiques soient de l'ordre de 0,01 eV par unité structurale, les arrangements cristallins présentant l'énergie minimale correspondent à ceux déduits par la diffraction des rayons X.

Cet excellent accord entre la théorie et l'expérience met en valeur à quel point l'approche par calcul et minimisation de l'énergie totale s'applique correctement au problème posé ici.

Dans le cas de  $CaC_6$ , les calculs menés dans les mêmes conditions que précédemment ont mis en évidence le minimum d'énergie totale pour le groupe d'espace  $R - 3m$  et confirmé par rayons X.

$MC_6$	$P6/mmm$	$P6_3/mmc$	$R-3m$
$LiC_6$	-57,292	-57,273	-57,274
	-	$\Delta E=0,019$	$\Delta E=0,018$
$SrC_6$	-57,339	-57,349	-57,343
	$\Delta E=0,010$	-	$\Delta E=0,006$
$BaC_6$	-57,842	-57,877	-57,867
	$\Delta E=0,035$	-	$\Delta E=0,010$
$CaC_6$	-57,522	-57,538	-57,541
	$\Delta E=0,019$	$\Delta E=0,003$	-

TAB. 6.9: Énergies totales des  $MC_6$  en eV, on note  $\Delta E$  la différence entre l'énergie d'une structure et celle de plus basse énergie.

## Complément 3

### Paramètres cristallins des mailles de $Al_2Cl_6C_{24}$

Le tableau suivant réunit les paramètres cristallographiques obtenus après optimisation de géométrie du CIG- $AlCl_3$  de stœchiométrie  $Al_2Cl_6C_{24}$ .

Groupe d'espace	$P2/m$	( $n^\circ$ 10)
Paramètres de maille	$a = 9,56$ $b = 8,70$ Å	$c = 7,41$ Å
Positions atomiques		
	Al	1/2, 1/2, 0,74186
	Cl1	0,38591, 0,69459, 0,79368
	Cl2	0,30298, 1/2, 0,36291
	C1	0, 0,91692, 0
	C2	0, 0,58311, 0
	C3	0,00584, 0,83313, 0,83357
	C4	0,00681, 0,66685, 0,83355
	C5	0,00575, 0,91690, 0,66647
	C6	0,00806, 0,58319, 0,66643
	C7	0, 5/6, 1/2
	C8	0, 2/3, 1/2
	$d_{C-C} = 1,434 - 1,448$ Å	$d_g = 9,56$ Å

TAB. 6.10: Paramètres de la structure de  $Al_2Cl_6C_{24}$ .

## Complément 4

Paramètres cristallins des mailles de  $Al_4Cl_{12}C_{48}$ 

Le tableau suivant réunit les paramètres cristallographiques obtenus après optimisation de géométrie du CIG- $AlCl_3$  de stœchiométrie  $Al_4Cl_{12}C_{48}$ .

Groupe d'espace	$Pccm$	( $n^\circ$ 49)
Paramètres de maille	$a = 7,41$	$b = 9,56 \text{ \AA}$ $c = 17,40 \text{ \AA}$
Positions atomiques		
	Al	0,31102, 0,42367, 0
	Cl1	0,19154, 0,37765, 0,89444
	Cl2	0,60168, 0,34876, 0
	C1	0, 0, 0,79157
	C2	0, 0, 0,95841
	C3	0,16655, 0,99966, 0,83341
	C4	0,16646, 0,99989, 0,91653
	C5	0,33322, 0,99988, 0,79157
	C6	0,33314 0,00060, 0,95837
	C7	1/2, 0, 5/6
	C8	1/2, 0, 0,91654
	$d_{C-C} = 1,434 - 1,449 \text{ \AA}$	$d_g = 9,56 \text{ \AA}$

TAB. 6.11: Paramètres de la structure de  $Al_4Cl_{12}C_{48}$ .



## Complément 5

Spectres Raman des composés fluorés de la série  $\mathcal{A}$ 

Les spectres suivants sont associés aux composés de la série  $\mathcal{A}$ .

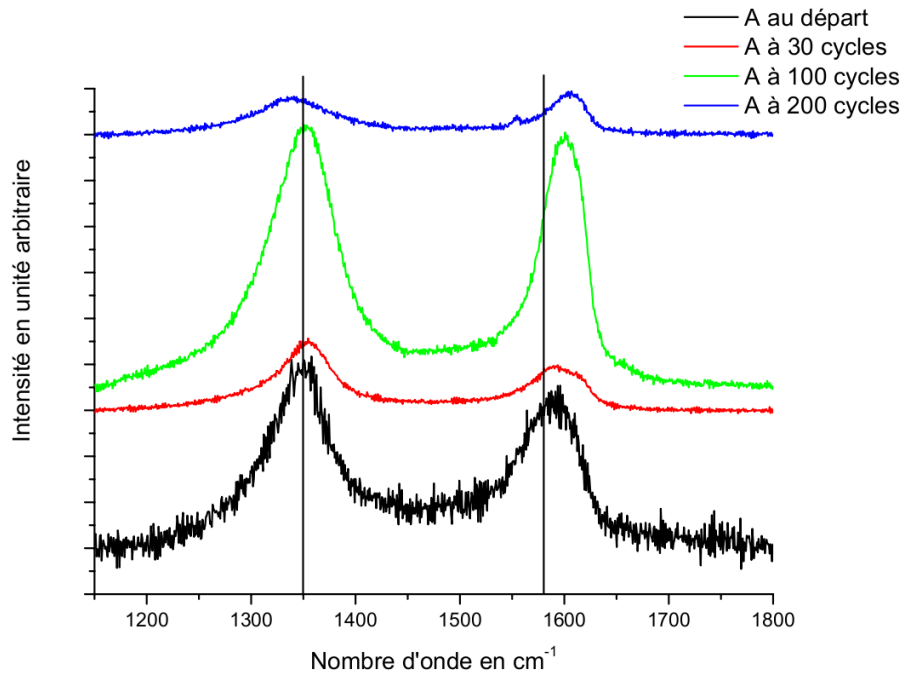


FIG. 6.31: Spectres Raman de la série  $\mathcal{A}$  avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

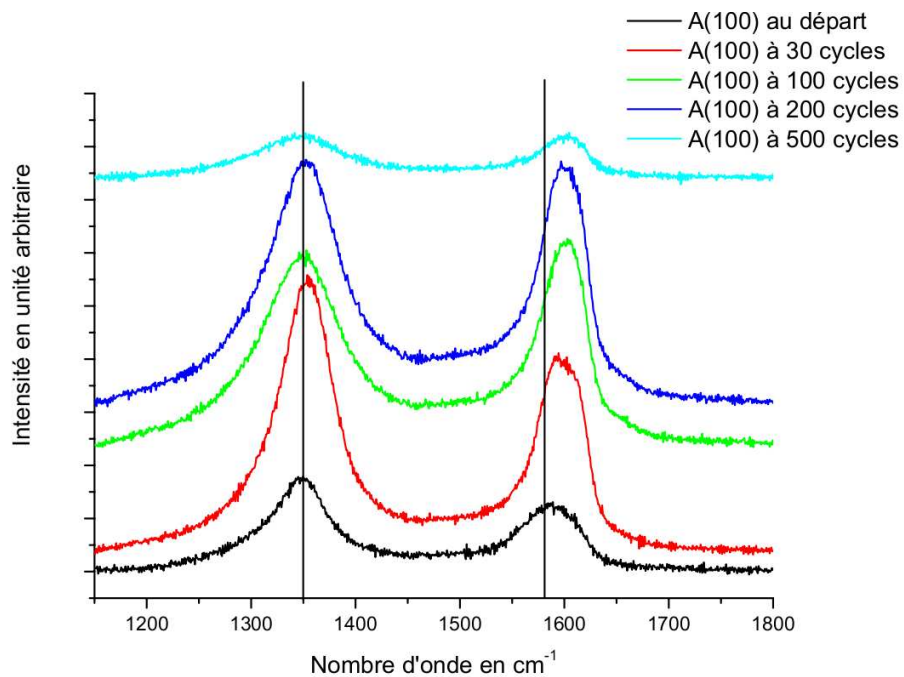


FIG. 6.32: Spectres Raman de la série  $\mathcal{A}(100)$  avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

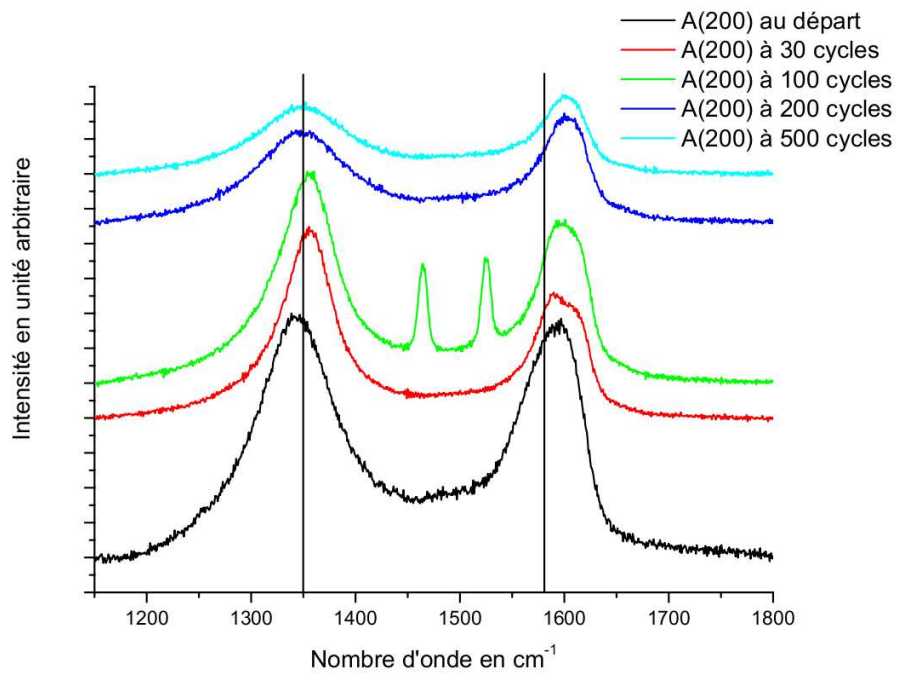


FIG. 6.33: Spectres Raman de la série A(200) avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

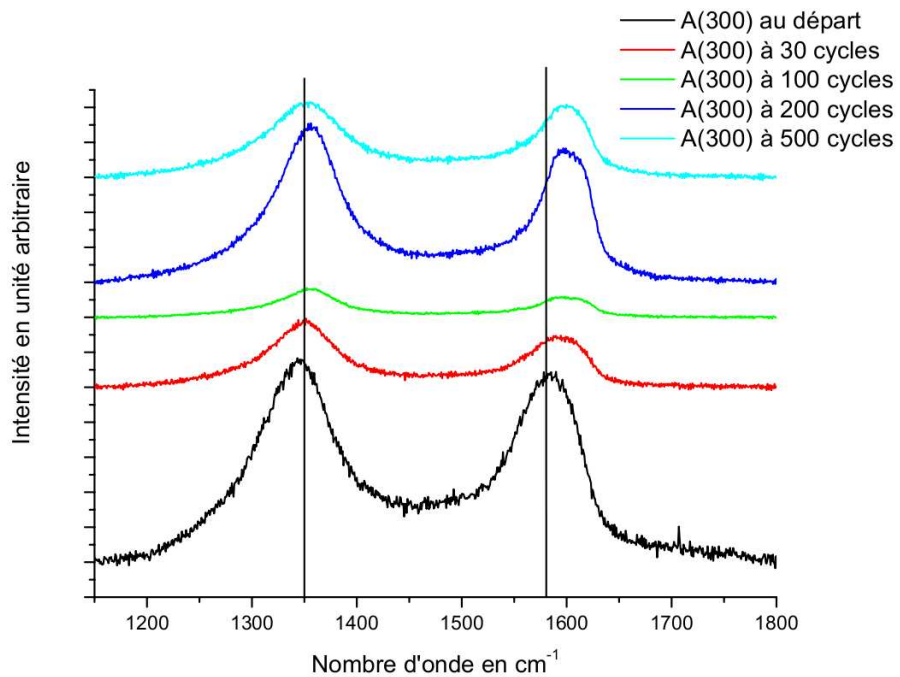


FIG. 6.34: Spectres Raman de la série A(300) avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

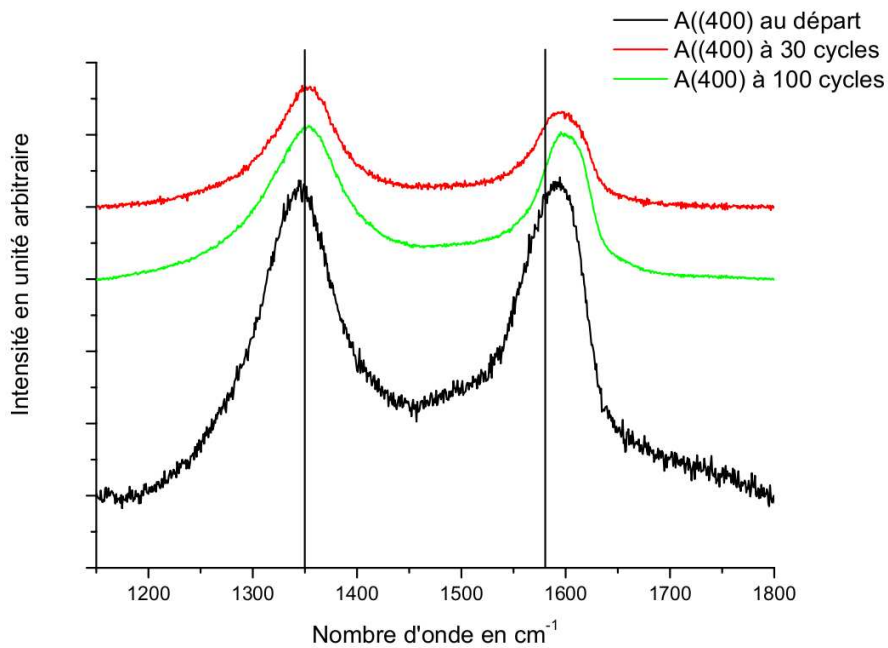


FIG. 6.35: Spectres Raman de la série  $\mathcal{A}(400)$  avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

