



HAL
open science

Influence des propriétés du graphite sur le premier cycle d'intercalation du lithium

Philippe Bernardo

► **To cite this version:**

Philippe Bernardo. Influence des propriétés du graphite sur le premier cycle d'intercalation du lithium. Matériaux. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2011. Français. NNT : 2011MULH5212 . tel-03336574

HAL Id: tel-03336574

<https://theses.hal.science/tel-03336574>

Submitted on 7 Sep 2021

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.

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE

Ecole Doctorale Jean-Henri Lambert

Pour obtenir le grade de

Docteur en Chimie des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement le 5 Juillet 2011

par

Philippe BERNARDO

***Influence des propriétés du graphite sur le
premier cycle d'intercalation du lithium***

Après avis de :

J. N. ROUZAUD

Directeur de Recherche (E.N.S Paris)

C. ANIA

Professeur Assistant (CSIC Oviedo, Espagne)

Devant la commission formée de :

C. DELMAS

Directeur de Recherche (ICMCB Bordeaux)

P. NOVÁK

Professeur (PSI Villigen, Suisse)

M. E. SPAHR

Docteur-Ingénieur (TIMCAL Bodio, Suisse)

R. GADIOU

Maître de Conférence (IS2M Mulhouse)

C. VIX

Directrice de Recherche (IS2M Mulhouse)

LE CLIENT : Dieu a fait le monde en
six jours, et vous, vous n'êtes pas
foutu de me faire un pantalon en six mois.

LE TAILLEUR : Mais, monsieur, regardez
le monde, et regardez votre pantalon.

Samuel Beckett *Le Monde et le Pantalon*

Remerciements

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre l'IS2M (Institut de Science des Matériaux de Mulhouse) au sein de l'équipe Carbone et Matériaux Hybrides dirigée par M^{me} Vix-Guterl, le PSI (Paul Scherrer Institut) dans le pôle électrochimie tourné vers les batteries à ions lithium dirigé par M. Novák et TIMCAL, filiale d'Iméry, qui produit et développe des graphites dont le directeur du secteur Recherche et Développement est M. Spahr. Je témoigne à ces personnes, qui ont encadré ma thèse, ma sincère reconnaissance.

Je remercie vivement M. Rouzard du laboratoire de Géologie de l'E.N.S Paris et M^{me} Ania de l'Institut National du Carbone d'Oviedo (Espagne) d'avoir accepté en tant que rapporteur d'apprécier mon travail. Je suis également reconnaissant à M. Delmas de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux de sa participation au jury.

A l'IS2M, le point fort de l'équipe Carbone et Matériaux Hybrides est l'étude de la chimie de surface des carbones par thermodésorption programmée en température (TPD). Mon travail portant sur la chimie de surface du graphite n'aurait pas vu le jour sans l'aide de M. Gadiou, M. Rietsch et M. Dentzer. En particulier, M. Dentzer, surnommé le *Capitaine du Vide*, a établi plusieurs appareils de TPD sous vide adaptés à un usage donné. Pour le graphite dont la teneur en complexes oxygénés est faible (de l'ordre de la centaine de ppm), il a conçu un montage spécifique permettant de réduire la pression du gaz résiduel et ainsi d'améliorer la sensibilité de la mesure. Je lui rends grâce de son ingéniosité, sa patience et sa gentillesse.

Au PSI, dans l'équipe de M. Novák, il y a expertise pour tout ce qui touche aux cellules à ions lithium. Je sais gré à M. Maerke et M. Ng de m'avoir encadré au laboratoire. Leur patience et leur gentillesse sont aussi remerciées.

Depuis la fondation de l'"Officine del Gottardo" en 1908 à Bodio (Suisse), TIMCAL produit et développe des graphites pour différents marchés comme l'énergie portable (batteries), les matériaux d'ingénierie (lubrification, céramiques...), les additifs de polymère... Dans la branche Recherche et Développement, c'est M. Goers et M^{me} Saint qui se sont occupés du déroulement de ma thèse. Que leur enthousiasme et leur aide trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance.

Durant ma thèse, j'ai été confronté à divers problèmes de structure, microstructure et microtexture du graphite et carbone. J'ai dû faire appel à un spécialiste en radiocristallographie : M. Le Meins. Cet enseignant sympathique de Mulhouse, originaire de *Breizh*, m'a enseigné les rudiments de la cristallographie géométrique, a accompli un travail méticuleux d'analyse microstructurale de poudre de graphite par exploitation du profil des pics de diffraction des rayons X, m'a appris ce qu'est une faute d'empilement rhomboédrique... Je le remercie chaleureusement. Je n'oublie pas son voisin de bureau : M. Parmentier qui a dû endurer mes nombreuses discussions avec M. Le Meins.

Je suis reconnaissant à M. Vidal et M. Rouzard pour leur contribution en microscopie électronique en transmission.

Le CNRS, TIMCAL et la Région Alsace sont remerciés pour le financement de ma thèse.

Les personnes suivantes : Helena Marques, Stephan Knopf, Cyril Vaultot, Patrice Brender, Arnaud Bach, Sébastien Schlienger, Janina Möller, Philippe Dibandjo, Simon Gree, Jean-Nicolas Munsch, Gautier Schrodj, Luc Delmotte, Samer Darwich, Marie-Paule Hirn, Eduardo Almeida, Houssam Hamie, Camelia Ghimbeu, Agnieszka Malak sont remerciées pour leur compagnie et/ou leur aide.

Table des matières

Introduction	7
Introduction.....	8
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	10
1.1 Les batteries à ions lithium.....	11
1.1.1 Electro insertion-désinsertion de l'ion lithium.....	11
1.1.2 L'électrolyte	13
1.1.3 Anode	13
1.2 Le graphite dans les batteries à ions lithium.....	14
1.2.1 Le graphite et l'intercalation du lithium	14
1.2.2 Intercalation électrochimique du lithium dans le graphite.....	23
1.2.3 Formation d'une couche passive lors du premier cycle d'intercalation du lithium.....	25
1.2.4 L'exfoliation électrochimique du graphite	27
1.2.5 L'amélioration des performances des batteries à ions lithium	29
1.3 Influence des propriétés physico-chimiques du graphite sur le premier cycle.....	30
1.3.1 Influence de la structure.....	30
1.3.2 Influence de la réactivité des plans de bord du graphite sur l'exfoliation.....	31
1.3.3 Influence de la chimie de surface.....	31
1.3.4 Influence de la texture.....	32
1.3.5 Premiers éléments de réflexion sur l'exfoliation électrochimique du graphite et moyens d'investigation	32
1.4 Le graphite revêtu de carbone	34
1.4.1 Electrode composite à noyau graphitique et enveloppe carbonée.....	34
1.4.2 Structure du pyrocarbone.....	35
1.4.3 Anisotropie texturale du pyrocarbone	36
1.5 Conclusions.....	38
Chapitre 2 : Techniques et méthodes d'analyse	41
2.1. Graphite en tant qu'électrode négative dans les cellules à ions lithium	42
2.1.1 Justification du choix des graphites SLX50 et SLX50HT comme matériaux d'étude	42
2.1.2 Etude systématique.....	45
2.1.3 Comparaison des performances de différents graphites.....	48
2.1.4 Choix du graphite pour l'électrode composite.....	49
2.1.5 Dépôt en phase vapeur de pyrocarbone par craquage de propylène sur poudre de graphite	49
2.2 Comportement électrochimique du graphite.....	54
2.2.1 Préparation des électrodes.....	54
2.2.2 Cycle galvanostatique.....	54
2.3 Caractérisations physico-chimiques.....	55
2.3.1 Analyse de la texture par adsorption de gaz.....	55
2.3.2 Analyse de la chimie de surface par désorption programmée en température	57
2.3.3 Mesure de la réactivité surfacique par chimisorption d'oxygène	59
2.3.4 Analyse de l'ordre cristallin par diffraction des rayons X.....	61
2.3.5 Analyse par microscopie électronique en transmission	62
Chapitre 3: Influence des propriétés de surface du graphite sur le premier cycle d'intercalation du lithium.....	64
3.1 Influence de la chimie de surface sur le premier cycle de charge	65
3.1.1 Etude systématique du graphite SLX50	65
3.1.2 Conclusions sur l'effet de la chimie de surface du graphite sur le premier cycle de charge.	78

3.2 Influence de la réactivité de surface sur le premier cycle de charge	79
3.2.1 Effet de la teneur en sites actifs : ASA	79
3.2.2 Effet de la surface spécifique en l'absence d'exfoliation	92
3.2.3 Effet de la teneur en atomes zigzag et bras de chaise.....	94
3.3 Conclusions	102
Chapitre 4 : Modèle d'inhibition de la co-intercalation de solvant par les fautes	
d'empilement rhomboédrique	104
4.1 Influence du graphite rhomboédrique sur le penchant à l'exfoliation	105
4.1.1 Méthode de détermination de la teneur en graphite rhomboédrique via FULLPROF.....	105
4.1.2 Propriétés des deux dislocations partielles de Shockley entourant une faute d'empilement	
rhomboédrique.....	107
4.1.3 Interaction entre les dislocations partielles de Shockley et la dislocation du front	
d'intercalation	114
4.1.4 Présence d'imparfaites de Shockley dans le graphite SLX50	117
4.2 Conclusions	119
Chapitre 5 : Comportement électrochimique du graphite revêtu de pyrocarbone	120
5.1 Nature du pyrocarbone déposé à la surface du graphite SLX50HT	121
5.1.1 Morphologie, orientation relative au graphite et microstructure du pyrocarbone	121
5.1.2 Anisotropie azimutale du pyrocarbone	139
5.2 Influence du dépôt de pyrocarbone en surface d'un graphite hautement cristallin sur le premier	
cycle de charge d'une cellule à ions lithium	143
5.2.1 Capacité irréversible et décharge spécifique du premier cycle d'intercalation	143
5.3 Conclusions	147
Conclusions	149
Conclusions.....	150
Références	154
Annexes	165

Introduction

Introduction

Dans le secteur des accumulateurs destinés aux dispositifs électriques de petites dimensions, les batteries à ions lithium tiennent le haut du pavé. En effet, les ordinateurs, téléphones portables en sont majoritairement dotés. Leur emploi pour les véhicules électriques est aujourd'hui considéré. En bref, les enjeux économiques sont majeurs. Ils sont à l'origine d'un effort intense de recherche industrielle et fondamentale. L'amélioration des performances des batteries à ions lithium passe par l'augmentation de la capacité d'insertion et de la vitesse de charge, l'amélioration de la cyclabilité et de la sécurité. Pour réaliser cela, il faut comprendre le rôle joué par les propriétés de chaque composant (anode, cathode, électrolyte, cellule...) afin de mettre en place un cahier des charges qui définirait la batterie la mieux adaptée à une application donnée.

La plupart des batteries à ions lithium actuellement commercialisées comportent une électrode négative en graphite, une positive en oxyde de métal lithié séparées par un isolant électrique, poreux et immergées dans un électrolyte. Pour optimiser l'électrode négative, il faudrait réduire la perte spécifique de charge, appelée capacité irréversible, qui apparaît lors du premier cycle de charge. Cette perte est principalement due à la formation d'une couche passive : la SEI (« Solid Electrolyte Interphase ») par décomposition de l'électrolyte. Ce phénomène est inévitable car tout électrolyte est instable en présence de lithium, l'élément le plus réducteur qui soit. Les propriétés du graphite qui influencent la capacité irréversible du premier cycle sont partiellement connues. En particulier, une meilleure compréhension de l'exfoliation du graphite, entraînant la dégradation dramatique des performances électrochimiques, est souhaitée. Ce phénomène dû à la co-intercalation de solvant est responsable de la décomposition massive d'électrolyte entraînant une hausse significative de la capacité irréversible. Or, la connaissance des paramètres influençant le penchant à l'exfoliation n'est pas à ce jour complète. Cette thèse a pour but d'identifier les paramètres pertinents qui déterminent la capacité irréversible et la tendance à l'exfoliation afin de proposer à l'industriel des outils d'optimisation du graphite en tant qu'électrode négative des batteries à ions lithium. Pour mener à bien ce projet, une collaboration a été mise en place entre l'IS2M (Institut de Science des Matériaux de Mulhouse), TIMCAL (filiale d'Imérys implantée en Suisse) qui

produit et développe des graphites et le Paul Scherrer Institut (situé en Suisse) qui possède un pôle d'étude des batteries à ions lithium.

L'étude a été réalisée sur les graphites produits et développés par TIMCAL. Ces matériaux ont été traités chimiquement ou thermiquement afin de modifier leurs propriétés de surface, leur texture et leur structure. De plus, plusieurs dépôts pyrolytiques de carbone en surface des particules de graphite ont été effectués. Les échantillons ont été caractérisés par des méthodes conventionnelles et des techniques spécifiques d'analyse de surface, développées au laboratoire Carbone-Matériaux Hybrides de l'IS2M. Le comportement électrochimique des échantillons a été étudié au PSI.

Plusieurs travaux réalisés à l'IS2M (Novák, Ufheil et al. 2007; Ng, Vix-Guterl et al. 2009) ont montré qu'un traitement thermique de recuit du graphite avait pour conséquence d'augmenter le penchant à l'exfoliation dans un électrolyte standard à base de carbonate d'éthylène. Un tel traitement diminue la teneur en défauts de surface. Les défauts de surface principaux du graphite sont les plans de bord car ils possèdent des atomes ayant un électron célibataire (atomes à deux voisins). Par ailleurs, l'intercalation est anisotrope : elle a lieu préférentiellement à travers les plans de bord du graphite. Par conséquent, la co-intercalation de solvant responsable de l'exfoliation du graphite y a aussi lieu. D'où, les caractéristiques du plan de bord sont susceptibles *a priori* d'influencer la tendance à l'exfoliation. C'est pourquoi, nous avons focalisé nos activités de recherche sur les propriétés du plan de bord : sa réactivité et la chimie de surface qui s'y trouve concentrée.