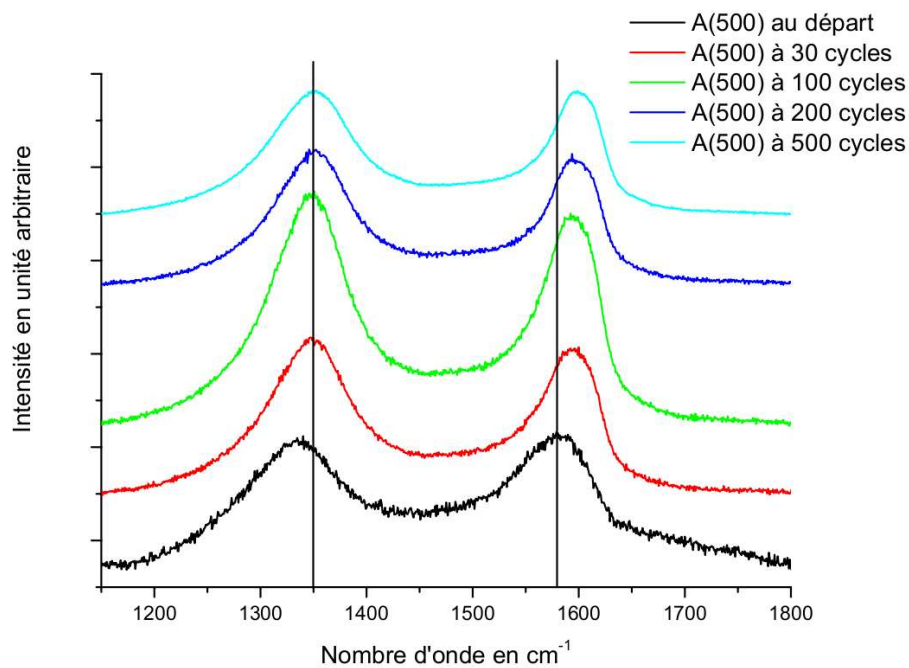


FIG. 6.36: Spectres Raman de la série  $\mathcal{A}(500)$  avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

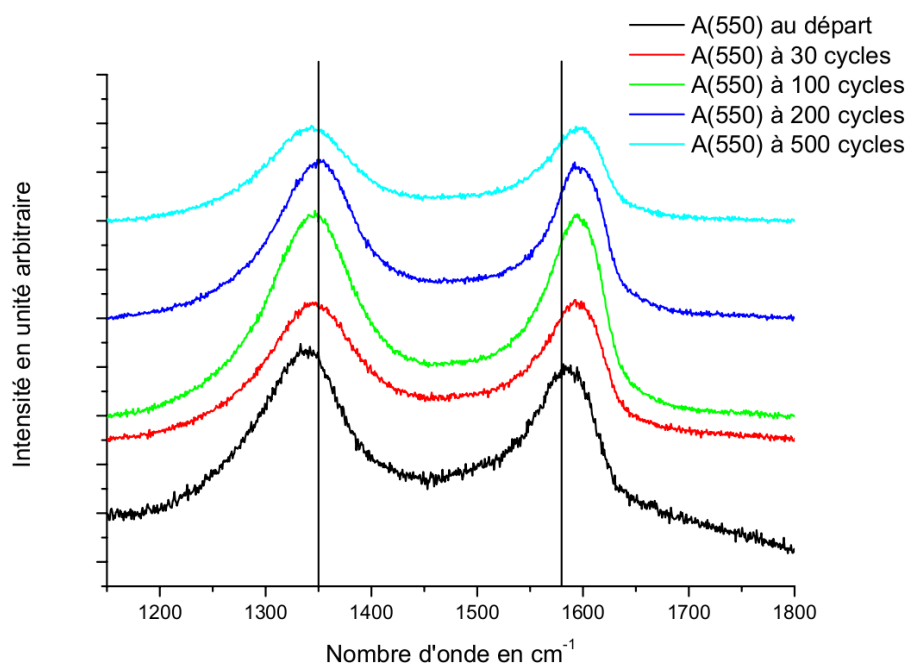


FIG. 6.37: Spectres Raman de la série  $\mathcal{A}(550)$  avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

## Complément 6

### Spectres Raman des composés fluorés de la série $\mathcal{B}$

Les spectres suivants sont associés aux composés de la série  $\mathcal{B}$ .

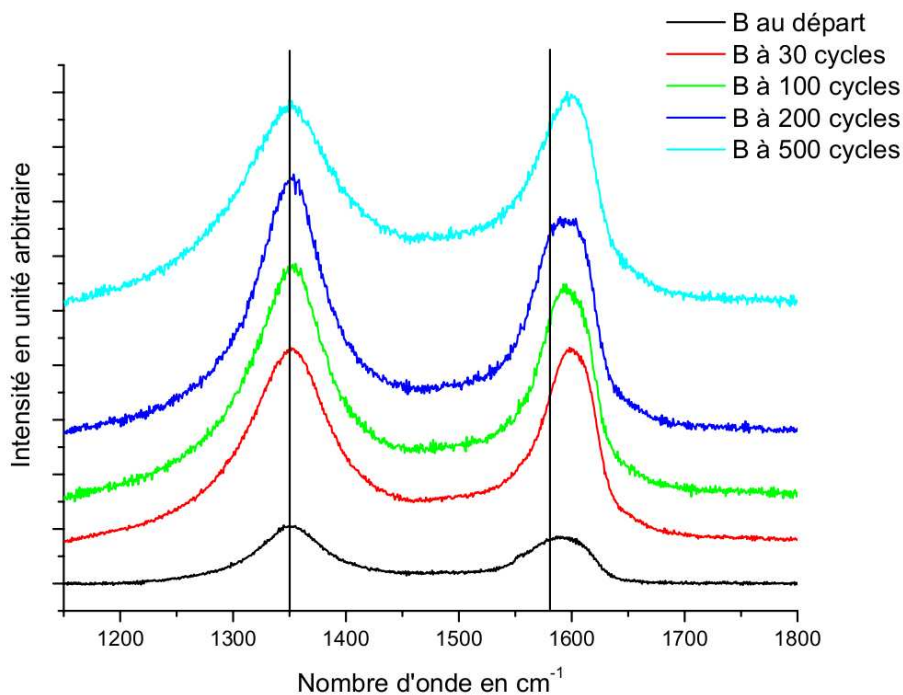


FIG. 6.38: Spectres Raman de la série  $\mathcal{B}$  avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

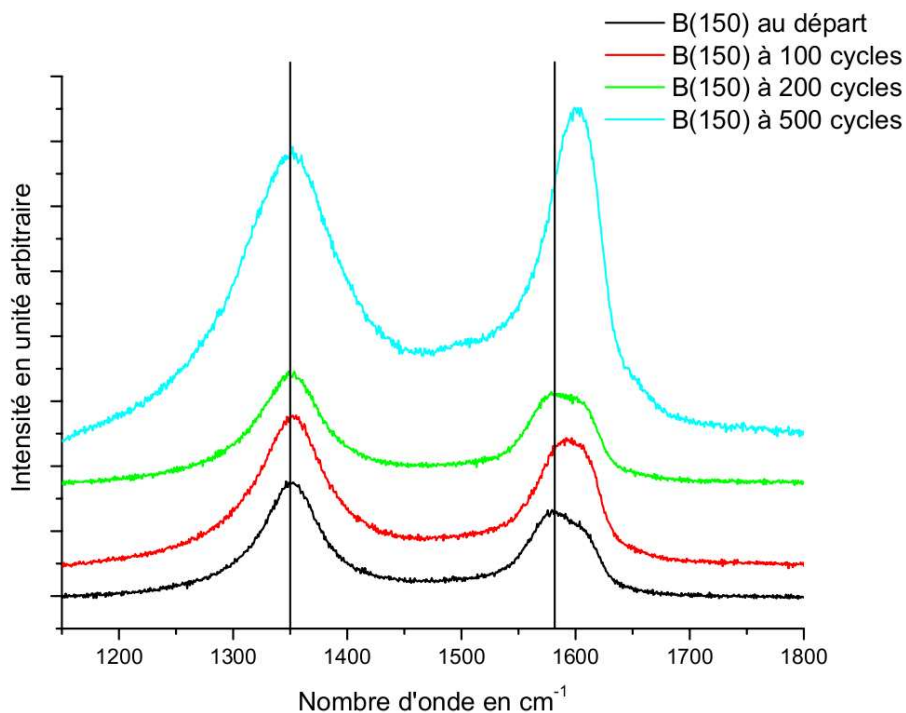


FIG. 6.39: Spectres Raman de la série  $\mathcal{B}(150)$  avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

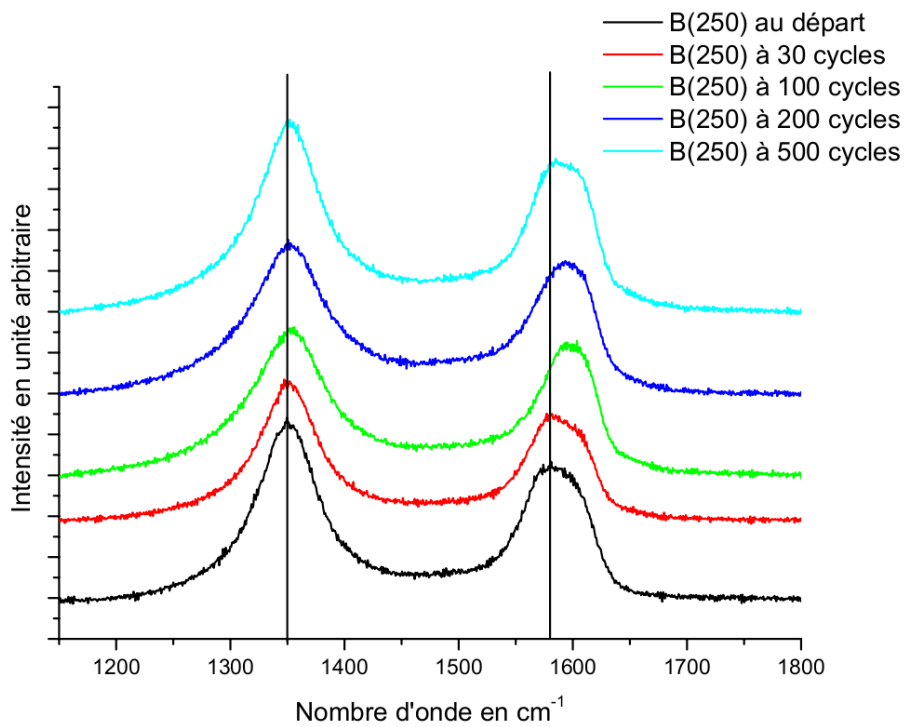


FIG. 6.40: Spectres Raman de la série B(250) avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

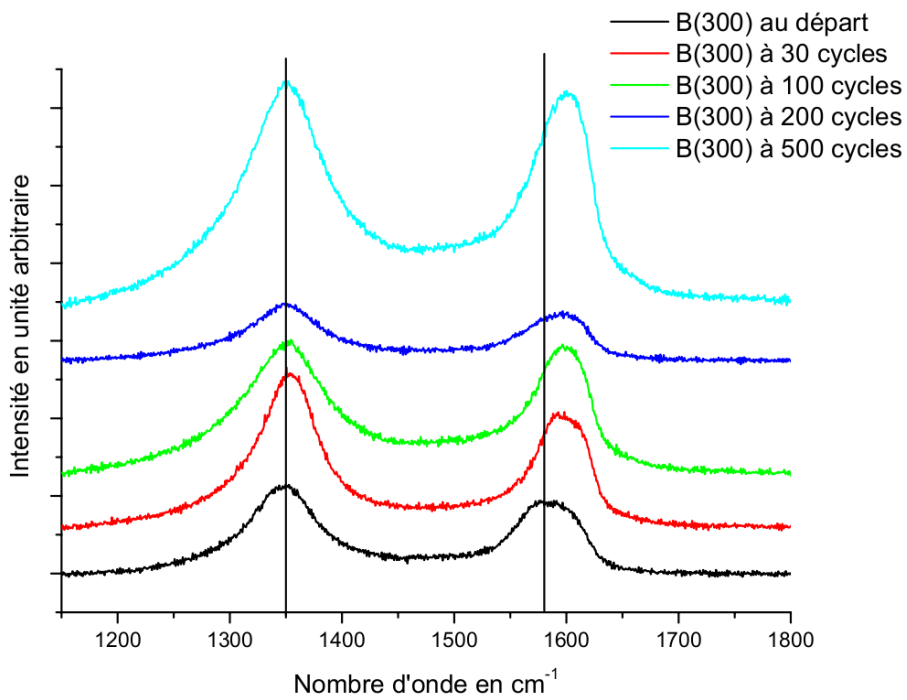


FIG. 6.41: Spectres Raman de la série B(300) avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

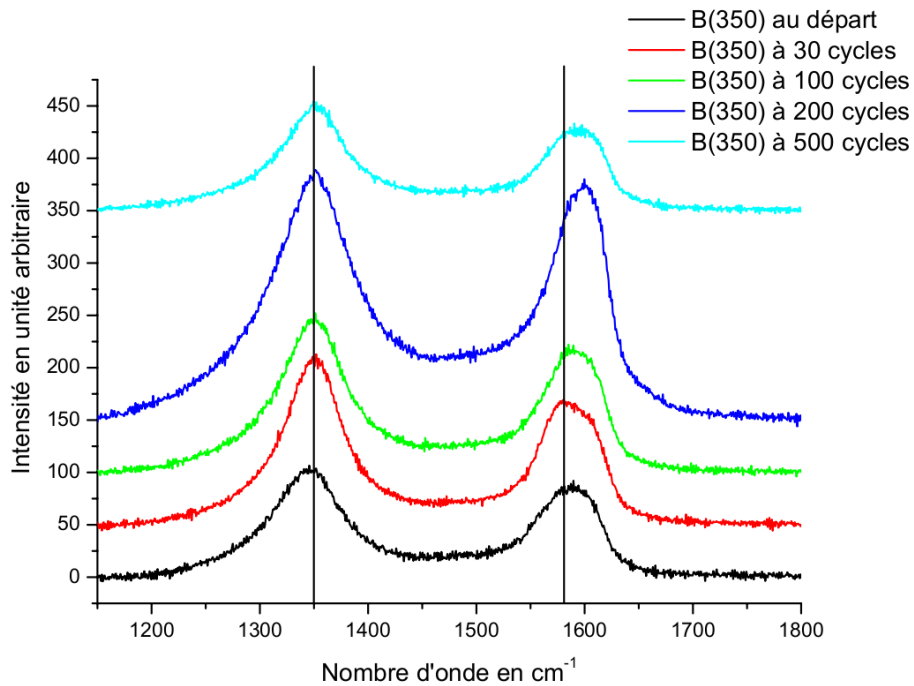


FIG. 6.42: Spectres Raman de la série  $B(350)$  avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