Le manuscrit est divisé en 5 chapitres complétés par 11 annexes. Le chapitre 1 présente les données principales de la littérature concernant le graphite en tant qu'électrode négative des batteries à ions lithium. Dans le chapitre 2, sont expliqués les méthodes et moyens mis en œuvre pour étudier l'influence des propriétés du graphite sur le premier cycle de charge. Le chapitre 3 traite de l'influence des caractéristiques du plan de bord. Un modèle théorique d'inhibition de la co-intercalation de solvant par des dislocations partielles est exposé en chapitre 4. Enfin, le chapitre 5 montre que la présence de carbone pyrolytique sur les plans de bord des particules de graphite améliore les performances de la cellule à ions lithium.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1 Les batteries à ions lithium

Parmi les accumulateurs électriques les plus répandus, les batteries au lithium présentent les énergies massique et volumique les plus élevées (cf. figure 1). Comme le lithium métallique cumule un potentiel électrochimique standard très négatif ($-3,045$ V par rapport à une électrode standard d'hydrogène), une masse molaire faible ($6,941$ g mol⁻¹) et une masse volumique faible ($0,53$ g cm⁻³), il représente *a priori* un candidat intéressant pour les électrodes négatives dans les batteries à haute densité d'énergie. Toutefois, la cyclabilité insatisfaisante du lithium (réactions parasites avec l'électrolyte) et de sérieux problèmes de sécurité (court-circuit créé par des dendrites de lithium) ont réorienté les recherches vers une batterie à ions lithium. En raison de sa charge spécifique élevée, son faible coût et sa non-toxicité, le graphite s'est très vite imposé comme anode de choix dans les batteries à ions lithium.

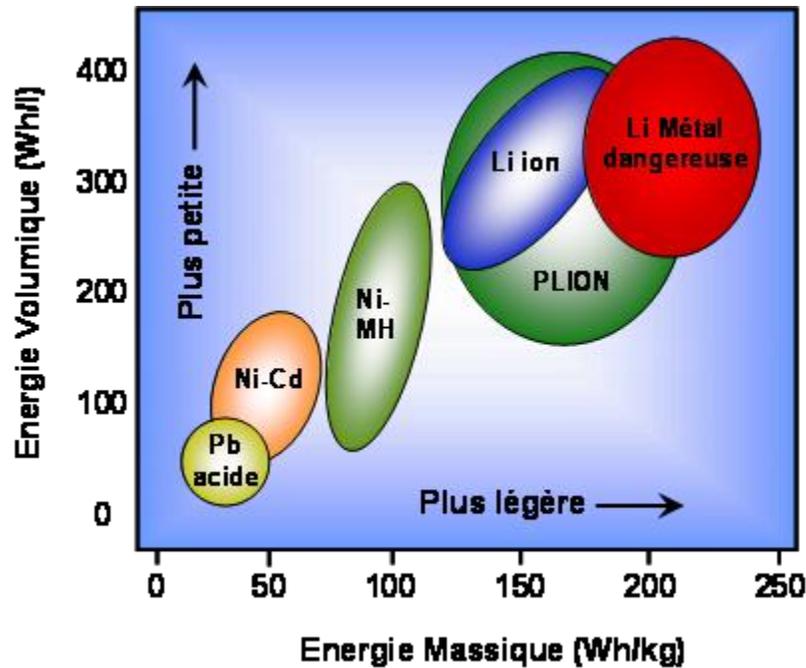


Figure 1: Différents types de batterie en terme de densités d'énergie massique et volumique (Tarascon et Armand 2001).

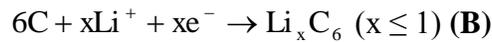
1.1.1 Electro insertion-désinsertion de l'ion lithium

La batterie à ions lithium fonctionne sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode positive, le plus souvent un oxyde de métal de transition lithié (LiMO_2 où

M est Co, Mn, Ni) (Broussely, Biensan et al. 1999) et une électrode négative en graphite immergées dans un électrolyte aprotique comme EC:DMC 1:1, 1M LiPF₆ (sel d'hexafluorophosphate de lithium dissous dans le carbonate d'éthylène et le carbonate de diméthyle en proportion massique égale). Mis à part le proton, Li⁺ est le plus petit cation, ce qui explique son aptitude à s'insérer dans un solide hôte. A l'électrode positive, la réaction mise en jeu lors de la charge de la batterie est :



A l'électrode négative, la réaction mise en jeu lors de la charge de la batterie est :



Quand la batterie se décharge, les réactions mises en jeu sont inversées. La figure 2 illustre le principe d'électro-insertion de l'ion lithium dans le graphite lors de la charge. Par convention, l'état de décharge de la batterie est choisi pour distinguer les électrodes : le graphite est l'anode et le métal d'oxyde lithié est la cathode. Le collecteur de courant pour l'anode est le cuivre en raison de sa stabilité électrochimique dans la fenêtre de potentiel de l'anode. Pour la cathode, l'aluminium est utilisé. Contrairement au cuivre, il n'est pas stable thermodynamiquement mais sa passivation assure une stabilité de nature cinétique (Aurbach 2002).

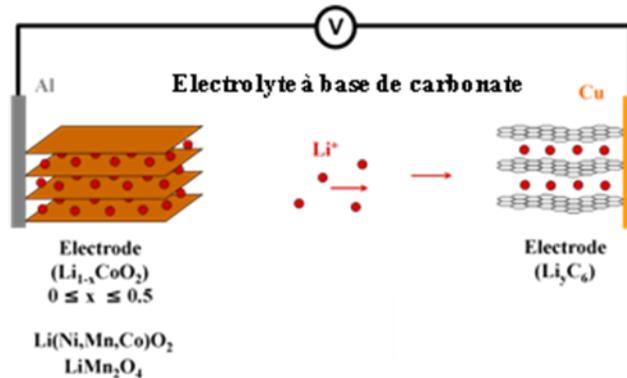


Figure 2: Principe de fonctionnement d'un accumulateur à ions lithium.

Sachant que 6 moles de carbone sont nécessaires pour obtenir 1 mole d'électrons (cf. réaction (B)), la capacité spécifique massique du graphite est :

$$C = \frac{96500}{6 \times 12} = 1340 \text{ C/g} = 372 \text{ Ah/kg} \quad (\text{1})$$

1.1.2 L'électrolyte

Les électrolytes sont les conducteurs d'électricité où le passage du courant nécessite une migration de matière (Milazzo 1969). Les charges sont localisées sur les ions. Lorsqu'une tension est appliquée, ceux-ci se mettent en mouvement et produisent le courant électrique. Le passage du courant s'accompagne toujours de réactions chimiques à l'interface entre le conducteur de première classe (conduction du courant par déplacement d'électrons : métal) et celui de deuxième classe (conduction du courant par migration de matière : électrolyte). L'électrolyte choisi doit être compatible avec les électrodes négative et positive, les collecteurs de courant et le séparateur. Idéalement, il doit être stable dans la fenêtre de potentiel de travail. Dans le cas contraire, un équilibre cinétique est requis grâce à la formation d'une couche de passivation. La conductivité ionique de l'électrolyte est un point clé car elle détermine la puissance de la batterie. En effet, pour optimiser la puissance, le minimum de résistance au courant est nécessaire. La conductivité ionique d'un électrolyte dépend de la mobilité des ions en solution. L'électrolyte LiPF_6 est le plus courant en raison d'un bon compromis entre haute conductivité, stabilité thermique, résistance à l'oxydation et à la réduction (Xu 2004). Le solvant le plus courant est un mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle. Bien que le carbonate de propylène possède une constante diélectrique élevée et une faible viscosité, son utilisation à l'état pur n'est pas souhaitable parce qu'il provoque l'exfoliation électrochimique du graphite en se co-intercalant avec le lithium (cf. paragraphe 1.2.4).

1.1.3 Anode

Plusieurs types de graphite synthétique ou naturel peuvent être employés comme anode dans les cellules électrochimiques à ions lithium. Les graphites naturels sont, en général, moins purs que les synthétiques. Des graphites à morphologie variée sont employés : particules lamellaires ou sphériques par exemple. En effet, la morphologie des particules est susceptible d'influencer les propriétés électrochimiques car la diffusion des espèces de l'électrolyte dépend en partie de la géométrie de l'électrode. Par exemple, il est connu que les électrodes constituées de film pressé, à base de particules lamellaires de

graphite, souffrent d'une baisse de cinétique d'intercalation et de charge spécifique (Aurbach 2002).

1.2 Le graphite dans les batteries à ions lithium

1.2.1 Le graphite et l'intercalation du lithium

Structure du graphite

La forme cristalline du graphite la plus répandue est la structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$, N°194). Celle-ci a été déterminée par J. D. Bernal en 1924 (Bernal 1924). Les paramètres de maille du graphite hexagonal (cf. figure 3(a)) sont : $a = b = 2,464(2) \text{ \AA}$ et $c = 6,711(4) \text{ \AA}$ (fiche PDF N°00-41-1487, ICSD 76767). Une autre façon de représenter cette structure est de considérer le graphite hexagonal comme un empilement ABA de feuillets graphitiques (cf. figure 3(b)). L'espace réciproque du graphite hexagonal est donné en annexe 1.

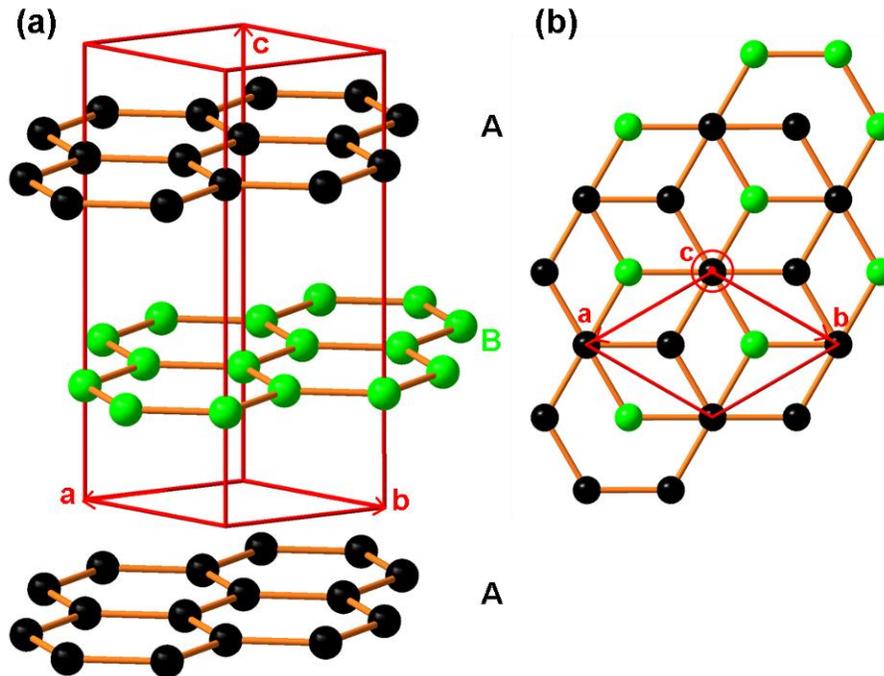


Figure 3: Structure du graphite hexagonal : (a) en perspective (b) vue selon l'axe c, en noir est représentée la couche A et en vert la couche B.

Une forme allotropique moins courante que la structure hexagonale a été mise en évidence par Lipson et Stokes en 1942 (Lipson and Stokes 1942). Il s'agit du graphite

rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$, N°166). Ses paramètres de maille sont les suivants : $a = 3,635 \text{ \AA}$ et $\alpha = 39,49^\circ$ (fiche PDF N°00-26-1079, ICSD 31829). La figure 4(a) représente la maille rhomboédrique (en pointillés noirs) et la maille hexagonale (en rouge) centrée en $(2/3, 1/3, 1/3)$ et $(1/3, 2/3, 2/3)$ décrivant ce réseau rhomboédrique. Le graphite rhomboédrique peut être vu comme un empilement ABCA de plans de graphène (cf. figure 4(b)). L'espace réciproque du graphite rhomboédrique est donné en annexe 1.

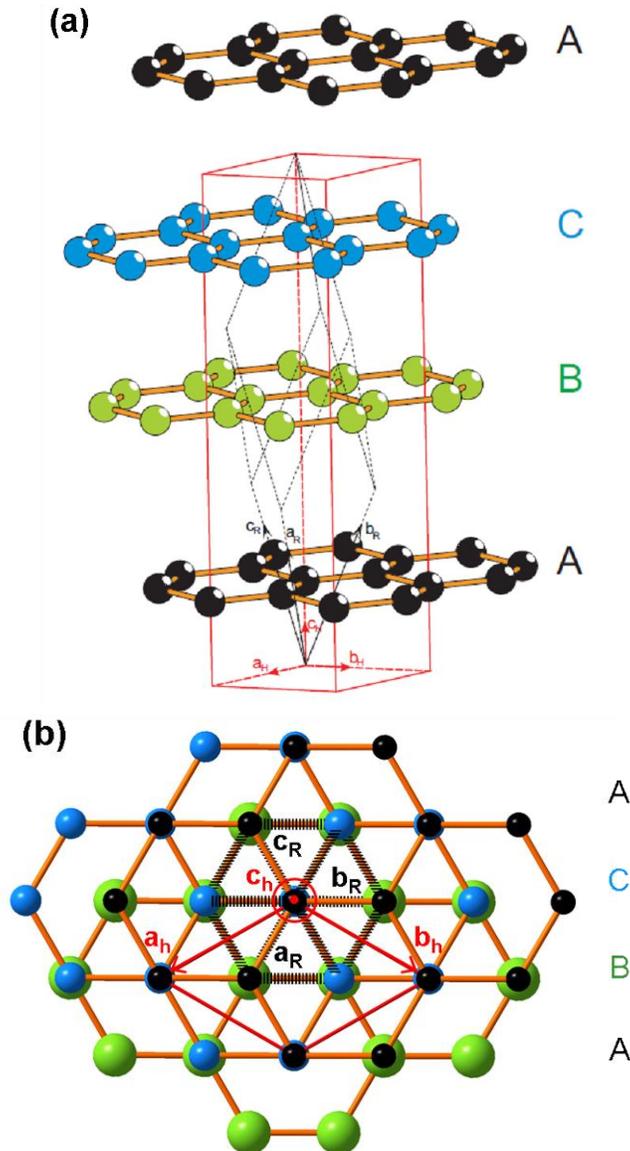


Figure 4: Structure du graphite rhomboédrique où la maille rhomboédrique est en pointillés noirs et la maille hexagonale en rouge : (a) en perspective (b) vue selon l'axe c, pour (b) la taille des atomes pour chaque couche a été arbitrairement choisie afin de distinguer les couches de l'empilement : ABCA.