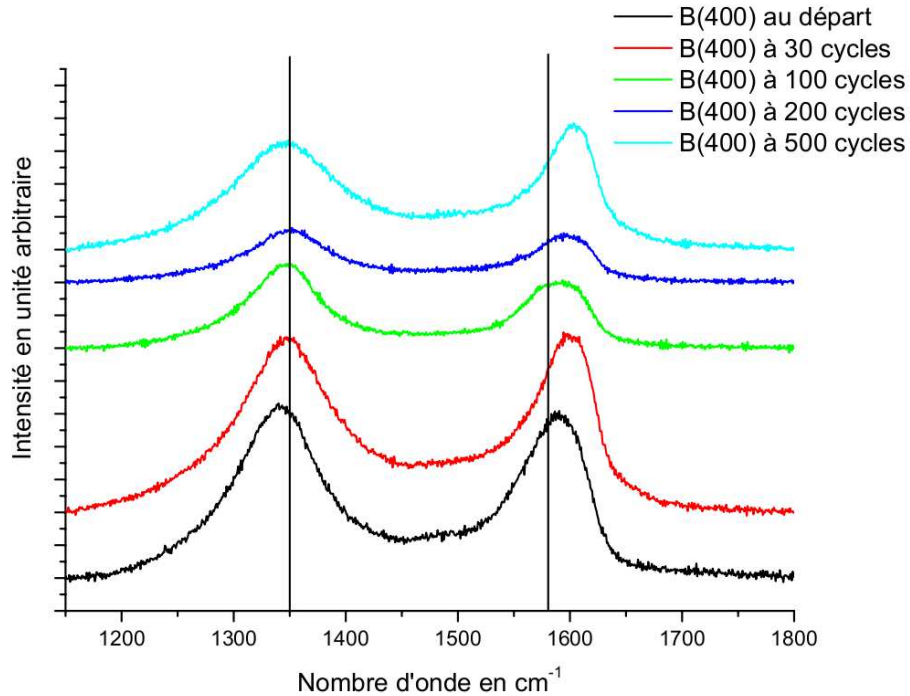
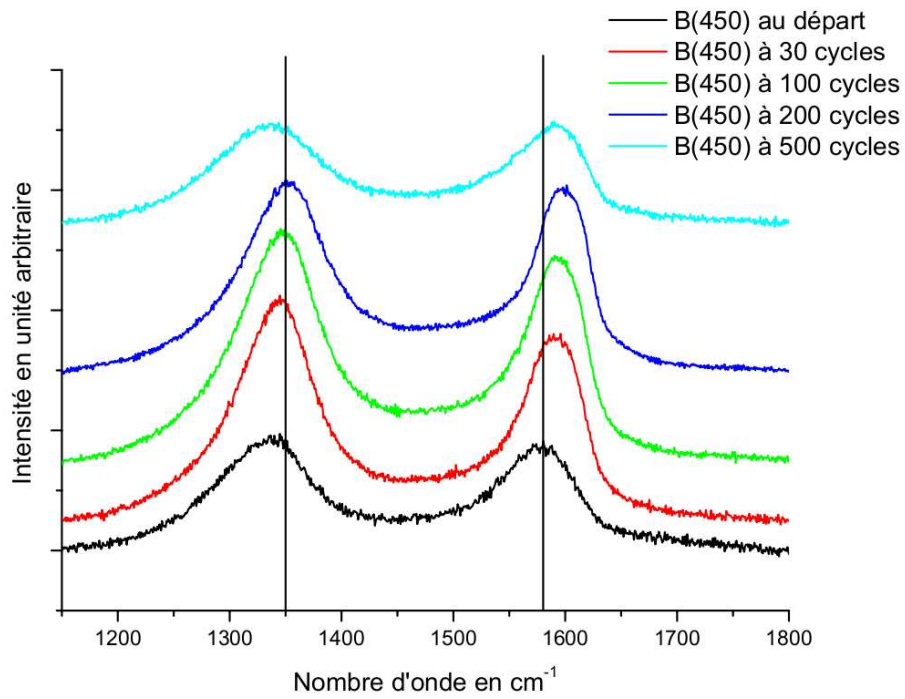
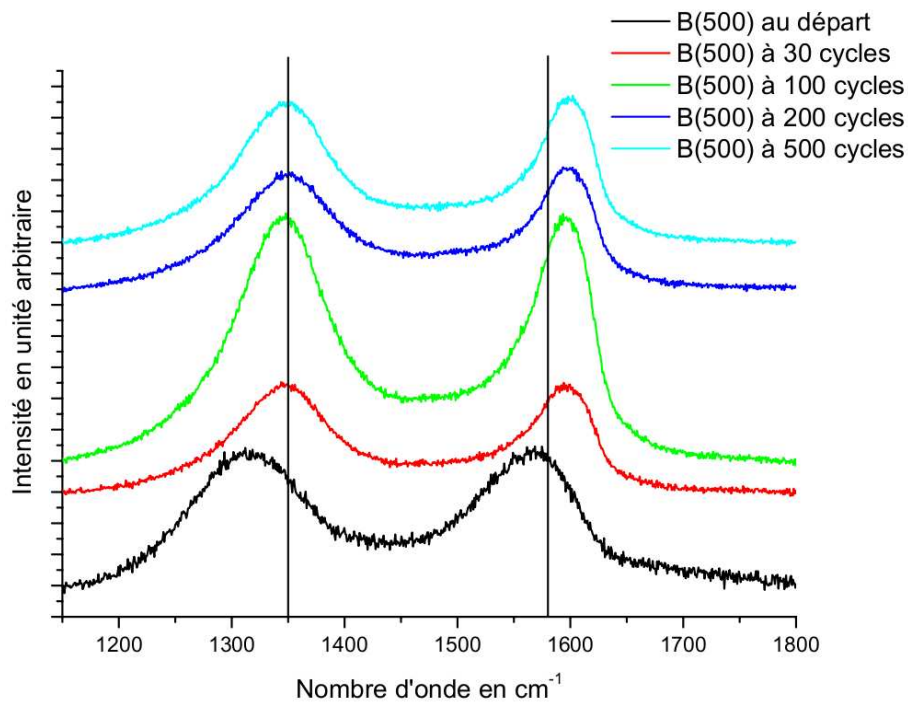


FIG. 6.43: Spectres Raman de la série  $B(400)$  avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

FIG. 6.44: Spectres Raman de la série  $\mathcal{B}(450)$  avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.FIG. 6.45: Spectres Raman de la série  $\mathcal{B}(500)$  avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.



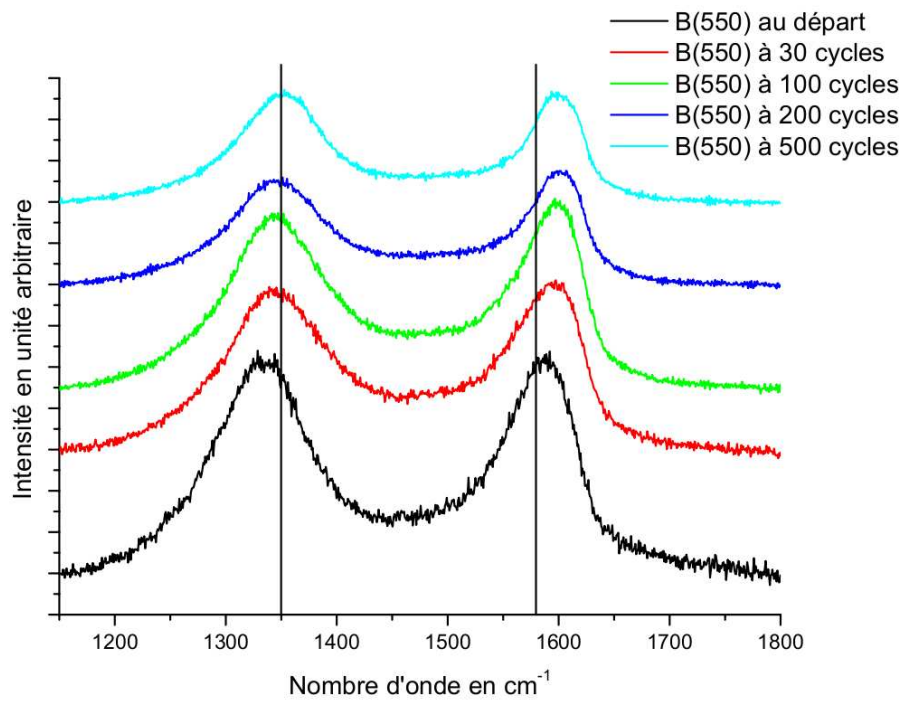


FIG. 6.46: Spectres Raman de la série  $B(550)$  avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

## Complément 7

## Spectres Raman des composés fluorés de la série C

Les spectres suivants sont associés aux composés de la série C.

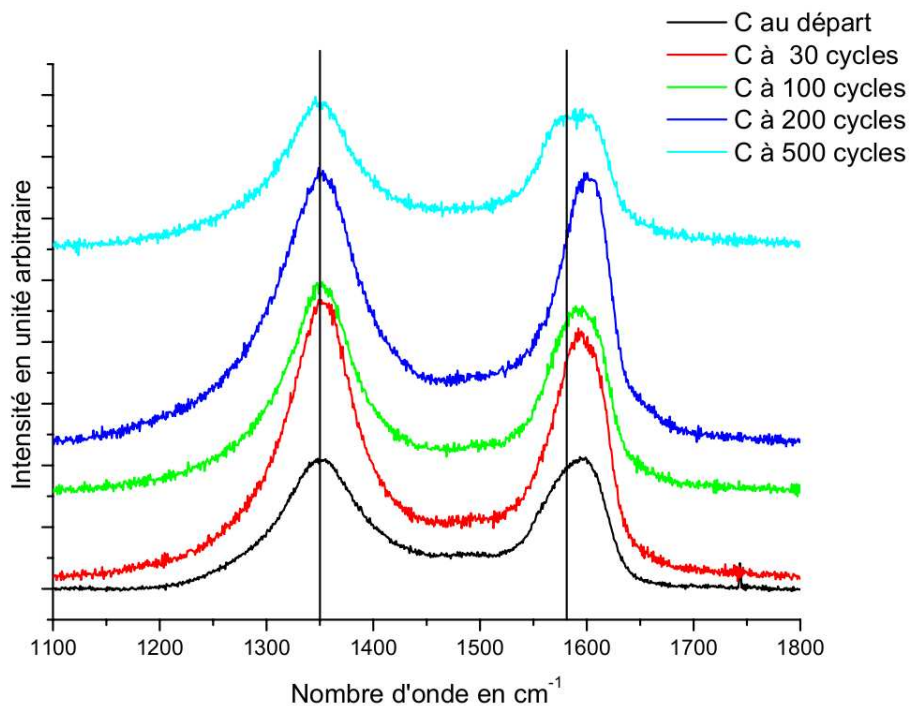


FIG. 6.47: Spectres Raman de la série C avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

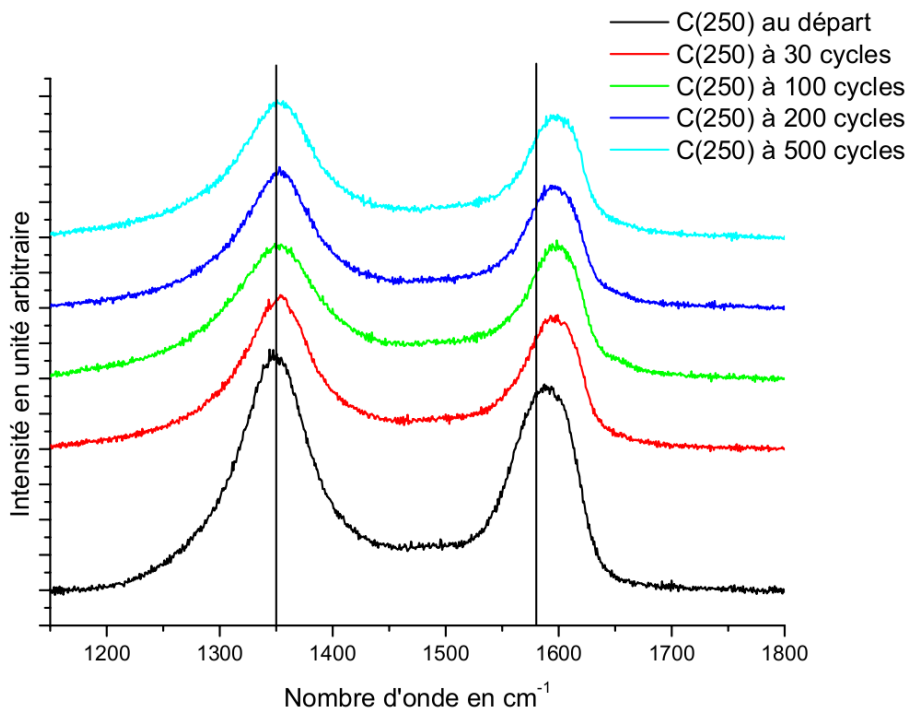


FIG. 6.48: Spectres Raman de la série C(250) avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