La forme rhomboédrique est métastable. Elle n'a jamais été isolée à l'état pur. Pour introduire ou augmenter la teneur en phase rhomboédrique, le graphite doit être broyé mécaniquement (Boehm et Coughlin 1964; Gasparoux 1967) ou traité aux ultrasons (Flandrois, Février et al. 1994). Pour diminuer la teneur en phase rhomboédrique, le graphite doit être traité thermiquement. D'après la nomenclature IUPAC (IUPAC), le graphite rhomboédrique doit être considéré comme une faute d'empilement étendue au sein du graphite hexagonal. L'empilement hexagonal du graphite n'étant pas compact, il est aisé de provoquer le glissement de feuillets graphitiques, à l'origine de faute d'empilement. En effet, dans le modèle des sphères dures, sachant que :

- la maille de la phase hexagonale possède 4 atomes de carbone
- le rayon d'un atome de carbone est égal à : $R = \frac{a}{6}\sqrt{3}$
- l'aire de la base de la maille est : $A_{\text{base}} = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$

$$\text{la compacité est : } C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{A_{\text{base}} \times c} = \frac{4\pi a}{27c} = 0,17 < 0,74$$

La faible compacité du graphite est essentiellement due à la grande distance qui sépare les plans de graphène. Ceux-ci sont des plans de haute densité atomique dont la cohésion est assurée par les forces de Van der Waals. Par conséquent, ils peuvent glisser facilement. Le fait que le broyage du graphite parfaitement hexagonal entraîne la formation de graphite rhomboédrique corrobore l'idée que celui-ci est le résultat de glissements provoqués par des contraintes de cisaillement et/ou de compression. Néanmoins, le mécanisme de formation d'une faute d'empilement étendue, au sein de la matrice hexagonale, demeure incompris (cf. annexe 2).

Réactivité de surface du graphite

Lorsque les bords de cristallite de graphite sont idéaux (absence de rugosité de surface), les atomes des plans de bord comportent deux orientations cristallographiques différentes : zigzag ou bras de chaise correspondant respectivement à la famille de plans

{100} et {110} (cf. figure 5(a)). Les atomes de bord ayant uniquement deux voisins sont les plus réactifs car ils possèdent un électron de valence disponible (cf. figure 5(b)).

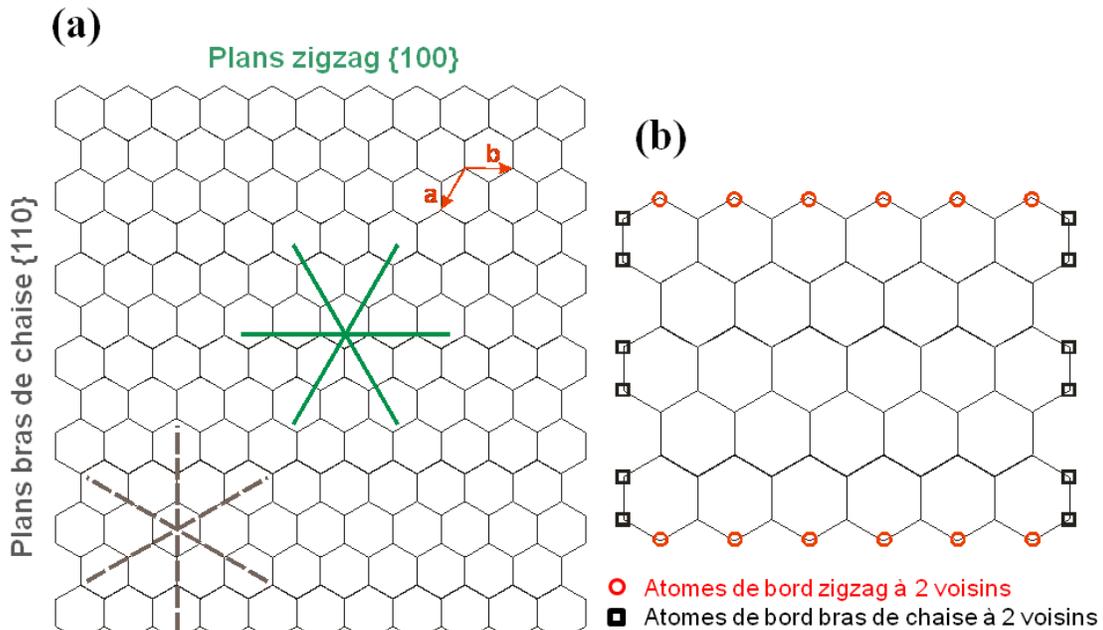


Figure 5: Plans de bord du graphite : (a) configuration zigzag ou bras de chaise (les vecteurs de base de la maille hexagonale sont en rouge) (b) atomes de bord à deux voisins plus réactifs en raison de la présence d'un électron célibataire.

Mesure de la réactivité des plans de bord par chimisorption d'oxygène

La chimisorption d'oxygène peut être utilisée comme mesure de réactivité des carbones (Laine, Vastola et al. 1963). Cette méthode d'évaluation de la réactivité à l'égard de l'oxygène, donne la teneur en sites actifs : ASA (« Active Surface Area »). Le principe de mesure de l'ASA est le suivant :

- Le carbone est dégazé à haute température (950°C) afin de provoquer la décomposition de fonctions de surface sous forme de gaz (H₂, CO, CO₂, H₂O...).
- Après dégazage, les sites actifs sont mis en contact avec l'oxygène à 300°C, température où la combustion est négligeable.
- Les complexes de surface oxygénés sont quantifiés.

Le nombre de sites actifs étant proportionnel au nombre de complexes de surface oxygénés, la quantification de ces derniers donne, après normalisation massique, la teneur en sites actifs du carbone.

La nature de l'ASA déterminée selon la méthode de Laine, Vastola et Walker n'est pas à ce jour clairement comprise. La discussion suivante (Lahaye, Dentzer et al. 1991) portant sur le concept de site actif est instructive :

A. Marchand

I am rather upset by your statement about ASA : « we do not know what it is, but it is very useful ». I think it is very important to know (or to try to know) what it is a possible way towards this knowledge might be

- a systematic study of the ASA values obtained as a function of the desorption procedure (e.g. the temperature of desorption)
- a systematic study of the ASA as a function of the various graphitization indices, during the graphitization of a given material (say between HTT = 500 and 2500°C)

J. Lahaye

I share your opinion as formulated as you did it. Actually, what I meant is that we do not understand completely the meaning of ASA at the atomic scale but we have noticed the ASA values fit many measurements of gasification.

Si l'on considère que les atomes avec une valence disponible (atomes zigzag et bras de chaise à deux voisins : cf. figure 5(b)) chimisorbent nécessairement l'oxygène alors le nombre de carbones ayant chimisorbé l'oxygène est égal au nombre de carbones zigzag et bras de chaise à deux voisins. Alors, l'ASA est proportionnelle à la surface géométrique des plans de bord de la particule. L'interprétation de l'ASA, comme indicateur de la surface géométrique des plans de bord, est inexacte dans plusieurs cas. D'abord, l'hypothèse que tous les atomes ayant une valence disponible chimisorbent nécessairement l'oxygène est sujette à caution. D'après le postulat émis par Radovic (Radovic et Bockrath 2005), les atomes de carbone bras de chaise et zigzag à deux voisins peuvent être exempts de toute fonctionnalité chimique (hydrogène, oxygène...) à l'air ambiant. Ensuite, la réactivité des atomes zigzag et bras de chaise vis-à-vis de l'oxygène est différente. Les zigzag, moins stables thermodynamiquement que les bras de chaise (Sendt et Haynes 2005), sont plus réactifs. Donc, la variation du ratio : nombre d'atomes bras de chaise par rapport au zigzag est susceptible de faire varier l'ASA sans changement du nombre total d'atomes de bord. Par conséquent, l'ASA est un indicateur de réactivité des plans de bord dont l'interprétation univoque impose des conditions précises :

- La variation de l'ASA d'une poudre de carbone soumise à différents traitements peut être corrélée à une variation de surface géométrique des plans de bord si et seulement si le ratio C_b/C_z est constant et si le ratio $C/C-O$ est constant.

C_b est le nombre d'atomes de bord bras de chaise à deux voisins et C_z celui d'atomes zigzag à deux voisins. C est le nombre de carbones ayant une valence disponible mais sans aucune fonction chimique. $C-O$ est le nombre de carbones de bord portant une fonction chimique.

- La variation de l'ASA d'une poudre de carbone soumise à différents traitements peut être corrélée à une variation de réactivité des plans de bord par réarrangement local de la structure du bord (lorsque la restructuration due au dégazage à 950°C est identique) si et seulement si le nombre d'atomes de bord est constant et si le ratio C_b/C_z est constant. Cela revient à dire que la variation de l'ASA est due, dans ce cas, à un changement du ratio $C/C-O$.

En résumé, l'ASA varie avec la surface et la réactivité des plans de bord.

Chimie de surface du graphite

Comme les atomes de bord à deux voisins ont un électron disponible pour la formation de complexes oxygénés de surface, la chimie de surface du graphite est concentrée sur les bords des particules. En tenant compte du postulat émis par Radovic (Radovic et Bockrath 2005) sur l'existence de carbone bras de chaise de type carbyne et zigzag de type carbène, un petit graphène comportant plusieurs fonctions chimiques et des sites de bord nus est donné (cf. figure 6), à titre d'illustration de la versatilité de la chimie des carbones. Le logiciel libre ChemSketch (version 12.01) a été utilisé pour dessiner la molécule.

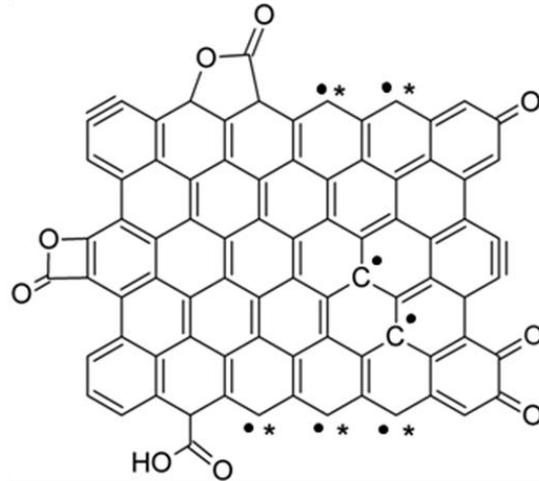


Figure 6: Représentation de quelques fonctions chimiques du carbone, électrons σ (*) et π (•), adapté de (Radovic et Bockrath 2005).

Analyse de la chimie de surface du graphite

Les complexes de surface du carbone peuvent être décomposés thermiquement sous forme de gaz. Les gaz courants sont la vapeur d'eau, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'hydrogène. En chauffant le carbone sous vide ou sous flux de gaz inerte à 950°C, jusqu'à 90 % de l'oxygène fixé est désorbé (Bonnetain et Hoynant 1965). La température à laquelle les gaz sont désorbés est fonction de l'énergie d'activation du complexe de surface. Par exemple, la décomposition thermique à la température T du complexe C génère la désorption du gaz G à T. *A priori*, si l'ensemble des énergies d'activation de désorption de tous les complexes de surface du carbone formaient un ensemble parfaitement discret, la simple connaissance de la température T de désorption du gaz G permettrait d'identifier de manière univoque le complexe C. Malheureusement, les complexes de surface du carbone sont nombreux et ont un large intervalle d'énergie de liaison : l'ensemble des énergies d'activation de désorption forment un ensemble continu. Par conséquent, la quantification individuelle des fonctions de surface par TPD-MS n'est pas possible. En confrontant les analyses infrarouge et XPS avec celle de TPD-MS, certaines tendances ont pu être établies. La figure 7 les représente.

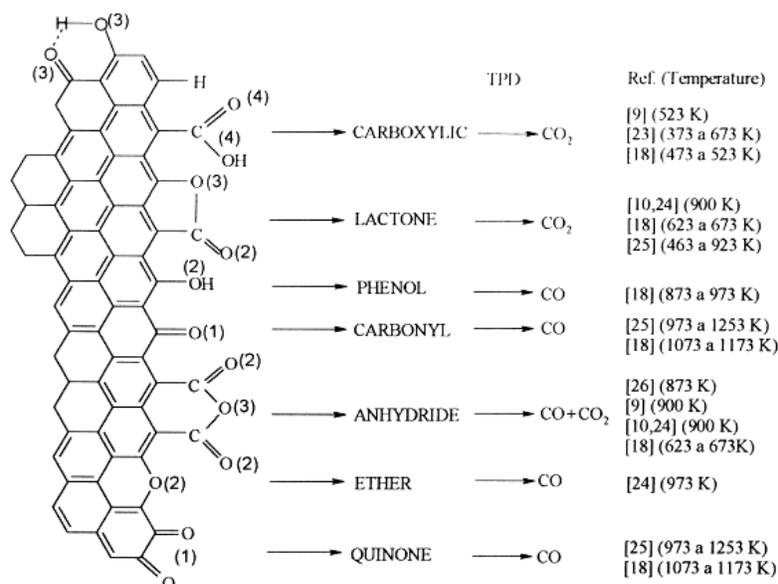


Figure 7: Stabilité thermique des fonctions de surface et nature des gaz désorbés (Figueiredo, Pereira et al. 1999).

La désorption de CO peut résulter de la décomposition thermique des fonctions surfaciques suivantes : éther, phénol, composés carbonylés. La désorption de CO₂ à basse température (< 300°C) résulte de la décarboxylation d'acide carboxylique. A plus haute température, les lactones donnent du CO₂. La décomposition thermique d'anhydride donne une molécule de CO et une de CO₂ (Puri 1970; Otake et Jenkins 1993; Figueiredo, Pereira et al. 1999). Enfin, l'existence de réactions secondaires au cours du traitement thermique du carbone peut entacher d'erreurs l'analyse par TPD-MS. Par exemple, la condensation d'acides carboxyliques voisins, générant une fonction anhydride et la désorption d'une molécule d'eau, est la cause d'une ambiguïté dans l'analyse par TPD-MS. En effet, les fonctions anhydrides initiales et formées *in situ* ne peuvent pas être distinguées. L'analyse quantitative de l'eau désorbée aux températures de décomposition thermique des acides carboxyliques (< 300°C) pourrait lever cette ambiguïté. Mais, la forte affinité de l'eau avec le tube en silice contenant l'échantillon rend inexacte les températures de sa désorption. En conclusion, l'analyse par TPD-MS de la chimie de surface du carbone est délicate.

Intercalation du lithium dans le graphite

Le graphite a la propriété d'accueillir des réactifs donneur ou accepteur d'électrons (Hérol et Lagrange 2003). Du point de vue rédox, le graphite peut être

qualifié d'espèce amphotère. Un composé d'intercalation est caractérisé par l'arrangement atomique de la couche insérée entre deux plans de graphène et sa disposition dans le graphite parallèlement à la direction de l'axe c . La disposition des couches d'insérat dans le graphite selon l'axe c est définie par le stade du composé. Un composé est de stade n quand un espace interplanaire sur n est occupé par une couche d'insérat. Par conséquent, le stade n indique le nombre de plans de graphène pris en sandwich par deux couches d'insérat voisines (cf. figure 8). La période d'identité I_c d'un stade n , qui caractérise la distance entre deux couches insérées successives, vérifie la relation suivante :

$$I_c = d_s + (n - 1)c_0 \quad (2)$$

où d_s est la distance qui sépare deux plans de graphène prenant en sandwich la couche d'insérat et c_0 la distance interplan d'une galerie vide (3,35 Å). Le modèle des feuillets plissés proposé par Daumas et Hérold en 1969 (Daumas et Hérold 1969) offre une explication réaliste du phénomène d'intercalation par stade du graphite. D'après ce modèle, l'insérat est présent entre chaque feuillet en proportion identique dans des domaines de stade n . Par conséquent, à un stade n , l'insérat occupe un n ème de la surface d'un graphène. Ce modèle rend compte du mécanisme de passage d'un stade à l'autre (cf. figure 9).

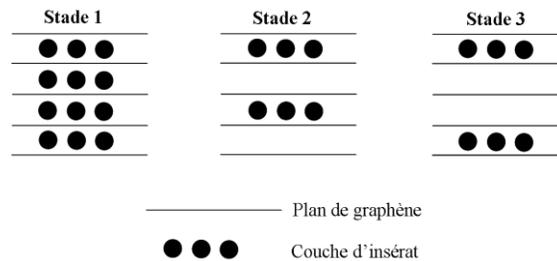


Figure 8: Définition du stade d'un composé d'intercalation dans le graphite.

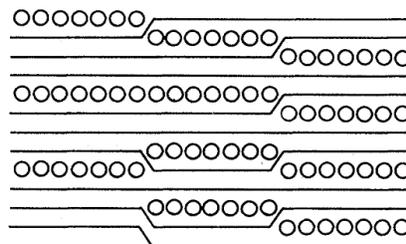


Figure 9: Passage du stade 3 au stade 2 selon le modèle des feuillets plissés.

1.2.2 Intercalation électrochimique du lithium dans le graphite

Le graphite comme électrode de travail

L'intercalation du lithium, assistée électrochimiquement, dans le graphite se réalise dans une demi-cellule où le graphite sert d'électrode de travail et le lithium de contre-électrode et d'électrode de référence. L'électrode de travail est constituée de poudre. Celle-ci peut être utilisée pour la fabrication de film dont la tenue mécanique est assurée par un liant comme le PVDF (polyfluorure de vinylidène). Ce film, où les cristallites sont très orientés (plans graphitiques parallèles à la surface), est formé sur le collecteur de courant (cuivre). L'ajout de noir de carbone est nécessaire lorsque la conductivité est affectée par la géométrie de l'électrode macroscopique. Par exemple, un espace interparticule moyen important peut sérieusement gêner la conduction de courant. Pour des vitesses de charge-décharge faibles ($\sim C/37 : 10 \text{ mA g}^{-1}$), l'addition de noir de carbone n'est pas primordiale. En revanche, pour des vitesses élevées comme $C/1$ (372 mA g^{-1}), cela est fondamental afin de supprimer la diminution progressive de la charge spécifique au cours des cycles, due à une intercalation partielle de lithium.

Chronopotentiométrie à courant constant

Le mode galvanostatique est la méthode courante de suivi électrochimique de l'intercalation. L'évolution du potentiel en fonction du temps révèle la présence de plateaux de potentiel caractéristiques. Ceux-ci correspondent aux transitions entre stades successifs. La courbe galvanostatique de la figure 10 identifie à chaque plateau la transition de phase mise en jeu. La charge est normalisée par rapport à celle théorique du composé LiC_6 égale à 372 Ah/kg . Le stade 1' désigne le stade 1 dilué. Les transitions des stades 1'-4, 2L-2 et 2-1 ont été mises en évidence par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman (Dahn 1991; Inaba, Yoshida et al. 1995). D'après Guérard (Guerard et Herold 1975), les composés de stade 1 et 2 appartiennent au groupe d'espace $P6/mmm$ (cf. figure 11). La maille est hexagonale avec comme paramètres :

- $a = b = 4,30 \text{ \AA}$ et $c = 3,71 \text{ \AA}$ pour le stade 1

- $a = b = 4,30 \text{ \AA}$ et $c = 7,07 \text{ \AA}$ pour le stade 2

Une dilatation du réseau graphitique de 1 % est observée car la valeur de a attendue est :
 $a = 3 \times d_{C-C} = 4,26 \text{ \AA}$

Le stade 2L de stœchiométrie LiC_{18} ne possède pas d'ordre périodique latéral (Woo, Kamitakahara et al. 1983; Billaud, Henry et al. 1996). De même, l'organisation structurale du lithium dans le plan de base n'a pas pu être mise en évidence pour le stade 3 (Billaud et Henry 2002).

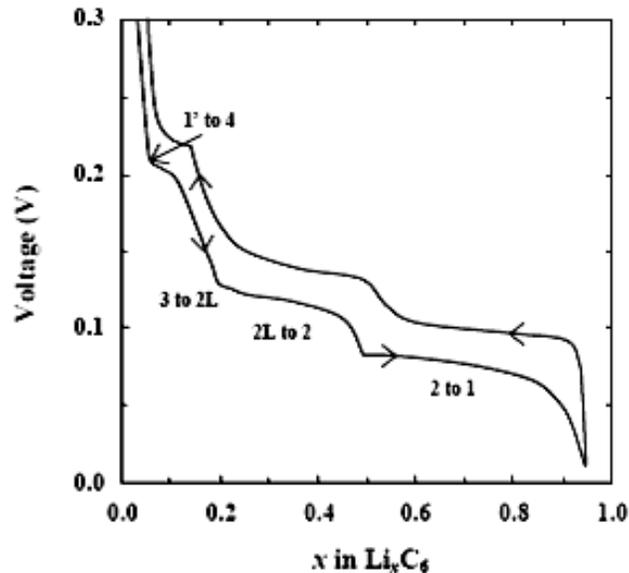


Figure 10: Courbe de potentiel d'une demi-cellule graphite/Li en fonction de x ; le potentiel est donné par rapport à celui du couple Li/Li^+ (Zheng, Reimers et al. 1995).

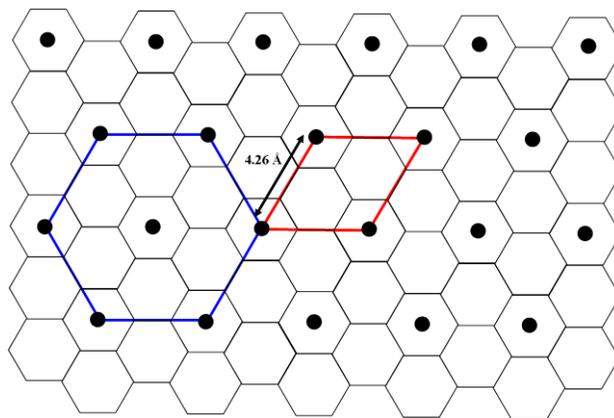


Figure 11: Structure dans le plan (a, b) du composé LiC_6 .

1.2.3 Formation d'une couche passive lors du premier cycle d'intercalation du lithium

La couche SEI

En raison du fort pouvoir réducteur du lithium, aucun électrolyte aprotique n'est stable en présence de ce métal. En effet, une couche de passivation se forme à la surface de celui-ci par réduction de l'électrolyte. Cette couche passive a été baptisée « Solid Electrolyte Interphase » (SEI) par Peled (Peled 1979). Les composés d'intercalation graphite/Li sont aussi thermodynamiquement instables dans tous les électrolytes connus : une couche SEI se forme à la surface du graphite. La charge consommée pour la réduction de l'électrolyte est une perte irréversible, appelée capacité irréversible. Les capacités réversible et irréversible sont représentées sur la courbe galvanostatique (cf. figure 12). Le plateau à 0,8 V correspond à la réduction de l'électrolyte. Cette couche protectrice doit répondre à trois impératifs :

- Elle doit être un isolant électrique : elle met fin ainsi à la décomposition de l'électrolyte.
- Elle doit être perméable aux ions lithium : condition *sine qua non* de l'intercalation.
- Elle doit être imperméable aux molécules de solvant sous peine d'entraîner leur co-intercalation, responsable de l'exfoliation du graphite.

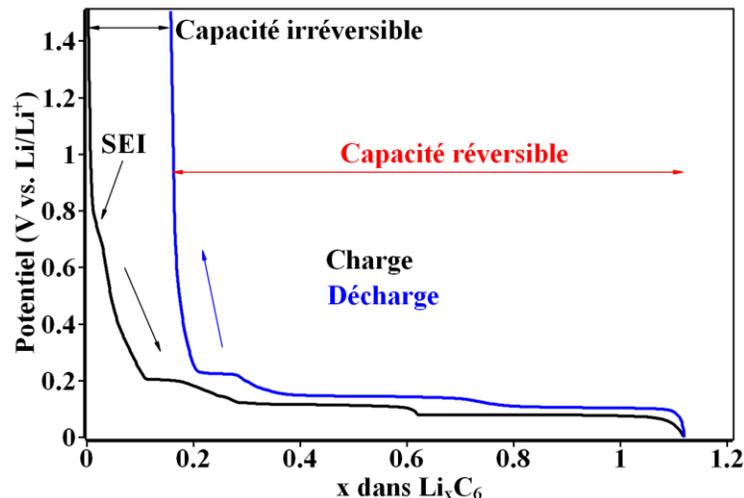


Figure 12: Formation de la couche SEI lors du premier cycle de charge–décharge en mode galvanostatique.

Composition de la couche SEI

Les composants de la couche SEI dépendent de l'électrolyte employé. La spectroscopie infrarouge est la technique qui a été la plus utilisée pour l'étude de la composition de la couche SEI (Aurbach 2002). La plupart des caractérisations de surface a été réalisée sur des électrodes constituées de poudre de graphite. Les produits de décomposition de l'électrolyte sont nombreux : Li_2CO_3 , ROCO_2Li , $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, LiF (Aurbach 2002). Par ailleurs, il est important de souligner que le graphite est un matériau extrêmement anisotrope. Comme la forme lamellaire des particules de graphite induit une orientation préférentielle où les plans de graphène sont parallèles au plan de l'électrode, il est attendu que l'analyse de surface décrit essentiellement la SEI des plans de base.

Mécanisme de formation de la couche SEI

Besenhard a proposé que la couche SEI est formée par co-intercalation de molécules de solvant (Besenhard et Fritz 1974; Besenhard, Winter et al. 1995). Ceci n'est valable que pour la SEI des plans de bord du graphite puisque l'intercalation à travers les plans de base est 10 000 fois plus lente (Persson, Sethuraman et al. 2010). Par ailleurs, Peled (Peled, Bar Tow et al. 2001; Peled, Golodnitsky et al. 2004) a montré l'extrême anisotropie de formation de la couche passive sur un bloc de HOPG (« Highly Ordered Pyrolytic Graphite »). Dans des électrolytes à base d'EC, il a observé, par analyse TOF-SIMS, que la SEI est plus épaisse sur les plans de bord que sur les plans de base. De plus, celle-ci présente une composition chimique spécifique au plan étudié (par exemple, LiF est le composant principal de la SEI des plans de bord). Par conséquent, la distinction entre la SEI du plan basal et celle du bord est pleinement justifiée. Les réactions de réduction de l'électrolyte, invoquées pour expliquer la composition de la SEI, déterminée par analyse chimique de surface de poudre, peuvent être raisonnablement envisagées pour les plans de base mais non pour les plans de bord. La figure 13 illustre le mécanisme de Besenhard de formation de la couche passive sur les plans de bord.

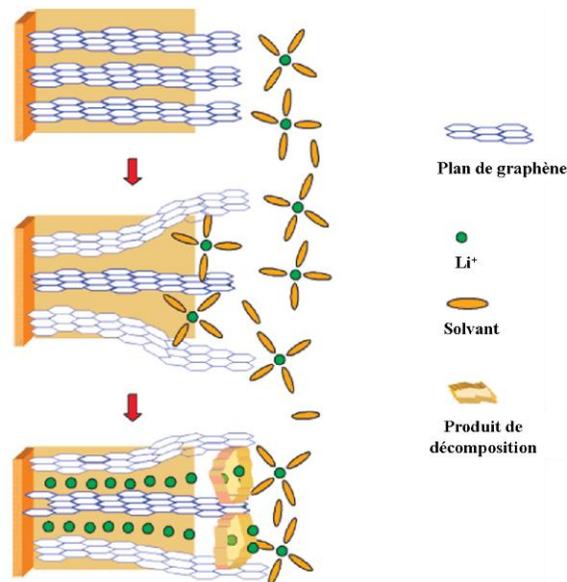


Figure 13: Modèle de Besenhard de formation de la couche SEI sur les plans de bord, adapté de (Xu 2004).