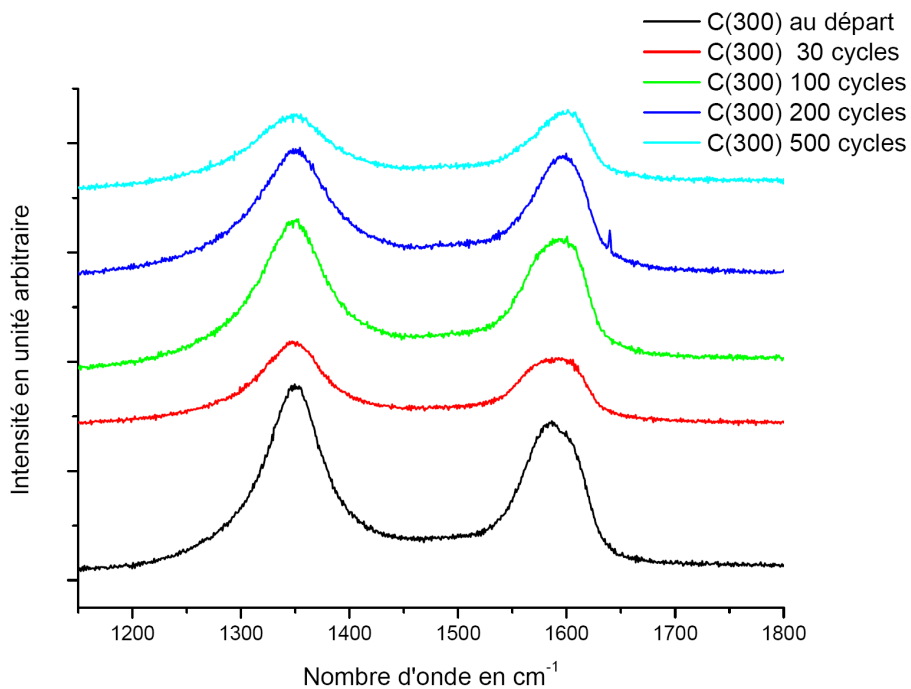


FIG. 6.49: Spectres Raman de la série C(300) avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

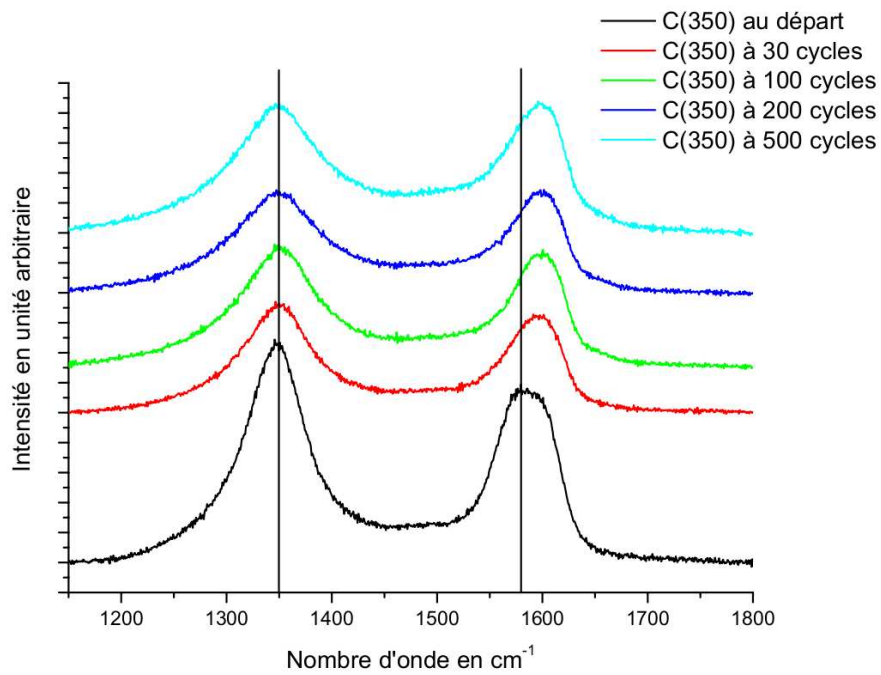


FIG. 6.50: Spectres Raman de la série C(350) avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

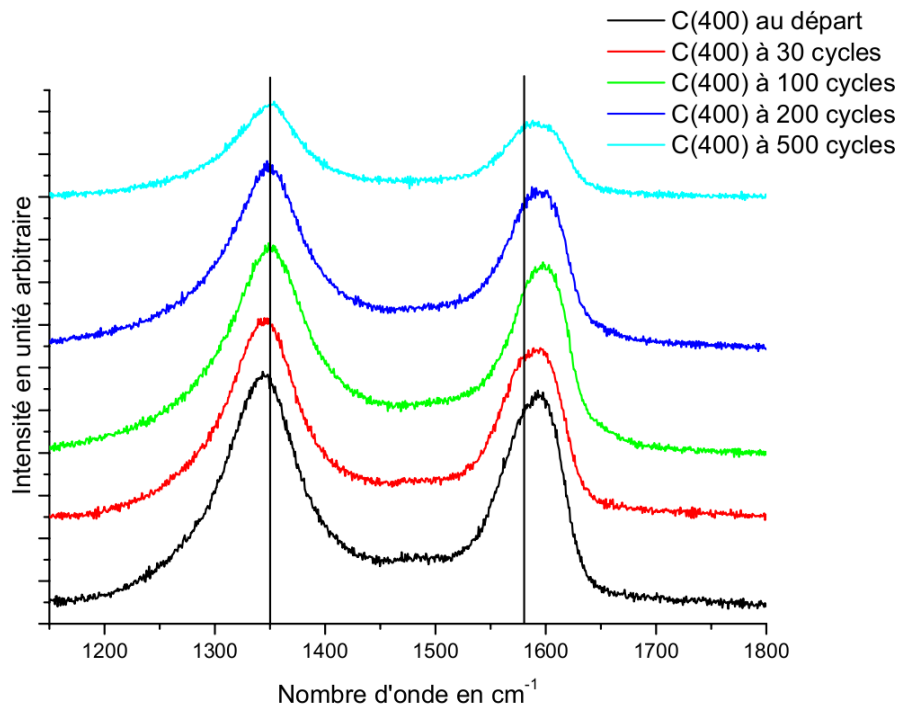


FIG. 6.51: Spectres Raman de la série C(400) avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

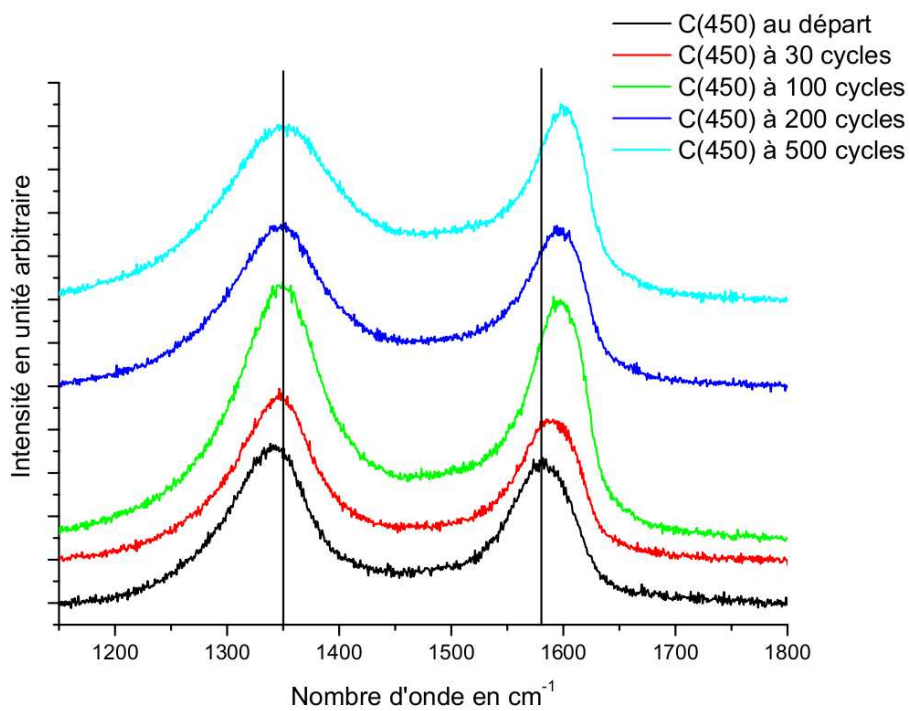


FIG. 6.52: Spectres Raman de la série C(450) avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

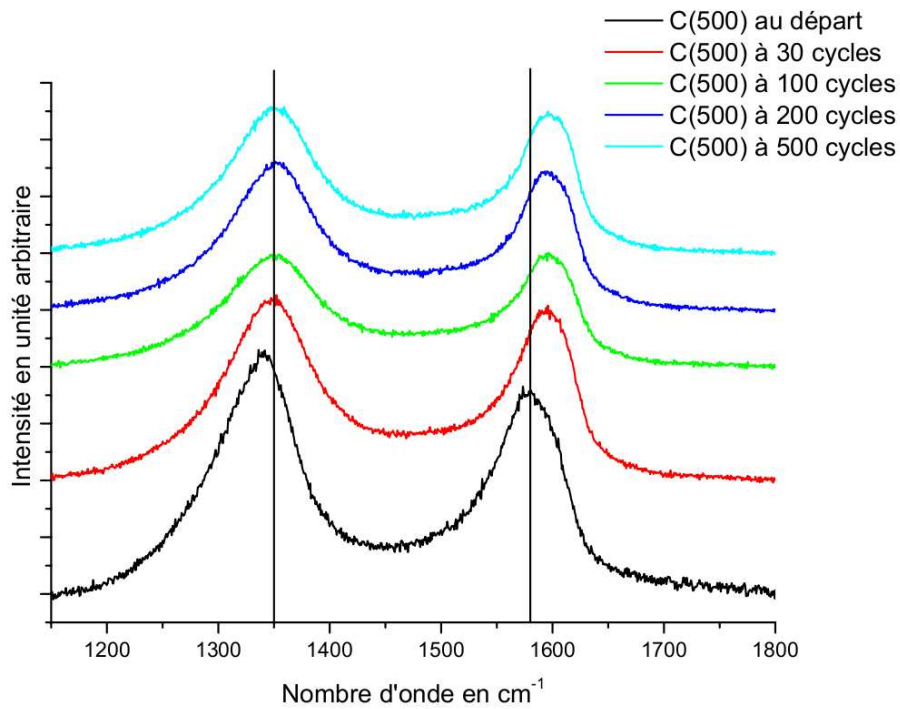


FIG. 6.53: Spectres Raman de la série C(500) avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.

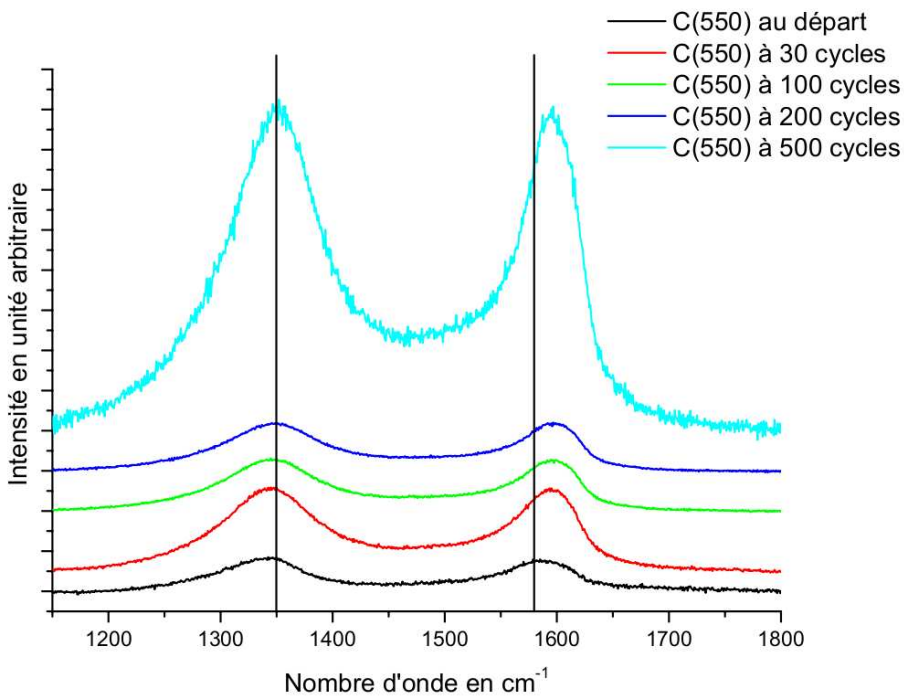


FIG. 6.54: Spectres Raman de la série C(550) avant frottement et après 30, 100, 200 et 500 cycles.





# Annexes





# La théorie de Hertz

**H**ERTZ fut le premier à proposer une approche satisfaisante pour déterminer la déformation élastique entre 2 solides en contact non lubrifié. Pour une description détaillée de cette théorie, le lecteur est invité à consulter livre "Contact Mechanics" de K. L. Johnson [156]. Cette approche est basée sur les équations générales de l'élasticité, et repose sur 4 hypothèses :

- Les solides sont homogènes, isotropes et les surfaces sont non conformes ;
- Les solides sont soumis à de petites déformations, sans dépasser leur limite élastique ;
- Les dimensions de l'aire de contact sont petites devant le rayon de courbure des surfaces, ainsi on peut considérer les solides comme des espaces semi infinis ;
- Les surfaces ne frottent pas, les forces d'adhésion ou de répulsion internes au contact sont négligées. La seule force prise en compte est la force normale  $F_n$  appliquée sur les solides.

Prenons le cas d'un contact statique non lubrifié entre 2 sphères élastiques de rayon  $R_1$  et  $R_2$ . Si on applique sur ces solides une charge  $F_n$ , les sphères se déforment au voisinage du contact et leur centre se rapproche d'une quantité  $\delta$ . La zone de contact est circulaire avec un rayon  $a$ .

Le rayon de courbure relative  $R^*$  est égale à  $\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ , et le module élastique  $E^*$  est déduit de la relation :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (1)$$

$E_1$ ,  $E_2$  et  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  étant respectivement les modules élastiques et les coefficients de Poisson des sphères de rayons  $R_1$  et  $R_2$ .

On peut déduire le rayon de l'aire de contact à partir des caractéristiques mécaniques du matériau :

$$a = \left( \frac{3F_n R^*}{4E^*} \right)^{1/3} \quad (2)$$

et le rapprochement du centre des deux sphères :

$$\delta = \left( \frac{a^2}{R^*} \right) = \left( \frac{9F_n^2}{16RE^*} \right)^{1/3} \quad (3)$$

Dans le cas d'un contact circulaire, Hertz propose une distribution semi-ellipsoïdale de la pression qui s'exprime ainsi :

$$p(r) = p_0 \left[ 1 - \left( \frac{r}{a} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

où  $r$  est la coordonnée de l'espace dans le plan du contact ( $r^2 = x^2 + y^2$ ),  
 $p_0$  est la pression maximale atteinte au centre du contact ( $r = 0$ ).