1.2.4 L'exfoliation électrochimique du graphite

La co-intercalation de molécules organiques avec les métaux alcalins est connue (Mizutani, Ihara et al. 1996; Mizutani, Abe et al. 2001). Elle aboutit à la formation de composés ternaires. Lorsque le composé ternaire formé est instable, le graphite exfolie. Le carbonate de propylène (PC) à l'état pur est connu pour provoquer l'exfoliation électrochimique du graphite (cf. figure 14). D'après le modèle de Besenhard, le PC est co-intercalé. L'exfoliation résultante peut être observée sur les courbes galvanostatiques (cf. figure 15). La présence d'un large plateau de potentiel à ~ 0.8 V (vs. Li^+/Li) indique l'exfoliation continue du graphite, entraînant la création de surface fraîche, non couverte de SEI, qui induit ainsi une décomposition massive d'électrolyte (Spahr, Palladino et al. 2004; Spahr, Buqa et al. 2006). Par ailleurs, à ce jour, l'origine de l'exfoliation résultant de cette co-intercalation n'a pas été identifiée. Deux possibilités peuvent être envisagées :

- La simple formation du composé ternaire formé $\text{Li}(\text{PC})_x\text{C}_y$ provoque l'écartement catastrophique des feuillets.
- La réduction du composé ternaire formé $\text{Li}(\text{PC})_x\text{C}_y$ génère des gaz qui, en exerçant des pressions locales, écartent les plans de graphène.

Deux expériences : une réalisée par Dey (Dey et Sullivan 1970) et l'autre par Wagner (Wagner, Albering et al. 2005) convergent vers la deuxième possibilité. Dey a montré par

chromatographie en phase gazeuse que la décomposition du carbonate de propylène sur le graphite cause un dégagement important de propylène. Wagner a mis en évidence, par diffraction des rayons X, la formation éphémère d'un composé d'intercalation dans un électrolyte dissous dans le carbonate de propylène pur, à des potentiels où seul le stade 1' dilué est attendu ($U > 0,23 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$). Par analyse de la position des raies et moyennant certaines hypothèses, il a proposé que le composé formé est de stade 4 et de stœchiométrie suivante : $\text{Li}(\text{PC})_4\text{C}_{72}$. Récemment, Spahr a montré que l'exfoliation a lieu aussi pour les électrolytes à base d'EC (Spahr, Palladino et al. 2004). Dans ce cas, la sensibilité à l'exfoliation est liée de manière subtile au degré de cristallinité de l'électrode. En effet, un traitement thermique à 1200°C , sous atmosphère inerte, d'un graphite non enclin à la co-intercalation de solvant suffit à l'exfolier (Spahr, Wilhelm et al. 2003). A cette température, il est attendu que les modifications structurales sont faibles. Par ailleurs, contrairement au cas du PC, le potentiel du plateau caractéristique de l'exfoliation ne coïncide pas avec celui de la première décomposition de l'électrolyte ($0,8 \text{ V}$). En effet, comme le montre la figure 16, l'exfoliation intervient à $0,45 \text{ V}$. Ce phénomène soulève plusieurs interrogations : A quel potentiel a lieu la co-intercalation de solvant ? Pourquoi l'exfoliation ($0,45 \text{ V}$) n'est pas simultanée à la décomposition de l'électrolyte ($0,8 \text{ V}$) comme dans le cas du PC ? Pourquoi l'exfoliation se déroule précisément à $0,45 \text{ V}$?

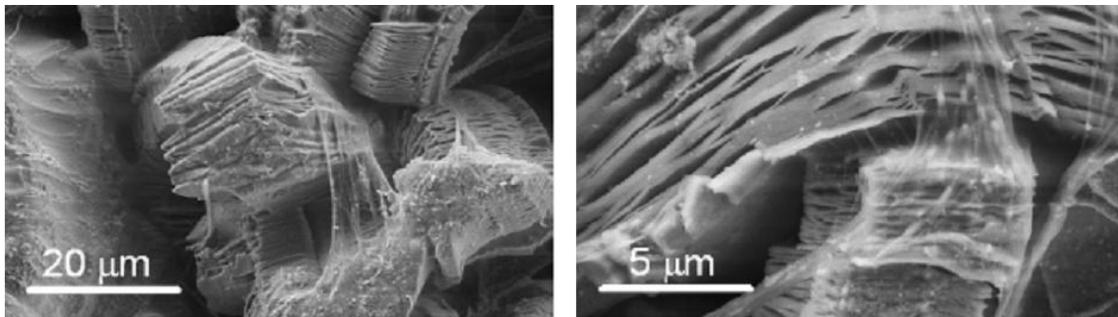


Figure 14: Particules *post mortem* de graphite SFG44 exfolié après trois cycles de charge dans $1\text{M LiClO}_4 \text{ EC/PC (1:1, en masse)}$ (Hardwick, Buqa et al. 2007).

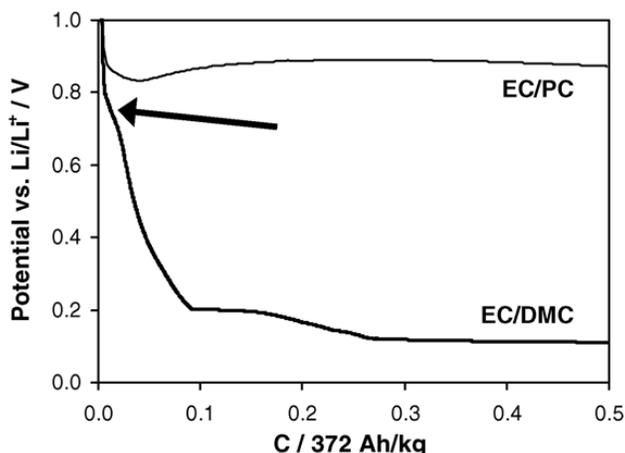


Figure 15: Comportement du graphite SLX50 lors de la première intercalation de lithium dans: 1M LiPF₆ EC/PC (1:1, en masse) et 1M LiPF₆ EC/DMC (1:1, en masse) ; densité de courant 10 mA g⁻¹ (Buqa, Würsig et al. 2006).

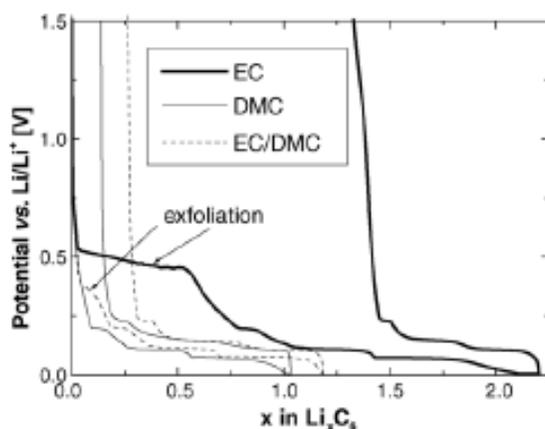


Figure 16: Première intercalation de lithium dans un graphite hautement cristallin SLX50HT dans: 1M LiPF₆ EC pur, DMC pur et DMC/EC (1:1, en masse); densité de courant 10 mA g⁻¹ (Spahr, Buqa et al. 2006).

1.2.5 L'amélioration des performances des batteries à ions lithium

Pour un fonctionnement optimal des batteries à ions lithium, deux paramètres clés doivent être étudiés : la capacité irréversible du premier cycle de charge et la cyclabilité. La compréhension complète des phénomènes, qui déterminent ces deux paramètres, permettrait *in fine* de proposer des outils d'optimisation des graphites en tant qu'électrodes négatives des batteries à ions lithium. Par ailleurs, comme une faible capacité irréversible lors du premier cycle est une condition nécessaire à une bonne

cyclabilité, il suffit, dans un premier temps, de limiter notre étude à l'influence des propriétés physico-chimiques du graphite sur le premier cycle de charge.

1.3 Influence des propriétés physico-chimiques du graphite sur le premier cycle

1.3.1 Influence de la structure

Le degré de cristallinité du graphite détermine la sensibilité à l'exfoliation dans les électrolytes à base de PC ou d'EC (Simon, Flandrois et al. 1999; Spahr, Palladino et al. 2004; Buqa, Würsig et al. 2005). Une grande granulométrie (mesurée par diffusion de la lumière), une faible concentration de défauts de surface (Raman) et une faible teneur en phase rhomboédrique (diffraction des rayons X) augmentent la sensibilité à l'exfoliation (Flandrois, Février et al. 1994; Simon, Flandrois et al. 1999; Spahr, Wilhelm et al. 2003; Spahr, Palladino et al. 2004; Buqa, Würsig et al. 2005; Spahr, Buqa et al. 2006; Novák, Ufheil et al. 2007; Ng, Vix-Guterl et al. 2009). Ces paramètres sont contrôlés par le type de broyage réalisé. Il est constaté que plus le graphite est cristallin, plus l'exfoliation est marquée. Deux origines à ce phénomène peuvent être avancées : la diminution de défauts dans la structure facilite la co-intercalation de molécules de solvant, la diminution de réactivité des plans de bord affecte la nature de la couche SEI qui ne joue plus son rôle de barrière au passage du solvant. Malheureusement, la discrimination entre ces deux causes de l'exfoliation n'est pas facile. En effet, la diminution de défauts de structure s'accompagne, en général, de la diminution de réactivité des plans de bord. Un exemple frappant de couplage entre défauts de structure et réactivité de surface est l'influence de la phase rhomboédrique sur la tendance à l'exfoliation. Il est observé que l'augmentation de la teneur en graphite rhomboédrique diminue la tendance à l'exfoliation (Simon, Flandrois et al. 1999; Herstedt, Fransson et al. 2003; Kohs, Santner et al. 2003). Or, le graphite rhomboédrique étant créé par broyage, la teneur en défauts de surface augmente avec celle de celui-là. Néanmoins, l'influence de cette phase sur l'intercalation a été mise en évidence par Boehm (Boehm et Coughlin 1964). En effet, la chaleur de formation du composé C_8K (obtenu par réaction entre le graphite et le potassium liquide) entre un graphite hexagonal pur et un graphite hexagonal contenant 33 % de phase rhomboédrique est différente. L'enthalpie de réaction

pour le graphite hexagonal ayant un tiers de phase rhomboédrique est 4,5 % plus grande en valeur absolue que celle pour l'hexagonal pur. Ce surplus énergétique pourrait être dû au mouvement de dislocations basales (ligne de dislocation et vecteur de Burgers dans le plan (**a**, **b**)), associées aux fautes d'empilement rhomboédrique (Delavignette et Amelinckx 1962). En effet, lorsque les dislocations se déplacent, il y a friction avec le réseau cristallin. Celle-ci se dissipe sous forme de chaleur. Par conséquent, malgré l'absence de certitude à ce sujet, il est possible que les dislocations associées à la phase rhomboédrique, en entravant la co-intercalation de solvant, diminuent effectivement la tendance à l'exfoliation. Par ailleurs, d'après la thèse de Wilhelm (Wilhelm 1999), le graphite **SFG**, de fraction granulométrique 15-44 μm , produit par TIMCAL, caractérisé par une concentration en phase rhomboédrique de 16 % en masse et par une ségrégation parfaite entre les deux formes cristallines, possède les meilleures performances électrochimiques. Il serait intéressant de comparer la sensibilité à l'exfoliation, pour n fautes rhomboédriques dans un cristal de q plans de graphène ($q \gg n$), entre une faute parfaitement dispersée et une parfaitement étendue. En effet, si l'on considère naïvement que l'énergie d'un cristal fauté est proportionnelle au nombre de violations de l'empilement ABA, on montre qu'une faute dispersée est moins énergétique qu'une faute étendue. L'annexe 3 en donne la démonstration.

1.3.2 Influence de la réactivité des plans de bord du graphite sur l'exfoliation

Récemment, l'ASA a pu être corrélée à la tendance à l'exfoliation (Novák, Ufheil et al. 2007) : la diminution de l'ASA du graphite **SLX50** (fourni par TIMCAL) par traitement thermique sous argon à 1300°C est responsable de l'exfoliation de l'électrode. Il est attendu que ce traitement thermique n'affecte pas radicalement la texture de la poudre de graphite. Par conséquent, nous pouvons penser, en premier lieu, que la baisse de l'ASA est ici due à une baisse de réactivité des plans de bord.

1.3.3 Influence de la chimie de surface

Comme les atomes les plus réactifs sont les atomes de bord, la chimie de surface du graphite s'y trouve concentrée. Or, conformément au modèle de Besenhard, la formation de la SEI sur les plans de bord détermine la co-intercalation de solvant. En conséquence, la chimie de surface du graphite peut *a priori* influencer la formation de la

couche passive et ainsi affecter la tendance à la co-intercalation de solvant. C'est pourquoi, il est nécessaire de déterminer l'influence de la chimie de surface sur le premier cycle de charge. D'après Menachem (Menachem, Peled et al. 1997), la présence d'acides carboxyliques à la surface du graphite serait bénéfique aux performances de la cellule électrochimique.

1.3.4 Influence de la texture

Toute la surface des particules de graphite dans une électrode qui conduit le courant est passivée par la SEI. Par conséquent, lorsque l'électrode n'exfolie pas, il est constaté que la capacité irréversible augmente avec la surface spécifique (Simon, Flandrois et al. 1999; Joho, Rykart et al. 2001). L'étude du comportement électrochimique de carbones a mis en évidence l'influence néfaste des pores sur la capacité irréversible (Guerin, Fevrier-Bouvier et al. 2000). Pour le graphite, la porosité est très faible et ne devrait pas influencer la capacité irréversible.

1.3.5 Premiers éléments de réflexion sur l'exfoliation électrochimique du graphite et moyens d'investigation

Problématique

L'irréversibilité de l'intercalation du lithium, lors du premier cycle de charge, dans les graphites de faible surface spécifique ($< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a pour origine principale la co-intercalation de molécules de solvant. Lorsque celle-ci est massive, le graphite exfolie conduisant à une hausse dramatique de la capacité irréversible. Les paramètres clés qui déterminent la tendance à l'exfoliation peuvent être classés selon deux niveaux d'échelle différente. L'un est le volume, l'autre la surface. Conformément au modèle de Besenhard, lorsque le solvant est co-intercalé de façon peu profonde dans la particule et quand celui-ci est décomposé en produits stables, imperméables au solvant, le graphite n'exfolie pas. C'est pourquoi, d'une part l'extrême surface du plan de bord conditionne le début de la co-intercalation et la décomposition de l'électrolyte, d'autre part la cristallinité du graphite détermine la distance à laquelle le solvant est co-intercalé à partir du bord de la particule avant d'être décomposé.

Les caractéristiques du plan de bord peuvent avoir deux effets : l'un, chimique, portant sur la décomposition de l'électrolyte et l'autre, physique, portant sur l'intercalation. Concernant l'effet chimique, pour un plan de bord d'une réactivité donnée, si les produits de décomposition de l'électrolyte forment une SEI *ad hoc*, il n'y aura pas d'exfoliation. Quant à l'effet physique, si le plan de bord empêche par gêne stérique la co-intercalation de solvant, il n'y aura pas d'exfoliation.

L'influence de la cristallinité du graphite sur l'intercalation est connue. D'après une étude réalisée par Saunders, Ubbelohde et Young (Saunders, Ubbelohde et al. 1963) sur l'intercalation de brome dans du graphite pyrolytique, la concentration seuil de brome (dilué dans le tétrachlorométhane) pour amorcer l'intercalation augmente avec la concentration en défauts cristallins. Ces valeurs seuils sont interprétées comme représentant l'énergie moyenne de décrochage des plans de graphène. Par conséquent, il est raisonnable de penser que la présence d'entraves (matérialisées par des défauts cristallins) à la co-intercalation de solvant diminue la distance de co-intercalation de solvant dans la particule graphitique, phénomène qui a lieu jusqu'à l'instant de formation de la SEI *ad hoc*.

Caractérisation des plans de bord

Comme la chimie de surface est concentrée sur les plans de bord et comme leur réactivité conditionne la décomposition de l'électrolyte, deux paramètres de surface doivent être étudiés : la chimie et la réactivité des plans de bord. La thermodesorption programmée en température est la technique de choix pour l'étude de la chimie de surface du graphite puisque la faible quantité de fonctions de surface requiert une analyse de haute résolution. Pour l'étude de la réactivité des plans de bord, la mesure de l'ASA peut être appliquée. Toutefois, l'ASA est une mesure de réactivité vis-à-vis de l'oxygène. Or, dans notre système, la réactivité pertinente est celle vis-à-vis de l'électrolyte. Par conséquent, l'ASA est un indicateur de réactivité vis-à-vis de l'oxygène transposée à celle de l'électrolyte.

Caractérisation du volume cristallin

Concernant l'influence de la cristallinité sur la sensibilité à la co-intercalation de solvant, les outils d'analyse à notre disposition sont : la diffraction des rayons X et la

microscopie électronique en transmission. Ils permettent l'identification de défauts structuraux comme les fautes d'empilement.

1.4 Le graphite revêtu de carbone

1.4.1 Electrode composite à noyau graphitique et enveloppe carbonée

Les graphites les plus cristallins ont tendance à exfolier lors du premier cycle de charge. Les carbones désordonnés n'exfolient pas mais ont une moins bonne cyclabilité que les graphites. De ce constat est né le concept de particule à noyau graphitique et enveloppe carbonée (« core-shell structure »). En effet, l'enveloppe en carbone diminue la tendance à la co-intercalation de solvant et le cœur graphitique assure une bonne tenue aux cycles de charge-décharge. Il existe deux méthodes pour recouvrir les particules de graphite de carbone : polymérisation d'un mélange de résine phénolique avec un brai (Kuribayashi, Yokoyama et al. 1995) ou craquage pyrolytique d'un hydrocarbure (Masaki, Hongyu et al. 2000). Le craquage pyrolytique est une méthode de choix car elle garantit le contrôle simple de la teneur en carbone par variation du temps de dépôt. C'est pourquoi, cette méthode a été choisie durant cette thèse pour l'étude du comportement électrochimique des électrodes composites à noyau graphitique et enveloppe carbonée. L'enveloppe carbonée obtenue par craquage pyrolytique est du pyrocarbone (PyC). Le lecteur intéressé par les nombreuses propriétés de ce matériau est invité à lire Bokros, Oberlin, Bourrat (Bokros et Price 1966; Bourrat, Trouvat et al. 2000; Oberlin 2002). Les électrodes composites graphite-pyrocarbone possèdent d'excellentes performances électrochimiques (Kuribayashi, Yokoyama et al. 1995; Masaki, Hongyu et al. 2000; Natarajan, Fujimoto et al. 2001; Han et Lee 2003): baisse de la capacité irréversible du premier cycle, diminution de la tendance à l'exfoliation, meilleure cyclabilité. Néanmoins, la capacité réversible décroît lorsque la teneur en carbone augmente. En effet, le carbone est semi-cristallin, ce qui explique la baisse de réversibilité. Par conséquent, l'électrode idéale est un graphite hautement cristallin recouvert d'une couche de carbone d'épaisseur minimale afin de trouver l'optimum entre réversibilité et protection efficace contre l'exfoliation. Dans la littérature, seule l'homogénéité du dépôt est invoquée comme paramètre à optimiser pour baisser la teneur en carbone. Or, concernant le pyrocarbone, de nombreuses études ont mis en évidence l'influence de

l'orientation texturale des cristallites sur certaines propriétés physiques comme le module d'Young, la densité (Dupel, Bourrat et al. 1995; Oberlin 2002; López-Honorato, Meadows et al. 2009; Meadows, López-Honorato et al. 2009)... Par conséquent, on peut imaginer une hypothétique influence de l'orientation texturale du pyrocarbone sur les performances de la cellule électrochimique. En particulier, un dépôt de pyrocarbone dense est *a priori* recherché afin d'assurer la meilleure protection contre la co-intercalation de solvant.

1.4.2 Structure du pyrocarbone

Le pyrocarbone possède une structure turbostratique : les couches graphitiques sont approximativement parallèles et équidistantes mais tournées les unes par rapport aux autres aléatoirement autour de l'axe **c** (Biscoe et Warren 1942). La figure 17 représente un carbone turbostratique. Celui-ci peut être vu comme un cristal bidimensionnel dans le plan (**a**, **b**). En effet, la structure turbostratique est définie par l'absence de périodicité le long de l'axe **c** de l'empilement ABAB. En général, les cristallites de carbone turbostratique sont petits (< 100 nm). Ceci est à l'origine d'un relâchement de la condition de Bragg (cf. annexe 4). On définit le L_a comme le domaine de cohérence dans le plan (**a**, **b**) et le L_c comme celui selon l'axe **c**. Le L_a est inversement proportionnel à la largeur à mi-hauteur des réflexions (hk) et le L_c à celle des réflexions ($00l$). L'espace réciproque du carbone turbostratique est donné dans l'annexe 5. Par ailleurs, le L_a et L_c sont aussi employés pour caractériser les poudres de graphite. Toutefois, concernant les poudres TIMCAL, il est fréquent d'avoir des domaines de cohérence approchant le micromètre, ce qui rend leur mesure par exploitation de la largeur des raies imprécise.

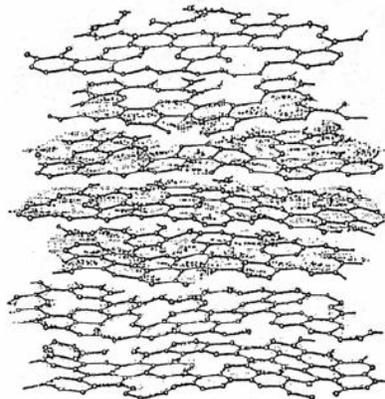


Figure 17: Structure désordonnée du carbone turbostratique (Bokros 1969).

1.4.3 Anisotropie texturale du pyrocarbone

Les pyrocarbones possèdent différentes textures dépendantes des conditions de dépôt : laminaire où les plans de graphène sont très orientés (parallèlement à la surface de dépôt), isotropique où il n'y a pas d'orientation préférentielle et granulaire (Bokros et Price 1966) où l'on peut observer au microscope optique des grains. Considérons les deux cas extrêmes suivants : texture très anisotrope et isotrope. Lorsque le degré d'orientation préférentielle des cristallites du dépôt est très élevé, l'anisotropie de celui-ci approche celle du cristallite. Au contraire, lorsque le dépôt est dépourvu d'orientation préférentielle, les cristallites au sein de celui-ci affectent de manière équiprobable toutes les orientations possibles de l'espace. Pour un dépôt de symétrie cylindrique (∞/m) autour d'un axe perpendiculaire au plan de dépôt, le degré d'orientation préférentielle d'inclinaison est convenablement représenté par une fonction $f(\rho)$ traduisant la densité de normale des cristallites par unité d'angle solide faisant un angle ρ avec la perpendiculaire au plan de dépôt (cf. figure 18). Pour une inclinaison ρ donnée, en l'absence de symétrie cylindrique, le degré d'orientation préférentielle azimutale est convenablement représenté par une fonction $f(\varphi)$ traduisant la densité de normale des cristallites par unité d'angle solide faisant un angle φ avec un vecteur de référence \mathbf{n}_0 . La figure 19 montre une densité constante des normales (pour un ρ donné) dont l'azimut ne dépasse pas 30° environ. ρ est l'angle entre \mathbf{n} et \mathbf{v} , projeté orthogonal de \mathbf{n} sur (yOz) et φ l'angle entre \mathbf{v} et (Oz) . Les normales sont localisées sur les arcs rouges.

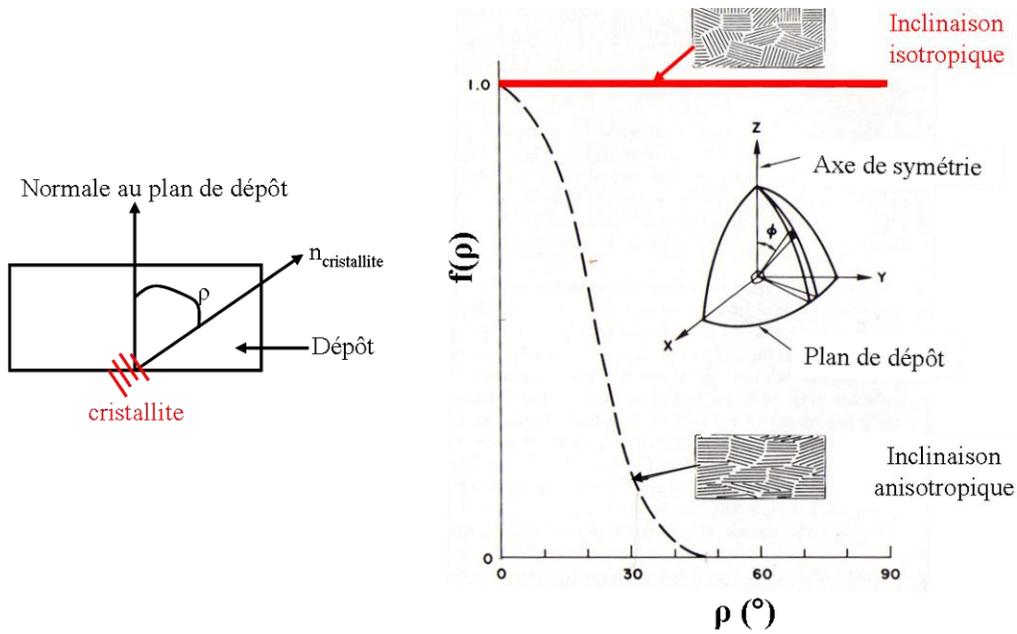


Figure 18: Fonction de distribution d'orientation des cristallites selon l'angle d'inclinaison (ρ) de leur normale par rapport à la perpendiculaire du plan de dépôt, adapté de (Bokros 1969).

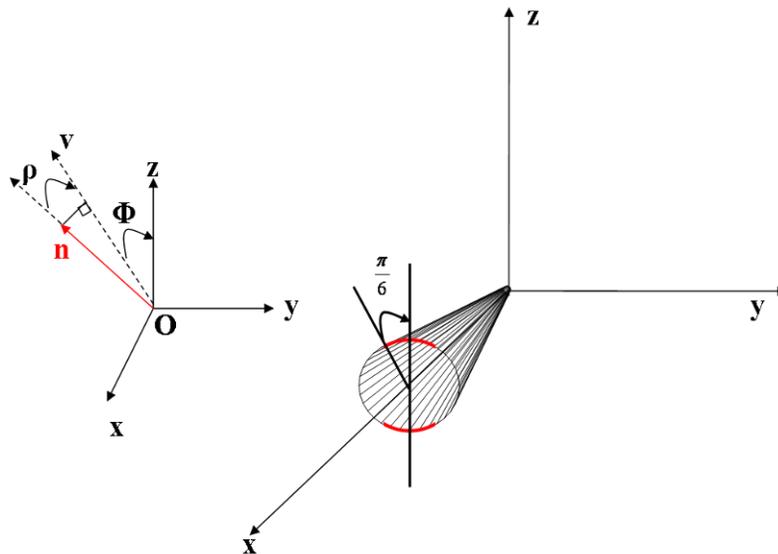


Figure 19: Densité constante des normales de cristallite d'ouverture azimutale, maximale de 30° environ pour une inclinaison ρ donnée.