La pression répartie sur la surface de contact équilibre la charge appliquée  $F_n$ , ainsi :

$$F_n = \int_0^a p(r) 2\pi r dr = \frac{2}{3} p_0 \pi a^2 \quad (5)$$

Sachant que la pression maximale  $p_0$  vaut 1,5 fois la pression moyenne dans le contact et que la pression moyenne vaut  $p_m = \frac{F_n}{\pi a^2}$ , on peut exprimer la pression maximale :

$$p_0 = \frac{3F_n}{2\pi a^2} = \left( \frac{6F_n E^{*2}}{\pi^3 R^{*2}} \right)^{1/3} \quad (6)$$

Dans la contexte de notre étude, nous utilisons un contact sphère/plan, ainsi le rayon  $R_2 = \infty$ . De plus, les deux solides sont constitués du même matériau, d'où  $E_1 = E_2 = E$  et  $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ . De ce fait, le rayon de courbure relative  $R^*$  est égale à  $R_1 = R$ , et le module élastique devient :

$$\frac{1}{E^*} = 2 \frac{1 - \nu^2}{E} \quad (7)$$

Le contact de Hertz est une situation "idéale" compte-tenu des hypothèses employées pour aboutir à ce résultat, cette approche nous permet d'avoir une estimation des paramètres physiques régnant dans le contact.

# La théorie de la fonctionnelle de la densité

CONNAÎTRE la nature des interactions électroniques et des liaisons chimiques dans un solide peut permettre d'accéder à l'ensemble de ses propriétés optiques, mécaniques et thermiques entre autres. Pour cela, il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (Eq. 8) pour les noyaux et les électrons qui le constituent [157] [158].

$$\left\{ \sum_{\text{noyaux}} \frac{p_n^2}{2m_n} + \sum_{\text{électrons}} \frac{p_{e^-}^2}{2m_{e^-}} + U_{n-n}(\vec{r}) + U_{e^-n}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right\} \Psi = E\Psi \quad (8)$$

Les deux premiers termes représentent l'opérateur cinétique, les trois suivants, les potentiels d'interactions noyau-noyau, électron-noyau et électron-électron. Dans les conditions d'un problème à N corps, cette équation est difficile à résoudre. L'approximation de Born et Oppenheimer simplifie ce problème en considérant les noyaux fixes. Il est alors possible de traiter les noyaux (Eq. 9) de façon classique, d'une part, et les électrons (Eq. 10) de façon quantique, d'autre part. L'énergie totale est la somme de l'énergie des noyaux et des électrons (Eq. 11).

$$\left\{ \sum_{\text{noy}} \frac{p_{e^-}^2}{2m_{e^-}} + U_{n-n}(\vec{r}) \right\} \Psi = E_{\text{noyau}} \Psi \quad (9)$$

$$\left\{ \sum_{\text{électrons}} \frac{p_n^2}{2m_n} + U_{e^-n}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right\} \Psi = E_{\text{électrons}} \Psi \quad (10)$$

$$E = E_{\text{noyau}} + E_{\text{électrons}} \quad (11)$$

En 1964, Hohenberg et Khon[159] introduisent la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT<sup>5</sup>). Leur idée consiste à définir les différents opérateurs de l'équation de Schrödinger comme étant des fonctionnelles de la densité électronique  $\rho(r)$ .

$$E_{el}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (12)$$

---

<sup>5</sup>Acronyme anglais pour Density Functional Theory.

où  $V_{ext}$  est un terme regroupant le potentiel dû aux noyaux et à tout autre potentiel extérieur et  $F_{HK}[\rho]$  est une fonction indépendante de  $V_{ext}(\vec{r})$  associée uniquement aux effets électroniques.

**Théorème 1 (Théorème)** *Si  $F_{HK}$  était connue et exacte, alors  $\rho(\vec{r})$  le serait aussi et par là-même, toutes les propriétés électroniques du système de  $N$  particules en interaction.*

De plus, à partir du principe de Rayleigh-Ritz, ils proposent un principe variationnel :

**Théorème 2 (Théorème)** *L'énergie totale, fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$ , obéit à une loi variationnelle, i.e., à partir d'une densité électronique d'essai,  $\rho(r)_{es}$  (éloignée de la solution exacte), il est possible de s'approcher, par valeurs supérieures, de l'énergie totale exacte et donc de la densité électronique totale exacte  $\rho_{ex}$ , grâce à un processus itératif :*

$$E[\rho_{es}] = F_{HK}[\rho_{es}] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho_{es}(\vec{r})d\vec{r} \geq E[\rho_{ex}] \quad (13)$$

À partir de cette idée, Khon et Sham[160] simplifient le problème à  $N$  corps en  $N$  problèmes à un corps au moyen d'un système fictif d'électrons sans interaction (Eq. 14).

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_{Coul.}[\rho] + E_{XC} \quad (14)$$

$T_S$  est l'énergie cinétique du système fictif d'électrons sans interaction,  $E_{ext}$  et  $E_{Coul.}$  sont respectivement l'énergie classique de Coulomb des électrons dans un potentiel externe et l'énergie classique de Coulomb dues aux répulsions électroniques. Le dernier terme  $E_{XC}$  contient l'énergie quantique d'échange et corrélation. Dans cette équation, tous les termes peuvent être calculés de façon directe sauf celui représentant le potentiel d'échange et corrélation,  $E_{XC}$ . Pour contourner ce problème, plusieurs méthodes ont été proposées, parmi lesquelles l'approximation locale de la densité (LDA<sup>6</sup>) qui consiste à définir l'énergie d'échange et de corrélation comme la somme de 2 énergies l'une d'échange et l'autre de corrélation.

$$E_{XC}^{LDA} = E_X^{LDA} + E_C^{LDA} \quad (15)$$

Plus récemment, des améliorations ont été apportées à la LDA, nous citerons en particulier la GGA<sup>7</sup> qui utilise un développement sous la forme d'un gradient du terme d'échange et

<sup>6</sup>Acronyme de Local Density Approximation.

<sup>7</sup>generalized gradient approximation.

corrélation et constitue une approche non locale. C'est d'ailleurs cette dernière approche que nous utiliserons pour l'ensemble des calculs de structure de bandes contenus dans cette étude.

Dans les différentes méthodes issues de la DFT, une distinction supplémentaire apparaît concernant les électrons de cœur et les électrons de valence. Deux cas se distinguent :

- les méthodes linéarisées
- les méthodes pseudopotentielles

Dans les méthodes linéarisées, les électrons de valence sont séparés des électrons de cœur. Ces derniers étant plus proches du noyau atomique leur potentiel est calculé sans prendre en compte l'influence des électrons de valence. Avec les méthodes dites pseudopotentiels (PP), noyaux et électrons de cœur sont remplacés par un potentiel fictif agissant sur tous les électrons de valence. Parmi les méthodes linéarisées, citons celle développée par l'Université Technique de Vienne et l'équipe du Professeur P. Blaha, Wien2k, que nous avons utilisée pour calculer les densités électroniques, les diagrammes de bandes et les densités spatiales électroniques. Le code VASP [98], qui est une méthode PP a été mis à profit pour les calculs d'optimisation de géométrie, domaine dans lequel cette approche est plus performante. C'est un logiciel capable de faire des calculs *ab initio* de dynamique moléculaire de mécanique quantique, dans lequel les interactions électroniques et ioniques sont décrites par des pseudo-potentiels (PP) ultradoux de Vanderbilt [161] ou par la méthode PAW<sup>8</sup>[162] [155]. C'est cette dernière méthode que nous avons employée pour l'optimisation, le potentiel d'échange et corrélation est décrite par une approche GGA, proposée par Perdew *et al.*[163].

---

<sup>8</sup>Projector Augmented Waves.



# Bibliographie

- [1] J. Frêne. *La tribologie de l'antiquité à nos jours*. Mécanique et Industries, **2** (2001) pp. 263–282.
- [2] G. Zambelli and L. Vincent. *Matériaux et contact : une approche tribologique*. Lausanne (1998).
- [3] G. Amontons. *Du frottement de diverses matières les unes contre les autres* (1699).
- [4] Ph. de La Hire. *Nouvelle methode en Geometrie pour les sections des superficies coniques et cylindriques* (1673).
- [5] A. Parent. *Eléments de Mécanique et de Physique* (1700).
- [6] L. Euler. *Sur la friction des corps solides*. Histoire de l'Académie Royale des Sciences et Belles Lettres, **4** (1750) pp. 122–132.
- [7] C. A. Coulomb. *Sur une application des règles des maximis et minimis à quelques problèmes de statique relatifs à l'architecture* (1773).
- [8] J. L. M. Poiseuille. *Le mouvement des liquides dans les tubes de petits diamètres* (1844).
- [9] N. P. Petrov. *Friction in machines and an influence of lubrication on it*. Inzh. Zh., **27** (1883) pp. 71–140, 227–179, 377–436.
- [10] O. Reynolds. *On the Theory of Lubrication and Its Application to Mr. Beauchamp Tower's Experiments, Including an Experimental Determination of the Viscosity of Olive Oil*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A, **177** (1886) pp. 157–234.
- [11] H. Hertz. *Über die Berührung fester elastischer Körper*. Journal für reine und angewandte Mathematik, **92** (1882) pp. 156–171.



- [12] R. Holm. *Electric Contacts*. Stockholm (1946).
- [13] F. P. Bowden and D. Tabor. *The friction and lubrication of solids*. Oxford (1958).
- [14] E. Rabinowicz. *Friction and wear of materials*. New-York (1965).
- [15] M. Godet. *The Third-body approach : a mechanical view of wear..* Wear, **100** (1984) pp. 57–68.
- [16] E. R. Booser. *Solid lubricant in : Tribology Data Handbook*, chapter 14. CRC Press, New York (1997), pp. 156–158.
- [17] E. L. Thom and M. R. Hilton. *Space and high vacuum lubricants in : Tribology Data Handbook*, chapter 35. CRC Press, New York (1997), pp. 355–363.
- [18] P. D. Fleischauer. *Fundamental aspect of the electronic structure, materials properties and lubrication performance of sputtered MoS<sub>2</sub> films*. Thin solid films, **154** (1987) pp. 309–322.
- [19] P. D. Fleischauer, J. R. Lince, P. A. Bertrand and R. Bauer. *Electronic structure and lubrication properties of MoS<sub>2</sub> : a qualitative molecular orbital approach*. Langmuir, **5** (1989) pp. 1 009– 1 015.
- [20] J. M. Martin, H. Pascal, C. Donnet, T. L. Mogne, J. L. Loubet and T. Epicier. *Superlubricity of MoS<sub>2</sub> : crystal orientation mechanisms*. Surface and Coatings Technology, **68/69** (1994) pp. 427–432.
- [21] C. Donnet, J. M. Martin, T. L. Mogne and M. Belin. *The origin of super-low friction coefficient of MoS<sub>2</sub> coating in various environnements*. In : D. D. et al., ed., *Dissipative process in tribology*. Elsevier Science Publisher (1994), pp. 277–284.
- [22] M. N. Gardos. *The problem-solving role of basic science in solid lubrication*. Wear (1997) pp. 229–250.
- [23] M. Dupeux. *Aide-mémoire : Science des matériaux* (2004).
- [24] V. V. Dunaevsky, Y.-R. Jeng and J. A. Rudzitis. *Surface Texture in : Tribology Data Handbook*, chapter 40. CRC Press, New York (1997), pp. 415–434.
- [25] R. M. Gresham. *Bonded solid film lubricant in : Tribology Data Handbook*, chapter 57. CRC Press, New York (1997), pp. 600–607.

- [26] M. Srivastava, V. W. Gripsa and K. Rajam. *Electrochemical deposition and tribological behaviour of Ni and Ni-Co metal matrix composites with SiC nano-particles*. Applied Surface Science, **253** (2007) pp. 3 814–3 824.
- [27] H. Waghray, T.-S. Lee and B. Tatarchuk. *A study of the tribological and electrical properties of sputtered and burnished transition metal dichalcogenide films*. Surface and Coatings Technology, **76-77** (1995) pp. 415–420.
- [28] H. Dimigen, H. Hubsch, P. Willich and K. Reichelt. *Stoichiometry and friction properties of sputtered MoS<sub>x</sub> layers*. Thin Solid Films, **129** (1985) pp. 79–91. Issue 1-2.
- [29] P. Kapsa. *Etude microscopique de l'usure en régime de lubrification limite*. Ph.D. thesis, Université Claude Bernard, Lyon (1982).
- [30] H.-P. Boehm, R. Setton and E. Stumpp. *Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds*. Pure and Applied Chemistry, **66**, no. 9 (1994) pp. 1 893–1 901.
- [31] J. D. Bernal. *The structure of graphite*. Proceeding of the Royal Society A, **106** (1924) p. 749.
- [32] P. Trucanor and R. Chen. *Structure of graphite by neutron diffraction*. Nature (London), **258** (1975) pp. 136–137.
- [33] H. Lipson and A. R. Stockes. *A new structure of carbon*. Nature (London), **149** (1942) pp. 328–328.
- [34] J.-C. Charlier, X. Gonze and J.-P. Michenaud. *First-principle study of the stacking effect on the electronic properties of graphite(s)*. Carbon, **32**, no. 2 (1994) pp. 289–299.
- [35] M. Bonijoly, M. Oberlin and A. Oberlin. *A possible mechanism for natural graphite formation*. International Journal of Coal Geology, **1** (1982) pp. 283–312.
- [36] H. Wilhelm. *Structure, texture et morphologie de graphites synthétiques en poudre. Etude de la conductivité électrique de mélanges comprimés MnO<sub>2</sub>-graphite*. Ph.D. thesis, Université Henri Poincaré, Nancy (1999).

- [37] J. Giraudet. *Dérivés fluorés des différentes variétés allotropiques du carbone - Synthèse, caractérisation, et application aux matériaux d'électrodes*. Ph.D. thesis, Université Blaise Pascal (2002).
- [38] N. Daumas and A. Hérold. *Relation between the elementary stage and the reaction mechanisms in graphite insertion compounds*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, **268** (1969) pp. 373–375. Série C.
- [39] D. D. L. Chung. *Review graphite*. Journal of Material science, **37** (2002) pp. 1 475–1 489.
- [40] K. Guérin, J. Pinheiro, M. Dubois, Z. Fawal, F. Masin, R. Yazami and A. Hamwi. *Synthesis and characterization of highly fluorinated graphite containing  $sp^2$  and  $sp^3$  carbon*. Materials Research Society Symposia Proceedings, **135**, no. 162-164 (2004) pp. 431–441.
- [41] N. Watanabe. *Types of graphite fluorides,  $(CF)_n$  and  $(C_2F)_n$ , and discharge characteristics and mechanisms of electrodes of  $(CF)_n$  and  $(C_2F)_n$  in lithium batteries*, Solid State Ionics, **1** (1980) pp. 87–110. Issues 1-2.
- [42] L. S. Caputi, G. Chiarello, A. Santaniello, E. Colavita and L. Papagno. *Secondary-electron emission and electron-energy-loss results on graphite single crystals*. Physical Review B, **34**, no. 9 (1986) pp. 6 080–6 084.
- [43] R. Chen, P. Trucano and R. Stewart. *The valence-charge density of graphite*. Acta Crystallographica A, **33** (1977) pp. 823–828.
- [44] W. Eberhardt, I. T. McGovern, E. W. Plummer and J. E. Fisher. *Charge-Transfer and Non-Rigid-Band Effects in the Graphite Compound  $LiC_6$* . Physical Review Letter, **44**, no. 3 (1980) pp. 200–204.
- [45] P. R. Wallace. *The band theory of graphite*. Physical Review, **71**, no. 9 (1947) pp. 622–634.
- [46] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss. *Band structure of graphite*. Physical Review, **109**, no. 2 (1958) pp. 272–279.
- [47] J. W. McLure. *Band structure of graphite and de Hass-van Alphen effect*. Physical Review, **108**, no. 4606 (1958) pp. 409–410.

- [48] A. Zunger. *Self-consistent LCAO calculation of the electronic properties of graphite. I. The regular graphite lattice..* Physical Review B, **17**, no. 2 (1978) pp. 626–641.
- [49] N. A. W. Holzwarth, S. G. Louie and S. Rabii. *X-ray form factor and the electronic structure of graphite.* Physical Review B, **26**, no. 10 (1982) pp. 5 382–5 390.
- [50] J.-C. Charlier, X. Gonze and J. Michenaud. *First-principle study of the electronic properties of graphite.* Physical Review B, **43**, no. 6 (1991) pp. 4 579–4 589.
- [51] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz. *WIEN2k, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties.* Technische Universität Wien, Austria (2001).
- [52] C. Kittel. *Physique de l'état solide.* Paris (1998).
- [53] R. Hoffman. *How chemistry and physics meet in the solid state.* Angewandte Chemie International Edition in English, **26** (1987) pp. 846–878.
- [54] A. Kokalj. *XCrySDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities.* Journal of Molecular Graphics and Modelling, **17** (1999) pp. 176–179. Code available from <http://www.xcrysdn.org/>.
- [55] J. M. Soler, A. M. Baro, N. García and H. Rohrer. *Interatomic Forces in Scanning Tunneling Microscopy : Giant Corrugations of the Graphite Surface.* Physical Review Letters, **57**, no. 4 (1986) pp. 444–447.
- [56] I. T. McGovern, W. Eberhardt, E. W. Plummer and J. E. Fischer. *The band-structures of graphite and graphite intercalation compounds as determined by angle resolved photoemission using synchrotron radiation.* Physica B+C, **99** (1980) pp. 415–419. Issue 1-4.
- [57] D. Guérard, G. M. T. Foley, M. Zanini and J. E. Fisher. *Electronic structure of donor-type graphite intercalation compounds.* Il Nuovo Cimento, **38B**, no. 2 (1977) pp. 437–440.
- [58] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. *Intercalation compounds of graphite.* Advances in physics, **51** (2002) pp. 1–186.
- [59] Ph. Thomas. *Contribution à l'étude de l'insertion électrochimique du sodium dans différentes structures carbonées.* Ph.D. thesis, Université Nancy 1 (1999).

- [60] W. H. Weber and R. Merlin. *Raman scattering in materials science*. Springer, New-York (2000).
- [61] M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, P. C. Ecklund and G. Dresselhaus. *Raman scattering in fullerenes and related carbon-based materials*. In : W. H. Weber and R. Merlin, eds., *Raman scattering in material science*. Springer, New-York (2000), pp. 315–364.
- [62] R. Merlin, A. Pinczuk and W. H. Weber. *Overview of phonon Raman scattering in solids*. In : W. H. Weber and R. Merlin, eds., *Raman scattering in material science*. Springer, New-York (2000), pp. 1–29.
- [63] D. Himmel. *Application de la spectrométrie Raman à la mesure in situ de paramètres physiques régnant dans un contact sphère / plan en régime de lubrification élastohydrodynamique..* Ph.D. thesis, Université des Antilles et de la Guyane (2005).
- [64] Y. Kawashima and G. Katagiri. *Fundamentals, overtones and combinations in the Raman spectrum of graphite*. Physical Review B, **52**, no. 14 (1995) pp. 10 053 – 10 059.
- [65] A. C. Ferrari. *Raman spectroscopy of graphen and graphite : disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid States Communications, **143** (2007) pp. 47–57.
- [66] F. Tuinstra and J. L. Koenig. *Raman spectrum of graphite*. Journal of Chemical Physics, **53** (1970) pp. 1 126–1 130.
- [67] D. S. Knight and W. B. White. *Characterization of diamond films by Raman spectroscopy*. Journal of Materials Research, **4** (1989) pp. 385–393.
- [68] R. H. Savage. *Graphite lubrication*. Journal of Applied Physics, **19** (1948) pp. 1–10.
- [69] H. Zaidi, F. Robert and D. Paulmier. *Influence of adsorbed gases on the surface energy of graphite : consequences on the friction behaviour*. Thin Solid Film, **264** (1995) pp. 46–51.
- [70] B. Yen. *Influence of water and oxygen on the tribology of carbon materials with  $sp^2$  valence configuration*. Wear, **192**, no. 1 (1996) pp. 208–215.

- [71] S. Cahen. *Contribution à l'étude de l'intercalation de chlorures de lanthanoïdes dans le graphite par voie hétérocomplexe..* Ph.D. thesis, Université Henri Poincaré (2005).
- [72] F. Vogel. *Intercalated graphite gaskets and pressures seales* (1987).
- [73] F. Vogel. *Composition for improving the stability of intercalated graphite structural members* (1987).
- [74] F. Vogel. *Bearing and other support members made of intercalated graphite* (1989).
- [75] E. Stumpp. *The intercalation of metal chloride and bromide into graphite.* Materials Sciences and Engineering, **31** (1977) pp. 53–59.
- [76] S. I. Troyanov. *Crystal Structure of  $Ti(AlCl_4)_2$  and Refinement of the Crystal Structure of  $AlCl_3$ .* Zhurnal Neorganicheskoy Khimii , **37**, no. 2 (1992) pp. 266–272.
- [77] S. Hashimoto, K. Forster and S. C. Moss. *Structure refinement of an  $FeCl_3$  crystal using a thin plate sample.* Journal of Applied Crystallography, **22**, no. 2 (1989) pp. 173–180.
- [78] A. Dailly, J. Ghanbaja, P. Willmann and D. Billaud. *Electrochemical intercalation of lithium into graphite-antimony composites synthesized by reduction of a  $SbCl_5$ -graphite intercalation compound by gaseous caesium.* Journal of Power Sources, **125** (2004) pp. 70–76.
- [79] A. R. Ubbelohde. *Electronic Properties of Some Synthetic Metals Derived from Graphite.* Proceeding of the Royal Society A, **327** (1972) pp. 289–303.
- [80] F. L. Vogel, H. Fuzellier, C. Zeller and E. J. McRae. *In-plane electrical resistivity of nitric acid intercalated graphite.* Carbon, **17** (1979) pp. 255–257. Issue 3.
- [81] G. D. C. Underhill, S. Y. Leung and M. S. Dresselhaus. *Electrical conduction studies of a series of tetracyanoplatinum compounds.* Solid State Communications, **29** (1979) pp. 557–560. Issue 7.
- [82] F. Batallan, I. Rosenman, C. Simon, G. Furdin and H. Fuzellier. *The electronic structure of the graphite acceptor compounds.* Physica B+C, **99**, no. 1-4 (1980) pp. 411–414.

- [83] B. R. Weinberger, J. Kaufer, A. J. Heeger, E. R. Falardeau and J. E. Fischer. *Nuclear magnetic resonance and static magnetic susceptibility of  $AsF_5$  - intercalated graphite*. Solid State Communications, **27** (1978) pp. 163–167. Issue 2.
- [84] W. Rüdorff and H. Shulz. *The intercalation of iron(II) chloride in the crystal lattice of graphite*. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **245** (1940) pp. 121–156.
- [85] J. A. I. J. M. Cowley. *The structure of some ferric chloride-graphite compounds*. Acta Crystallographica, **9** (1956) pp. 421–431.
- [86] S. Gauthier, S. Rousset, J. Klein, W. Sacks and M. Belin. *A study of graphite and intercalated graphite by scanning tunneling microscopy*. The Journal of Vacuum Science and Technology A, **6**, no. 2 (1988) pp. 360–362.
- [87] T. Jun and X. Qunji. *Tribological properties of  $FeCl_3$ -graphite intercalation compound rubbed film on steel*. Carbon, **35**, no. 3 (1997) pp. 430–432.
- [88] W. Rüdorff and R. Zeller. *Aluminium chloride graphite intercalation compounds*. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **279** (1955) pp. 182–193.
- [89] R. Vangelisti, M. Lelaurain and F. Batallan. *Phase et transformation de phase dans les composés graphite- $AlCl_3$  de 1<sup>er</sup> stade*. Carbon, **24**, no. 5 (1986) pp. 654–656.
- [90] P. Behrens, U. Wiegang and W. Metz. *In-plane structure of the aluminium chloride intercalated in graphite*. In : Carbon 86 (1986), p. 602. Baden-Baden.
- [91] K. Nagai, H. Kurata, S. Isoda and T. Kobayashi. *Electron diffraction studies of stage-2  $AlCl_3$  – GIC*. Synthetic Metals, **45** (1991) pp. 27–34.
- [92] K. Nagai, H. Kurata, S. Isoda and T. Kobayashi. *Three-dimensional structure of  $AlCl_3$  in stage-1  $AlCl_3$  – GIC*. Synthetic Metals, **48** (1992) pp. 9–109.
- [93] M. H. Boca, D. S. S. M. L. Saylor and P. C. Eklund. *X-ray study of the layer structure of graphite-antimony chloride intercalation compounds..* Synthetic Metals, **6** (1983) pp. 39–51.
- [94] J. Melin and A. Hérold. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, **269** (1969) pp. 877–879. Série C.

- [95] H. Homma and R. Clarke. *Structural phase transition in  $SbCl_5$ -intercalated graphite*. Physical Review B, **31** (1985) pp. 5 865–5 877. Issue 9.
- [96] P. Boolchand, W. J. Bresser, D. McDaniel, K. Sisson, V. Yeh and P. C. Eklund. *Identification of the intercalant species in  $SbCl_5$ -graphite using Mössbauer spectroscopy*. Solid State Communication, **40** (1981) pp. 1 049–1 053.
- [97] G. Wortmann, B. P. F. Godler and G. Kaindl. *Chemical and microstructural organization of graphite intercalated with  $SbCl_5$  and  $SbF_5$  from  $^{121}Sb$ -Mössbauer spectroscopy*. Synthetic Metals, **26** (1988) pp. 109–137.
- [98] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Physical Review B, **47**, no. 1 (1993) pp. 558–561.
- [99] G. Kresse and J. Furthmüller. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical Review B, **54**, no. 16 (1996) pp. 11 169–11 186.
- [100] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, **13**, no. 12 (1976) pp. 5 188–5 192.
- [101] J. Walter and H. Shioyama. *Boron trichloride graphite intercalation compound studied by selected area electron diffraction and scanning tunneling microscopy*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **60**, no. 6 (1999) pp. 737–741.
- [102] H. P. Lang, R. Wiesendanger, V. Thommen-Geiser and H.-J. Güntherodt. *Atomic-resolution surface studies of binary and ternary alkali-metal-graphite intercalation compounds by scanning tunneling microscopy*. Physical Review B, **45**, no. 4 (1992) pp. 1 829 –1 837.
- [103] J. Conard, H. Estrade, P. Lauginie, H. Fuzellier, G. Furdin and R. Vasse. *Graphite lamellar compounds  $^{13}C$  NMR studies*. Physica B+C, **99**, no. 1-4 (1980) pp. 521–524.
- [104] L. Pietronero and S. Strässler. *Bond-length as a tool to determine charge transfer and electron-phonon coupling in graphite intercalation compounds*. Physical Review Letters, **47**, no. 8 (1981) pp. 593–596.
- [105] N. Noel and R. Santhanam. *Electrochemistry of graphite intercalation compounds*. Journal Power Sources, **72** (1998) pp. 53–65.



- [106] R. Yazami. *From Rome to Como : 20 years of active research on carbon-based electrodes for lithium batteries at INP-Grenoble*. Journal of Power Sources, **97-98** (2001) pp. 33–38.
- [107] P. Thomas and D. Billaud. *Electrochemical insertion of sodium into hard carbons*. Electrochimica Acta, **47** (2002) pp. 3 303–3 307.
- [108] A. Hérold. *Recherches sur les composés d'insertion du graphite*. Bulletin de la Société chimique de France (1955) p. 999.
- [109] R. Juza and V. Wehle. *Lithium-Graphit-Einlagerungsverbindungen*. Die Naturwissenschaften, **52**, no. 20 (1965) p. 560.
- [110] D. Guérard and A. Hérold. *Intercalation of lithium into graphite and other carbons*. Carbon, **13** (1975) pp. 337–345.
- [111] P. Lagrange, D. Guérard, M. E. Makrini and A. Hérold. *Examen radiocristallographique du composé d'insertion de premier stade  $RbC_8$* . Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, **287** (1978) pp. 179–182. Série C.
- [112] P. Lagrange, D. Guérard and A. Hérold. *Sur la structure du composé  $KC_8$* . Annales de Chimie France, **3** (1978) pp. 143–159.
- [113] N. Kambe, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. *Electron diffraction from superlattices in graphite-rubidium intercalation compounds*. Physical Review B, **21**, no. 8 (1980) pp. 3 491–3 501.
- [114] D. Guérard, P. Lagrange, M. E. Makrini and A. Hérold. *Etude structurale du graphite I de césium*. Carbon, **16** (1978) pp. 285–290.
- [115] N. A. W. Holzwarth, S. G. Louie and S. Rabii. *Interlayer states in graphite and in alkali-metal-graphite intercalation compounds*. Physical Review B, **30**, no. 4 (1984) pp. 2 219–2 222.
- [116] J. Conard and H. Estrade. *Résonance magnétique nucléaire du lithium interstitiel dans le graphite*. Materials Science and Engineering, **31** (1977) pp. 173–176.
- [117] N. A. W. Holzwarth, S. G. Louie and S. Rabii. *Electronic structure of third-stage lithium intercalated graphite*. Physical Review Letters, **47**, no. 18 (1981) pp. 1 318–1 321.