Considérons le cas d'un dépôt de pyrocarbone avec une orientation préférentielle dépendante de l'inclinaison (ρ) et de l'azimut (ϕ). Pour un dépôt de taille macroscopique, l'orientation préférentielle peut être étudiée par diffraction des rayons X. Pour un dépôt de taille microscopique, la microdiffraction des électrons peut être utilisée. La méthode

de mesure en bercement (« rocking curve ») permet la détermination de $f(\rho)$. Cette méthode fait l'hypothèse implicite qu'il existe une symétrie cylindrique (∞/m). L'orientation azimutale peut être analysée en transmission sur un détecteur bidimensionnel. De cette manière, on peut déterminer $f(\varphi)_\rho$ pour un ρ donné. Lorsque la fonction $f(\varphi)_\rho$ est identique pour tout ρ , la mesure de $f(\varphi)_\rho$ pour un ρ donné, donne $f(\varphi)$.

Dans notre cas, la taille micrométrique des particules du matériau composite graphite-pyrocabone impose naturellement la microdiffraction des électrons comme seule technique d'étude microtexturale du dépôt de pyrocabone. L'analyse de l'orientation préférentielle, azimutale des cristallites de PyC est préférée à l'étude de l'anisotropie d'inclinaison car le temps consacré est plus court. Après la réalisation de clichés de Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (DEAS, « SAED » en anglais) en utilisant un diaphragme, le profil de l'intensité de l'arc (002) en fonction de l'angle azimutal est étudié. De manière empirique, les pics observés sont ajustés avec une gaussienne. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de celle-ci donne l'angle d'orientation (OA). La nomenclature actuelle des différentes textures du PyC est fondée sur la valeur de l'OA (cf. tableau 1).

Texture	Isotropique (°)	Faiblement anisotropique (°)	Moyennement anisotropique (°)	Hautement Anisotropique (°)
FWHM	180 = OA	180 > OA ≥ 80	80 ≥ OA ≥ 50	50 ≥ OA

Tableau 1: Classement des textures du pyrocabone (Reznik et Hüttinger 2002; Piat, Reznik et al. 2003).

Comme la densité du pyrocabone augmente quand l'OA diminue (López-Honorato, Meadows et al. 2009; Meadows, López-Honorato et al. 2009), les dépôts de PyC d'OA faible sont *a priori* plus efficaces pour protéger le graphite de la co-intercalation de solvant. En effet, pour une épaisseur donnée de dépôt, la densité conditionne sa perméabilité. Plus le dépôt sera dense, plus le nombre de pores sera faible, plus la protection contre la co-intercalation de solvant sera efficace.

1.5 Conclusions

La principale source d'irréversibilité dans les batteries à ions lithium est l'exfoliation électrochimique du graphite par co-intercalation de solvant. Pour diminuer

la tendance à l'exfoliation, il est nécessaire d'introduire des défauts. Le procédé courant pour y parvenir est le broyage. Or, celui-ci augmente la surface spécifique de la poudre de graphite, entraînant la formation d'une plus grande surface de couche passive et donc une hausse de la capacité irréversible. La connaissance des mécanismes d'inhibition de la co-intercalation de solvant par la présence de défauts structuraux (à l'échelle volumique ou surfacique) permettrait de mettre en œuvre de nouveaux procédés dépourvus de l'effet nuisible du broyage sur la surface spécifique. Pour cela, il convient de distinguer l'influence de la réactivité de surface de celle de la cristallinité sur la tendance à l'exfoliation lors du premier cycle de charge. En effet, d'une part, la réactivité de surface influence la décomposition de l'électrolyte et donc la nature de la SEI ; d'autre part, la cristallinité influence la cinétique d'intercalation et donc la profondeur de co-intercalation de solvant dans la particule avant l'obtention d'une SEI *ad hoc* : barrière électriquement isolante, imperméable au solvant et perméable aux ions lithium. Comme réactivité et cristallinité sont intimement liées : une grande cristallinité entraînant, en général, une faible réactivité, seules des variations subtiles des paramètres mis en jeu assureront une compréhension univoque du système. Pour ce faire, différents traitements devront être réalisés où un seul paramètre sera modifié. La thermodesorption programmée en température et la chimisorption d'oxygène (ASA) sont les outils adéquats à l'analyse de la chimie et réactivité de surface. Concernant l'étude de la cristallinité, après revue de la bibliographie, l'influence de la phase rhomboédrique sur le penchant à l'exfoliation est la plus intéressante. Plusieurs articles postulent qu'elle entraverait la co-intercalation de solvant (Flandrois, Février et al. 1994; Shi, Barker et al. 1997; Simon, Flandrois et al. 1999; Herstedt, Fransson et al. 2003; Kohs, Santner et al. 2003). Néanmoins, l'origine de cette inhibition n'est pas claire. L'analyse de poudre de graphite, comprenant de la phase rhomboédrique, par diffraction des rayons X et par MET pourrait apporter quelques éléments d'explication.

Pour résoudre le dilemme où grande cristallinité est synonyme de bonne cyclabilité mais aussi d'exfoliation marquée durant le premier cycle, l'utilisation d'électrode composite constituée de particules à cœur graphitique et enveloppe carbonée est préconisée. En effet, une baisse de la capacité irréversible, une meilleure cyclabilité sont, en général, observées. La recherche d'optimisation de ces électrodes est encore vive

aujourd'hui. Il faut souligner que l'étude de l'influence du type de pyrocarbone sur le comportement électrochimique de la cellule à ions lithium manque cruellement. C'est pourquoi, les propriétés du PyC comme l'anisotropie texturale et leur corrélation avec les performances électrochimiques peut apporter de nouvelles connaissances dans le domaine.

En conclusion, ce travail de thèse a pour ambition de mettre en évidence l'effet de quatre paramètres du graphite sur la capacité irréversible et la tendance à l'exfoliation lors du premier cycle d'insertion de lithium :

1. La chimie de surface
2. La réactivité des plans de bord
3. La cristallinité : fautes d'empilement rhomboédrique
4. La présence et la nature du pyrocarbone enveloppant les particules de graphite

Chapitre 2 : Techniques et méthodes d'analyse

2.1. Graphite en tant qu'électrode négative dans les cellules à ions lithium

2.1.1 Justification du choix des graphites SLX50 et SLX50HT comme matériaux d'étude

Deux graphites synthétiques, de grande pureté (à 99,9 %), fournis par TIMCAL, au comportement électrochimique différent ont été choisis pour cette thèse. Il s'agit du **SLX50** et **SLX50HT** (cf. figure 20). Le **SLX50** résulte du broyage de graphite artificiel obtenu par le procédé Acheson (pour plus de détails : cf. « Les carbones »(Millet 1965)). Le **SLX50HT** est obtenu par traitement thermique du **SLX50** à haute température (2500°C). Les caractéristiques de ces deux graphites sont données dans le tableau 2. Le La donné dans ce tableau a une valeur indicative, sa détermination précise n'est pas possible vu le caractère fin du pic (110).

	Distribution en taille de particules (µm)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	ASA (m ² g ⁻¹)	Lc (nm)	La (nm)	Teneur en phase rhomboédrique (%)
SLX50	d ₁₀ ^a = 12 d ₅₀ = 28 d ₉₀ = 53	3,4	0,10	360 ^b	~1000 ^c	17 ^c
SLX50HT	d ₁₀ = 12 d ₅₀ = 27 d ₉₀ = 53	2	0,01	630 ^b	~1000 ^c	0 ^c

^a d_x où x désigne le pourcentage de particules ayant un diamètre inférieur à d

^b cf. (Spahr, Wilhelm et al. 2002)

^c cf. chapitre 4

Tableau 2: Caractéristiques des graphites SLX50 et SLX50HT.

Le **SLX50HT** se distingue du **SLX50** par une exfoliation prononcée lors du premier cycle de charge dans l'électrolyte standard 1M LiPF₆ EC:DMC 1:1, phénomène responsable d'une augmentation dramatique de la capacité irréversible : elle passe de 12 à 51 %. L'exfoliation affecte la morphologie des particules (cf. figure 21) et l'allure de la courbe galvanostatique de charge (cf figure 22: plateau à 0,5 V vs. le potentiel de Li⁺/Li). Il est à souligner que l'observation de particules exfoliées en microscopie électronique à balayage est aléatoire. En effet, seules celles, qui sont inclinées par rapport au plan de l'électrode, ont leurs bords visibles. Les autres (majoritaires), perpendiculaires au

faisceau d'électrons, ont uniquement leurs plans de base visibles. Par conséquent, comme l'exfoliation est reconnue par observation des bords des particules, seule une fraction de celles-ci pourra être étudiée. De plus, au sein même d'une électrode, toutes les particules n'ont pas éprouvé le même degré d'exfoliation, certaines ont même conservé leur structure intacte. Ces hétérogénéités sont nivelées par la mesure galvanostatique (cf. figure 22) qui donne le degré d'exfoliation de l'électrode à travers la longueur du plateau d'exfoliation.

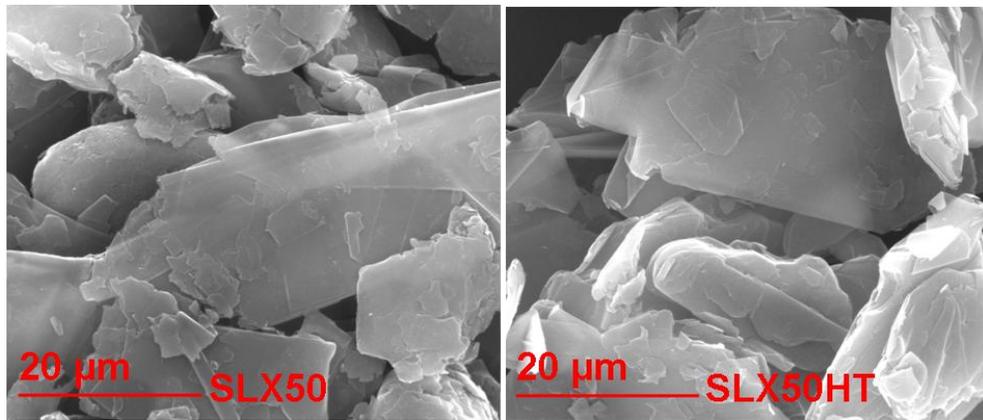


Figure 20: Morphologie des graphites pulvérulents (SLX50 et SLX50HT) visualisée en MEB.

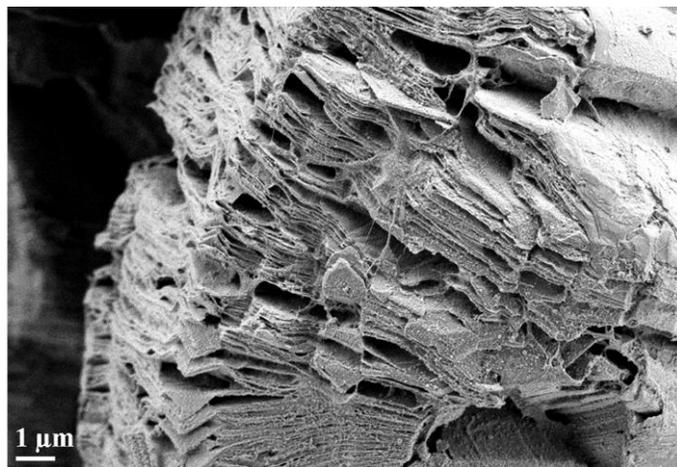


Figure 21: Image MEB d'une particule exfoliée, tirée d'une électrode *post mortem* du graphite SLX50HT après un premier cycle de charge-décharge à 10 mA g^{-1} dans l'électrolyte 1M LiPF_6 , EC:DMC (1:1 en masse).

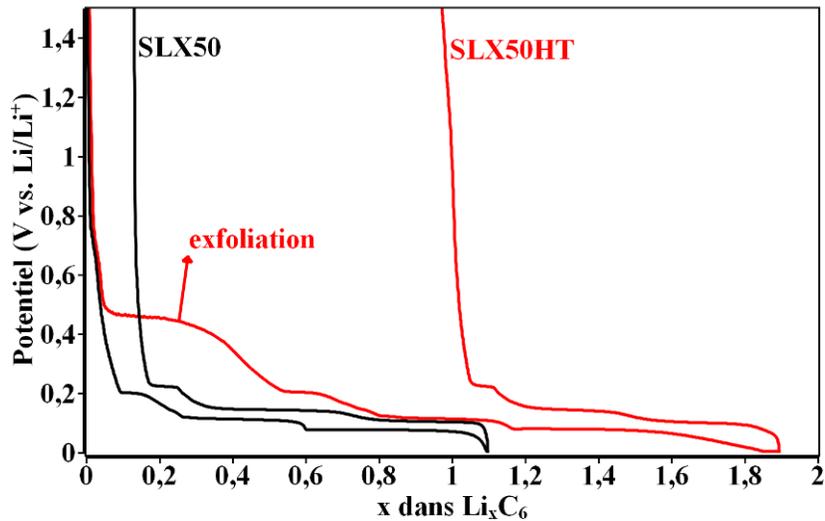


Figure 22: Courbes galvanostatiques du premier cycle de charge–décharge, à 10 mA g⁻¹ dans l'électrolyte 1M LiPF₆, EC:DMC (1:1 en masse), du SLX50 et SLX50HT ; la présence d'un plateau à 0,5 V (vs. le potentiel de Li⁺/Li) indique l'exfoliation du SLX50HT.

Pour connaître la cause de l'exfoliation du **SLX50HT**, il est nécessaire d'identifier les propriétés du graphite qui déterminent la tendance à la co-intercalation de solvant. Listons les paramètres qui ont varié après le traitement thermique du **SLX50** :

- 1) La surface spécifique a diminué de 41 %.
- 2) La phase rhomboédrique a disparu et le domaine de cohérence selon l'axe **c** a augmenté.
- 3) La réactivité des plans de bord vis-à-vis de l'oxygène a diminué : l'ASA a diminué de 90 %.
- 4) Les complexes oxygénés de surface ont disparu : cf. chapitre 3.

La diminution de la surface spécifique s'apparente à une diminution de la microporosité (cf. figure 23).