- [118] N. A. W. Holzwarth, S. Rabii and L. A. Girifalco. *Theoretical study of lithium graphite. I. Band structure density of states and Fermi-surface properties*. Physical Review B, **18**, no. 10 (1978) pp. 5 190–5 205.
- [119] S. Basu, C. Zeller, P. J. Flanders, C. D. Fuerst, W. D. Johnson and J. E. Fischer. *Synthesis and properties of lithium-graphite intercalation compounds*. Materials Science and Engineering, **38** (1979) pp. 275–283. Issue 3.
- [120] E. McRae, D. Billaud, J. F. Marêché and A. Hérold. *Basal plane resistivity of alkali metal-graphite compounds*. Physica B+C, **99** (1980) pp. 489–493. Issue 1-4.
- [121] C. J. Bradley and A. P. Cracknell. *The mathematical theory of symmetry in solids : Representation theory for point groups and space groups*. Clarendon Press (1972).
- [122] D. P. DiVincenzo and S. Rabii. *Theoretical investigation of the electronic properties of potassium graphite*. Physical Review B, **25**, no. 6 (1982) pp. 4 110–4 125.
- [123] G. Louprias, S. Rabii, J. Tarbès, S. Nozière and R. C. Tatar. *Charge transfer and nature of the empty states in potassium-intercalated graphite*. Physical Review B, **41**, no. 9 (1990) pp. 5 519–5 523.
- [124] J. J. Murray and A. R. Ubbelohde. *Electronic Properties of Some Synthetic Metals Derived from Graphite*. Proceeding of the Royal Society A, **312** (1969) pp. 371–380.
- [125] N. A. W. Holzwarth, S. G. Louie and S. Rabii. *Lithium-intercalated graphite : self consistent structure for stage 1, 2 and 3*. Physical Review B, **28**, no. 2 (1983) pp. 1 013–1 025.
- [126] L. A. Grunes and J. J. Ritsko. *Valence and core excitation spectra in K, Rb, and Cs alkali-metal stage-1 intercalated graphite*. Physical Review B, **28**, no. 6 (1983) pp. 3 439–3 446.
- [127] T. Fauster, F. J. Himpsel, J. E. Fischer and E. W. Plummer. *Three-Dimensional Energy Band in Graphite and Lithium-Intercalated Graphite*. Physical Review Letters, **51**, no. 5 (1983) pp. 430–433.
- [128] D. G. Onn, G. M. T. Foley and J. E. Fisher. *Electronic properties, resistive anomalies, and phase transition in the graphite intercalation compounds with K, Rb and Cs.* Physical Review B, **19**, no. 12 (1979) pp. 6 474–6 483.

- [129] P. C. Eklund, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus and J. E. Fischer. *Raman scattering in graphite-lithium intercalation compounds*. Physical Review B, **21**, no. 10 (1980) pp. 4705–4709.
- [130] P. C. Eklund, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus and J. E. Fischer. *Raman scattering from in-plane lattice modes in low-stage graphite-alkali-metal compounds*. Physical Review B, **16**, no. 8 (1977) pp. 3330–3333.
- [131] R. J. Nemanich, S. A. Solin and D. Guérard. *Raman scattering from intercalated donor compounds of graphite*. Physical Review B, **16**, no. 6 (1977) pp. 2965–2972.
- [132] M. Zanini, L. Y. Ching and J. E. Fischer. *Raman scattering in  $\text{LiC}_6$ . Further evidence for a rigid-band-model interpretation*. Physical Review B, **18**, no. 4 (1978) pp. 2020–2022.
- [133] P. C. Eklund and K. R. Subbaswamy. *Analysis of Breit-Wigner line shapes in the Raman spectra of graphite intercalation compounds*. Physical Review B, **20** (1979) pp. 5157–5161.
- [134] H. Stöcker, F. Jundt and G. Guillaume. *Toute la physique*. Paris (1999).
- [135] K. N. Semenenko, V. V. Avdeev and V. Z. Mordkovich. *Method of lithium graphite compounds synthesis*. Technical Report 1 062 186, Russian Patent (1982). Int. Cl. C01B 31/00.
- [136] V. Z. Mordkovich. *Synthesis and XPS investigation of super-dense lithium-graphite intercalation compounds  $\text{LiC}_2$* . Synthetic Metals, **80** (1996) pp. 243–247.
- [137] V. A. Nalinova, D. Guérard, D. E. Sklovsky and D. Cox. *High pressure in-plane structural study of lithium and cesium highly saturated GICs*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **57**, no. 6-8 (1996) pp. 771–774.
- [138] R. Janot, J. Conard and D. Guérard. *Ball milling : a new route for the synthesis of superdense lithium GICs*. Carbon, **39** (2001) pp. 1929–1941.
- [139] Y. Kita, N. Watanabe and Y. Fujii. *Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride*. Journal of the American Chemical Society, **101**, no. 2 (1979) pp. 3832–3841.

- [140] M. Dubois, K. Guérin, J. Pinheiro, Z. Fawal, F. Masin and A. Hamwi. *NMR and EPR studies of room temperature highly fluorinated graphite heat-treated under fluorine atmosphere*. Carbon, **42** (2004) pp. 1 931–1 940.
- [141] A. Hamwi and R. Yazami. *Secondary solid electrolyte lithium battery* (1990). Patent WO90/07798.
- [142] C. Delabarre, M. Dubois, J. Giraudet, K. Guérin and A. Hamwi. *Electrochemical performance of low temperature fluorinated graphites used as cathode in primary lithium batteries*. Carbon, **44** (2006) pp. 2 543–2 548.
- [143] C. Delabarre. *Étude de la synthèse et du traitement thermique sous fluor de fluorures de graphite préparés à température ambiante. Application dans le stockage électrochimique de l'énergie..* Ph.D. thesis, Université Blaise Pascal (2005).
- [144] V. Gupta, T. Nakajima and B. Zemva. *Raman scattering study of highly fluorinated graphite*. Journal of Fluorine Chemistry, **110** (2001) pp. 145–151.
- [145] V. Gupta, T. Nakajima, Y. Ohzawa and B. Zemva. *A study on the formation mechanism of graphite fluoride by Raman spectroscopy*. Journal of Fluorine Chemistry, **120** (2003) pp. 143–150.
- [146] A. M. Rao, A. W. P. Fung, S. L. di Vittorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, M. Endo, K. Oshida and T. Nakajima. *Raman-scattering and transmission-electron-microscopy studies of fluorine-intercalated graphite fibers  $C_xF$  ( $7.8 \geq x \geq 2.9$ )*. Physical Review B, **45**, no. 12 (1992) pp. 6 883–6 892.
- [147] T. Mallouk and B. L. Hawkins and M. P. Conrad and K. Zilm and G. E. Maciel. *Raman, Infrared and N.M.R. Studies of the Graphite Hydrofluorides  $C_xF_{1-\delta}(HF)_\delta$  ( $2 \leq x \leq 5$ )*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, **314**, no. 1528 (1985) pp. 179–187.
- [148] N. Nomède-Martyr, D. Himmel, K. Delbé and J.-L. Mansot. *Communications internes* (2008).
- [149] S. N. Postnikov. *Electrophysical and electrochemical phenomena in friction, cutting and lubrication*. Litton Educational Publishing, Inc., New-York (1978).
- [150] J.-L. Mansot. *Aspect microscopique de l'action des réducteur de frottement en lubrification limite*. Ph.D. thesis, Université Claude Bernard (1982).

- [151] J.-L. Mansot, K. Delbé, P. B. Ph. Thomas, L. Romana, F. Boucher, R. Mauricot, A. Dailly and D. Billaud. *Tribological properties of pristine and intercalation compounds. In : ISIC13* (2005).
- [152] D. Guérard, M. Chaabouni, P. Lagrange, M. E. Makrini and A. Hérold. *Insertion de métaux alcalino-terreux dans le graphite*. Carbon, **18** (1980) pp. 257–264.
- [153] R. C. Asher and S. A. Wilson. *Lamellar Compound of Sodium with Graphite*. Nature, **181**, no. 2 (1958) pp. 272–279.
- [154] N. Emery, C. Hérold and P. Lagrange. *structural study and crystal chemistry of the first stage calcium graphite intercalation compound*. Journal of Solid State Chemistry, **178**, no. 9 (2005) pp. 2 947– 2952.
- [155] G. Kresse and D. Joubert. *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Physical Review B, **59**, no. 3 (1999) pp. 1 758–1 775.
- [156] K. L. Johnson. *Contact mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge (1985).
- [157] A. Pasturel. *Les méthodes de la DFT : LMTO, FLAPW ADF*. In : G. Ouvrard, ed., *Galerie'99 : Structure Electronique des Solides*. IMJR-CNRS, Nantes (1999), pp. 121–143.
- [158] M. L. Doublet. *Les méthodes corélées de la chimie quantique : Hartree-Fock et DFT*. In : G. Ouvrard, ed., *Galerie'99 : Structure Electronique des Solides*. IMJR-CNRS, Nantes (1999), pp. 35–61.
- [159] P. Hohenberg and W. Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review B, **136**, no. 3 (1964) pp. 864–871.
- [160] W. Kohn and L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review A, **140**, no. 4 (1965) pp. 1 133–1 138.
- [161] D. Vanderbilt. *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical Review B, **41**, no. 11 (1990) pp. 7 892–7 895.
- [162] P. E. Blöchl. *Projector augmented-wave method*. Physical Review B, **50**, no. 24 (1994) pp. 17 953–17 979.

- [163] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais. *Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Physical Review B, **46**, no. 11 (1992) pp. 6 671–6 687.



# Table des figures

2.1	Vue de profil du Tribomètre sphère/plan . . . . .	24
2.2	Contact bille plan . . . . .	24
2.3	Description du coefficient de frottement . . . . .	25
2.4	Image d'une bille et d'un plan . . . . .	26
2.5	Cartographie d'une bille et d'un plan . . . . .	27
2.6	Boîte à gants . . . . .	28
2.7	Essais tribologiques sur l'acier à l'air ambiant . . . . .	29
2.8	Image de la trace d'usure sur l'acier 100C6 testé à l'air . . . . .	29
2.9	Essais tribologiques sur l'acier sous argon sec . . . . .	30
2.10	Image de la trace d'usure sur l'acier 100C6 testé sous argon . . . . .	30
2.11	Profilométrie d'un plan en acier . . . . .	30
2.12	Essais tribologiques sur l'acier présence d'éther de pétrole . . . . .	31
2.13	Image de la trace d'usure sur l'acier 100C6 testé en présence d'ETP . . . . .	31
3.1	Graphite hexagonal . . . . .	34
3.2	Graphite rhomboédrique . . . . .	35
3.3	Modèle de Daumas-Hérolld . . . . .	37
3.4	Composés covalents du graphite . . . . .	38
3.5	Première zone de Brillouin du graphite hexagonal . . . . .	39
3.6	Bande d'énergie d'une chaîne unidimensionnelle d'atomes d'hydrogène . . . . .	40
3.7	Structure de bandes et DOS du graphite . . . . .	41
3.8	Structure des bandes épaisses des états cristallins $\sigma$ du graphite . . . . .	43
3.9	Structure des bandes épaisses des états cristallins $\pi$ du graphite . . . . .	43
3.10	Densité électronique du graphite . . . . .	44
3.11	Essais tribologiques de graphites à l'air ambiant . . . . .	47
3.12	Image de la trace d'usure avec un film de graphite testé sous air . . . . .	47



3.13	Essais tribologiques du graphite sous argon sec . . . . .	47
3.14	Essais tribologiques du graphite sous éther de pétrole . . . . .	48
3.15	Image de la trace d'usure avec un film de graphite testé en présence ETP . . . . .	48
3.16	Essai tribologique du graphite avec ajout répété d'éther de pétrole . . . . .	49
3.17	Modes de vibration optique du graphite . . . . .	50
3.18	Spectres typiques du graphite . . . . .	50
3.19	Spectre Raman du film de graphite . . . . .	51
3.20	Spectre Raman du film graphite après frottement . . . . .	51
4.1	Représentation de $FeCl_3$ et $AlCl_3$ . . . . .	56
4.2	Structure du CIG- $FeCl_3$ . . . . .	58
4.3	Paramètres de la maille du CIG- $AlCl_3$ . . . . .	59
4.4	Représentation de la séquence d'empilement de CIG- $AlCl_3$ . . . . .	59
4.5	Représentation schématique des molécules dans CIG- $SbCl_5$ . . . . .	60
4.6	Structure modèle de $Al_2Cl_6C_{24}$ . . . . .	62
4.7	Représentation de 2 molécules intercalées d' $AlCl_3$ . . . . .	62
4.8	Structure modèle du $Al_4Cl_{12}C_{48}$ . . . . .	63
4.9	Zone de Brillouin du CIG- $AlCl_3$ . . . . .	64
4.10	Structure de bandes et DOS du CIG- $AlCl_3$ . . . . .	65
4.11	Densités électroniques de la molécule optimisée $Al_4Cl_{12}C_{48}$ . . . . .	67
4.12	Essais tribologiques du CIG- $FeCl_3$ sous argon sec . . . . .	69
4.13	Essais tribologiques du CIG- $AlCl_3$ sous argon sec . . . . .	70
4.14	Essais tribologiques du CIG- $SbCl_5$ sous argon sec . . . . .	70
4.15	Spectre Raman du CIG- $SbCl_5$ (1) . . . . .	71
4.16	Spectre Raman du CIG- $SbCl_5$ (2) . . . . .	71
5.1	Structure cristalline de $LiC_6$ . . . . .	77
5.2	Structure cristalline de $KC_8$ et de $RbC_8$ . . . . .	78
5.3	Structure cristalline de $CsC_8$ . . . . .	79
5.4	Première zone de Brillouin hexagonale de $LiC_6$ . . . . .	80
5.5	Structure de bandes et DOS de $LiC_6$ . . . . .	81
5.6	Diagrammes de bandes épaisses de $LiC_6$ projetés sur les états $\sigma$ . . . . .	83
5.7	Diagrammes de bandes épaisses de $LiC_6$ projetés sur les états $\pi$ . . . . .	83
5.8	Diagrammes de bandes épaisses de $LiC_6$ projetés sur les états Li-s . . . . .	83
5.9	Diagrammes de bandes épaisses de $LiC_6$ projetés sur les états Li-p . . . . .	83

5.10	Densité électronique de $LiC_6$ .	84
5.11	Zone de Brillouin de $KC_8$ .	86
5.12	Structure de bandes et DOS de $KC_8$ .	87
5.13	Diagrammes de bandes épaisses de $KC_8$ projetés sur les états $\sigma$ .	89
5.14	Diagrammes de bandes épaisses de $KC_8$ projetés sur les états $\pi$ .	89
5.15	Diagrammes de bandes épaisses de $KC_8$ projetés sur les états K-s.	89
5.16	Diagrammes de bandes épaisses de $KC_8$ projetés sur les états K-p.	89
5.17	Densité électronique de $KC_8$ .	90
5.18	Zone de Brillouin de $RbC_8$ .	92
5.19	Structure de bandes et DOS de $RbC_8$ .	93
5.20	Diagrammes de bandes épaisses de $RbC_8$ projetés sur les états $\sigma$ .	95
5.21	Diagrammes de bandes épaisses de $RbC_8$ projetés sur les états $\pi$ .	95
5.22	Diagrammes de bandes épaisses de $RbC_8$ projetés sur les états Rb-s.	95
5.23	Diagrammes de bandes épaisses de $RbC_8$ projetés sur les états Rb-p.	95
5.24	Densité électronique de $RbC_8$ .	96
5.25	Zone de Brillouin hexagonale de $CsC_8$ .	97
5.26	Structure de bandes et DOS de $CsC_8$ .	99
5.27	Diagrammes de bandes épaisses de $CsC_8$ projetés sur les états $\sigma$ .	101
5.28	Diagrammes de bandes épaisses de $CsC_8$ projetés sur les états $\pi$ .	101
5.29	Diagrammes de bandes épaisses de $CsC_8$ projetés sur les états Cs-s.	101
5.30	Diagrammes de bandes épaisses de $CsC_8$ projetés sur les états Cs-p.	101
5.31	Densité électronique de $CsC_8$ .	102
5.32	DOS totales de $LiC_6$ , $KC_8$ , $RbC_8$ , et $CsC_8$ .	104
5.33	Essais tribologiques de $LiC_6$ sous argon.	108
5.34	Essais tribologiques de $LiC_6$ sous éther de pétrole.	108
5.35	Essais tribologiques de $KC_8$ sous argon.	109
5.36	Essais tribologiques de $KC_8$ sous éther de pétrole.	110
5.37	Essais tribologiques de $RbC_8$ sous argon.	110
5.38	Essais tribologiques de $RbC_8$ sous éther de pétrole.	111
5.39	Essais tribologiques de $CsC_8$ sous argon.	112
5.40	Essais tribologiques de $CsC_8$ sous éther de pétrole.	112
5.41	Spectres Raman de CIGs-A (1).	113
5.42	Spectres Raman de CIGs-A (2).	113
5.43	Spectre Raman de $LiC_6$ après dépôt.	114

5.44	Spectre Raman de $LiC_6$ après frottement . . . . .	114
5.45	Spectre Raman de $RbC_8$ avant frottement . . . . .	115
5.46	Spectre Raman de $RbC_8$ après frottement . . . . .	115
5.47	Spectres Raman de $RbC_8$ de stade 1, 2 et 3 . . . . .	115
5.48	Essais tribologiques d'un substrat en saphir sous argon sec . . . . .	119
5.49	Essais tribologiques d'un substrat en saphir sous éther de pétrole . . . . .	120
5.50	Essais tribologiques de $LiC_6$ sur saphir et sous argon . . . . .	121
5.51	Essais tribologiques de $LiC_6$ sur saphir et sous éther de pétrole . . . . .	121
5.52	Essais tribologiques de $KC_8$ sur saphir et sous argon . . . . .	122
5.53	Essais tribologiques de $KC_8$ sur saphir et sous éther de pétrole . . . . .	122
5.54	Essais tribologiques de $RbC_8$ sur saphir et sous argon . . . . .	123
5.55	Essais tribologiques de $RbC_8$ sur saphir et sous éther de pétrole . . . . .	123
5.56	Spectre Raman de $RbC_8$ après dépôt sur un substrat en saphir . . . . .	124
5.57	Spectre Raman de $RbC_8$ après frottement sur un substrat en saphir . . . . .	124
5.58	Spectre Raman de $KC_8$ avant et après frottement sur un substrat en saphir . . . . .	125
5.59	Essais tribologiques du lithium sous argon . . . . .	126
5.60	Essais tribologiques d'un mélange de lithium et de graphite. . . . .	127
5.61	Image de l'essais avec un mélange graphite-lithium . . . . .	127
5.62	Spectre Raman du mélange graphite-lithium après frottement . . . . .	127
6.1	Représentation du pentafluorure d'iode . . . . .	132
6.2	Représentation du trifluorure de bore . . . . .	132
6.3	Évolution de l'espace interfeuillet et du rapport F/C de la série $\mathcal{A}$ . . . . .	133
6.4	Évolution de l'espace interfeuillet et du taux de fluoration de $\mathcal{B}$ . . . . .	135
6.5	Évolution de l'espace interfeuillets et du taux de fluoration de $\mathcal{C}$ . . . . .	137
6.6	Représentation schématique de la phase préparé à $T < 300^\circ\text{C}$ . . . . .	138
6.7	Représentation schématique du biphasage . . . . .	139
6.8	Représentation schématique de la phase préparé à $T_{rec} > 500^\circ\text{C}$ . . . . .	139
6.9	Coefficient de frottement sous air des composés des séries $\mathcal{A}$ , $\mathcal{B}$ $\mathcal{C}$ après 3 cycles . . . . .	140
6.10	Coefficient de frottement en fonction du taux global de fluor . . . . .	141
6.11	Coefficient de frottement en fonction de $d_g$ . . . . .	142
6.12	Spectres Raman de la série $\mathcal{A}$ avant frottement . . . . .	144
6.13	Spectres Raman de la série $\mathcal{B}$ avant frottement . . . . .	144
6.14	Spectres Raman de la série $\mathcal{C}$ avant frottement . . . . .	144

6.15	Déplacement du mode D en fonction du taux de fluoration . . . . .	146
6.16	$L_a$ en fonction du taux de fluoration . . . . .	146
6.17	Coefficient de frottement en fonction de $L_a$ . . . . .	147
6.18	Coefficient de frottement des composés de la série $\mathcal{A}$ en fonction du nombre de cycles . . . . .	149
6.19	Coefficient de frottement des composés de la série $\mathcal{B}$ en fonction du nombre de cycles . . . . .	150
6.20	Coefficient de frottement des composés de la série $\mathcal{C}$ en fonction du nombre de cycles . . . . .	151
6.21	Spectres Raman de la série $\mathcal{A}$ après 30 cycles . . . . .	152
6.22	Spectres Raman de la série $\mathcal{B}$ après 30 cycles . . . . .	152
6.23	Spectres Raman de la série $\mathcal{C}$ après 30 cycles . . . . .	152
6.24	Évolution de $L_a$ en fonction du nombre de cycles (série $\mathcal{A}$ ) . . . . .	153
6.25	Évolution $L_a$ en fonction du nombre de cycle (série $\mathcal{B}$ ) . . . . .	153
6.26	Evolution $L_a$ en fonction du nombre de cycle (série $\mathcal{C}$ ) . . . . .	153
6.27	Coefficient de frottement intrinsèque en fonction de $d_g$ . . . . .	156
6.28	Graphite hexagonal simple . . . . .	160
6.29	Structure de bandes et DOS du graphite AAA . . . . .	161
6.30	Représentation des $MC_6$ en fonction de leur symétrie . . . . .	162
6.31	Spectres Raman de la série $\mathcal{A}$ avant et après frottement . . . . .	168
6.32	Spectres Raman de la série $\mathcal{A}(100)$ avant et après frottement . . . . .	168
6.33	Spectres Raman de la série $\mathcal{A}(200)$ avant et après frottement . . . . .	169
6.34	Spectres Raman de la série $\mathcal{A}(300)$ avant et après frottement . . . . .	169
6.35	Spectres Raman de la série $\mathcal{A}(400)$ avant et après frottement . . . . .	170
6.36	Spectres Raman de la série $\mathcal{A}(500)$ avant et après frottement . . . . .	170
6.37	Spectres Raman de la série $\mathcal{A}(550)$ avant et après frottement . . . . .	171
6.38	Spectres Raman de la série $\mathcal{B}$ avant et après frottement . . . . .	172
6.39	Spectres Raman de la série $\mathcal{B}(150)$ avant et après frottement . . . . .	172
6.40	Spectres Raman de la série $\mathcal{B}(250)$ avant et après frottement . . . . .	173
6.41	Spectres Raman de la série $\mathcal{B}(300)$ avant et après frottement . . . . .	173
6.42	Spectres Raman de la série $\mathcal{B}(350)$ avant et après frottement . . . . .	174
6.43	Spectres Raman de la série $\mathcal{B}(400)$ avant et après frottement . . . . .	174
6.44	Spectres Raman de la série $\mathcal{B}(450)$ avant et après frottement . . . . .	175
6.45	Spectres Raman de la série $\mathcal{B}(500)$ avant et après frottement . . . . .	175
6.46	Spectres Raman de la série $\mathcal{B}(550)$ avant et après frottement . . . . .	176
6.47	Spectres Raman de la série $\mathcal{C}$ avant et après frottement . . . . .	177
6.48	Spectres Raman de la série $\mathcal{C}(250)$ avant et après frottement . . . . .	177

6.49	Spectres Raman de la série $\mathcal{C}(300)$ avant et après frottement . . . . .	178
6.50	Spectres Raman de la série $\mathcal{C}(350)$ avant et après frottement . . . . .	178
6.51	Spectres Raman de la série $\mathcal{C}(400)$ avant et après frottement . . . . .	179
6.52	Spectres Raman de la série $\mathcal{C}(450)$ avant et après frottement . . . . .	179
6.53	Spectres Raman de la série $\mathcal{C}(500)$ avant et après frottement . . . . .	180
6.54	Spectres Raman de la série $\mathcal{C}(550)$ avant et après frottement . . . . .	180

# Liste des tableaux

2.1	Contexte métallurgique . . . . .	24
2.2	Caractéristiques des éléments en contact . . . . .	24
2.3	Paramètres opérationnels . . . . .	25
2.4	Paramètres de la surface des plans et des billes . . . . .	27
3.1	Paramètres de la structure du graphite hexagonal ABAB . . . . .	34
3.2	Paramètres de la structure du graphite rhomboédrique ABC . . . . .	35
3.3	Positions des bandes d'énergie . . . . .	45
3.4	Nomenclature et origine des graphites . . . . .	46
3.5	Coefficient de frottement du graphite sous éther de pétrole . . . . .	49
4.1	Paramètres de maille du CIG- $FeCl_3$ . . . . .	58
4.2	Données structurales du graphite intercalé avec $SbCl_5$ . . . . .	60
4.3	Position des feuillets de graphite, de chlore et d'antimoine dans CIG- $SbCl_5$ . . . . .	61
4.4	Paramètres de la structure de $Al_4Cl_{12}C_{48}$ . . . . .	64
4.5	Conductivité électrique de HOPG et des CIGs- $MCl_x$ . . . . .	68
4.6	Coefficients de frottement des GICs- $MCl_x$ au début des tests . . . . .	72
5.1	Configurations électroniques des métaux alcalins . . . . .	76
5.2	Paramètres de la structure de $LiC_6$ . . . . .	77
5.3	Paramètres de la structure de $KC_8$ et $RbC_8$ . . . . .	78
5.4	Paramètres de la structure de $CsC_8$ . . . . .	79
5.5	Positions des bandes d'énergie dans $LiC_6$ . . . . .	85
5.6	Positions des bandes d'énergie dans $KC_8$ . . . . .	91
5.7	Variation de la position de $E_F$ entre HOPG et les CIGs-Alcalins . . . . .	105
5.8	Coefficient de transfert de charge de HOPG et des CIGs-Alcalins . . . . .	105
5.9	Conductivité électrique de HOPG et des CIGs-Alcalins . . . . .	106
5.10	Coefficient de frottement de $KC_8$ , $RbC_8$ et $CsC_8$ sous argon . . . . .	116

5.11	Coefficient de frottement de $KC_8$ , $RbC_8$ et $CsC_8$ en présence d'éther de pétrole . . . . .	117
5.12	Potentiels redox standards . . . . .	117
5.13	Caractéristiques des éléments en saphir . . . . .	119
5.14	Paramètres opérationnels . . . . .	119
6.1	Évolution de la nature des espèces intercalées pour la série $\mathcal{A}$ . . . . .	134
6.2	Évolution de la nature des espèces intercalées pour la série $\mathcal{B}$ . . . . .	136
6.3	Évolution de la nature des espèces intercalées pour la série $\mathcal{C}$ . . . . .	138
6.4	Coefficients de frottement minimums et maximums pour les 3 séries . . . . .	141
6.5	Paramètres de maille du graphite AAA . . . . .	160
6.6	Paramètres de la structure de $LiC_6$ . . . . .	163
6.7	Paramètres de la structure de $SrC_6$ et $BaC_6$ . . . . .	163
6.8	Paramètres de maille de $CaC_6$ . . . . .	164
6.9	Énergies totales des $MC_6$ . . . . .	165
6.10	Paramètres de la structure de $Al_2Cl_6C_{24}$ . . . . .	166
6.11	Paramètres de la structure de $Al_4Cl_{12}C_{48}$ . . . . .	167