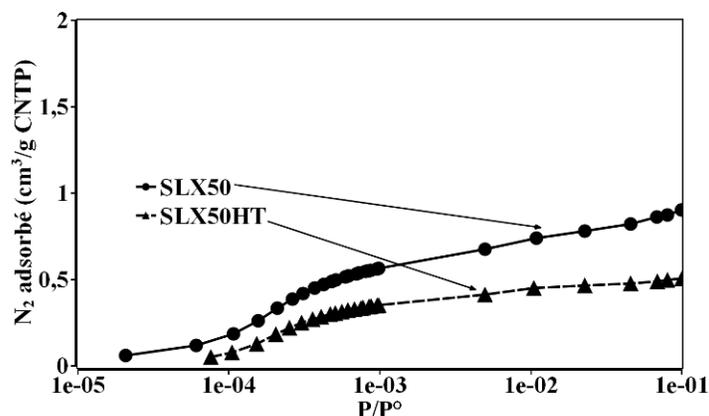


Figure 23: Diminution du volume microporeux après traitement thermique à 2500°C du SLX50.

La phase rhomboédrique est métastable. Le traitement thermique du **SLX50** l'a transformée en phase hexagonale. Par ailleurs, il a probablement réarrangé les plans de bord, cause d'une baisse de l'ASA. En effet, la distribution de taille des particules est rigoureusement identique entre le **SLX50** et **SLX50HT**. En outre, les particules monocristallines sont trop grosses (domaines de cohérence selon **a** ou **c** supérieurs à 300 nm) pour imaginer une coalescence des grains. Comme l'orientation cristallographique des plans de bord ne devrait pas être affectée par le traitement thermique, on s'attend à une teneur en atomes zigzag et bras de chaise similaire. Par conséquent, la baisse de l'ASA est due à une baisse de la réactivité des atomes de bord. Il en résulte une diminution de la concentration en fonctions oxygénées. Pour comprendre l'origine de l'exfoliation du graphite **SLX50HT**, une étude systématique a été entreprise où les propriétés des graphites **SLX50** et **SLX50HT** ont été modifiées afin de déterminer le rôle joué par la chimie et la réactivité de surface, l'ordre cristallin et la texture.

2.1.2 Etude systématique

La figure 24 représente schématiquement le type de synthèse effectuée pour mener à bien l'étude systématique de l'influence des propriétés du graphite sur le premier cycle de charge des cellules électrochimiques à ions lithium.

Pour mettre en lumière l'influence de la chimie de surface du graphite sur la capacité irréversible et la tendance à l'exfoliation, différents types de complexes oxygénés de surface ont été incorporés par traitements thermique et chimique. Comme mentionné dans le chapitre 1, la chimie de surface du carbone est versatile. Il est difficile

d'introduire de manière précise un type de groupe oxygéné de surface. Puisque les complexes de surface qui se décomposent par traitement thermique sous vide à des températures inférieures à 500°C sont essentiellement les acides carboxyliques, les lactones, les anhydrides (cf. chapitre 1) et ceux qui sont stables thermiquement au-dessus de 500°C sont principalement les éthers, phénols et carbonyles, nous avons choisi arbitrairement de diviser l'ensemble des groupes fonctionnels, oxygénés en deux groupes : les complexes à basse stabilité thermique (se décomposant thermiquement au-dessous de 500°C) et ceux à haute stabilité thermique (se décomposant thermiquement au-dessus de 500°C). Par ailleurs, par traitement thermique sous hydrogène, il est possible d'introduire des fonctions hydrogénées (liaisons C-H d'un carbone sp^2 ou sp^3).

Pour étudier l'influence des fautes d'empilement rhomboédrique, le graphite **SLX50** a été traité thermiquement sous atmosphère inerte à différentes températures. Les échantillons synthétisés (expliqués dans le chapitre 3) voient leur teneur en phase rhomboédrique diminuer lorsque la température du traitement thermique augmente, le cas extrême étant le graphite **SLX50HT** (dépourvu de phase rhomboédrique) qui correspond au traitement thermique de plus haute température. Toutefois, par traitement thermique, il est observé une variation de la teneur en sites actifs (ASA). Par conséquent, l'évolution simultanée de la réactivité des plans de bord et de l'ordre cristallin du graphite par traitement thermique sous atmosphère inerte impose un découplage de ces paramètres. Ce problème est traité dans les chapitres 3 et 4.

La différence de réactivité des atomes zigzag et bras de chaise à l'égard de l'oxygène est connue (Sendt et Haynes 2005 ; Thomas et Hugues 1965 ; Bonnetain et Hoynant 1965). Les atomes zigzag moins stables thermodynamiquement que les bras de chaise (Sendt et Haynes 2005) seraient plus réactifs que les bras de chaise. D'où, il est logique de conjecturer que la décomposition de l'électrolyte formant la couche SEI des plans de bord des particules de graphite n'est pas identique sur les surfaces zigzag et bras de chaise. C'est pourquoi, grâce au contrôle de la teneur en atomes zigzag par gazéification partielle sous oxygène et vapeur d'eau (cf. chapitre 3), nous avons décidé d'étudier la différence de réactivité des atomes zigzag et bras de chaise vis-à-vis de l'électrolyte.

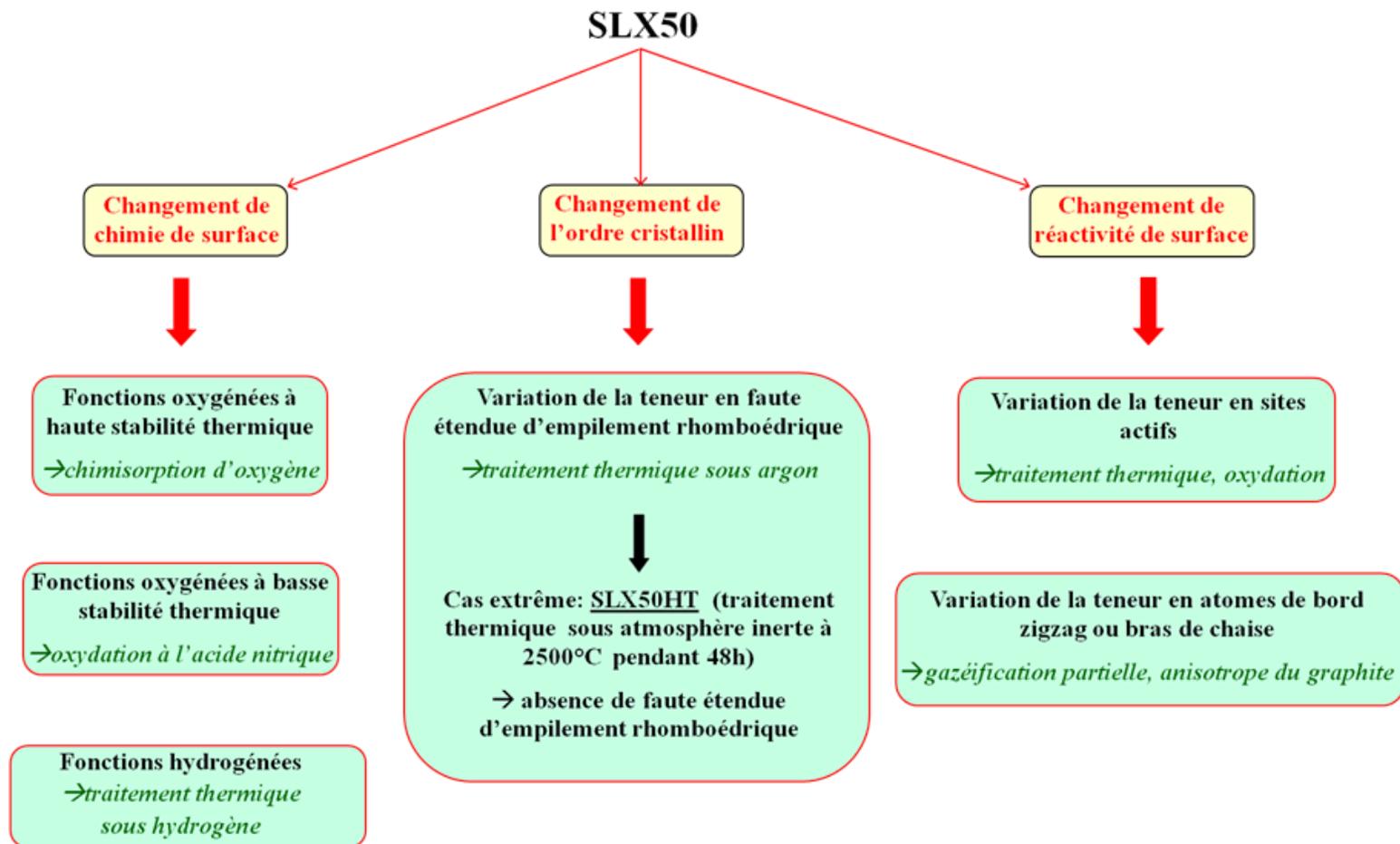


Figure 24: Type de traitements réalisés pour modifier les propriétés du graphite SLX50.

2.1.3 Comparaison des performances de différents graphites

En plus du **SLX50** et **SLX50HT**, quatre autres graphites synthétiques ont été étudiés. Le but ici est d'évaluer la validité des lois empiriques établies par l'étude systématique. Les graphites sont : **KS10**, **KS10HT** (traitement thermique à 2500°C du **KS10**), **LIR** et **LIRHT** (traitement thermique à 2500°C du **LIR**). Leurs caractéristiques sont données dans le tableau 3. Les particules de **KS10** ont la forme de paillette comme le **SLX50** (cf. figure 25). Les particules de **LIR** ont une forme ovoïde (cf. figure 26).

	Distribution en taille de particules (μm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	ASA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Lc (nm)
KS10	$d_{10} = 2$ $d_{50} = 6$ $d_{90} = 12$	16	0,58	98
KS10HT	$d_{10} = 3$ $d_{50} = 6$ $d_{90} = 12$	12	0,01	142
LIR	$d_{10} = 6$ $d_{50} = 13$ $d_{90} = 28$	3	0,22	146
LIRHT	$d_{10} = 6$ $d_{50} = 14$ $d_{90} = 30$	2	0,11	152

Tableau 3: Caractéristiques de poudres de graphite.

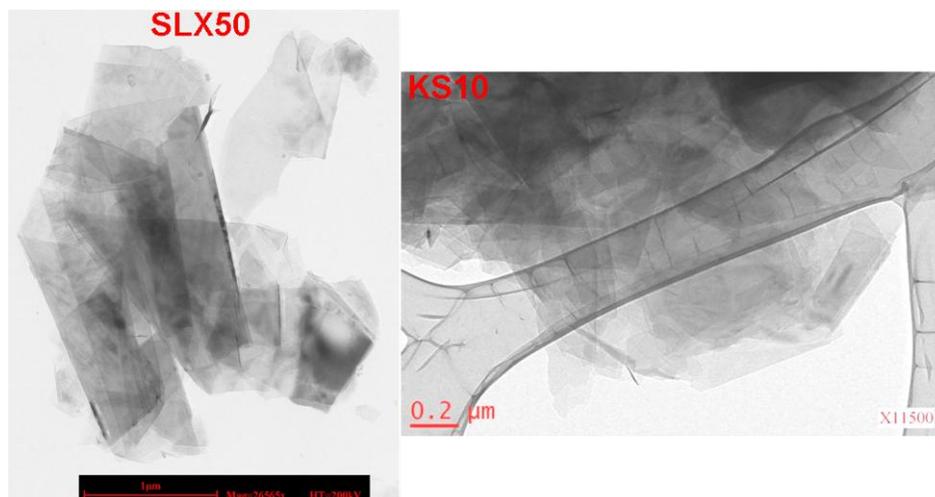


Figure 25: Morphologie similaire des particules de SLX50 et KS10 visualisée en MET.

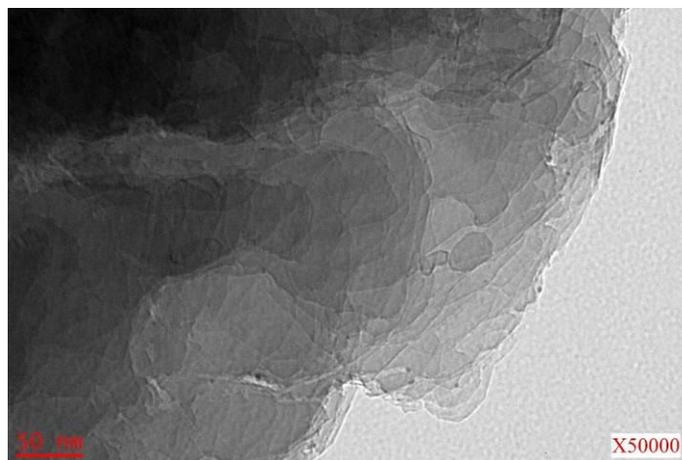


Figure 26: Morphologie des particules de LIR visualisée en MET.

2.1.4 Choix du graphite pour l'électrode composite

Le graphite **SLX50HT** a été choisi pour la fabrication d'électrode composite à cœur graphitique et enveloppe carbonée. En effet, sa grande cristallinité, dans le cas où il serait possible de supprimer l'exfoliation par dépôt pyrolytique de carbone, est gage de grande réversibilité.

2.1.5 Dépôt en phase vapeur de pyrocarbone par craquage de propylène sur poudre de graphite

Mode opératoire

Le craquage en phase vapeur (« Chemical Vapour Deposition » : CVD) d'un hydrocarbure à la surface d'un substrat produit un dépôt de pyrocarbone. Le substrat dans notre cas est une poudre de graphite. La poudre de graphite **SLX50HT** (3g) est déposée sur le filtre fritté du tube en silice fondue (cf. figure 27). D'abord, l'échantillon est chauffé sous flux d'argon à un débit Q jusqu'à la température T. Puis, le propylène est introduit avec l'argon avec une concentration de 2,5 %. Après un temps t écoulé, le flux de propylène est coupé. L'échantillon est ensuite chauffé ou refroidi (selon la température T) jusqu'à 950°C sous argon seul pendant une heure. Enfin, il est refroidi jusqu'à la température ambiante, sous flux d'argon, puis mis au contact de l'air.

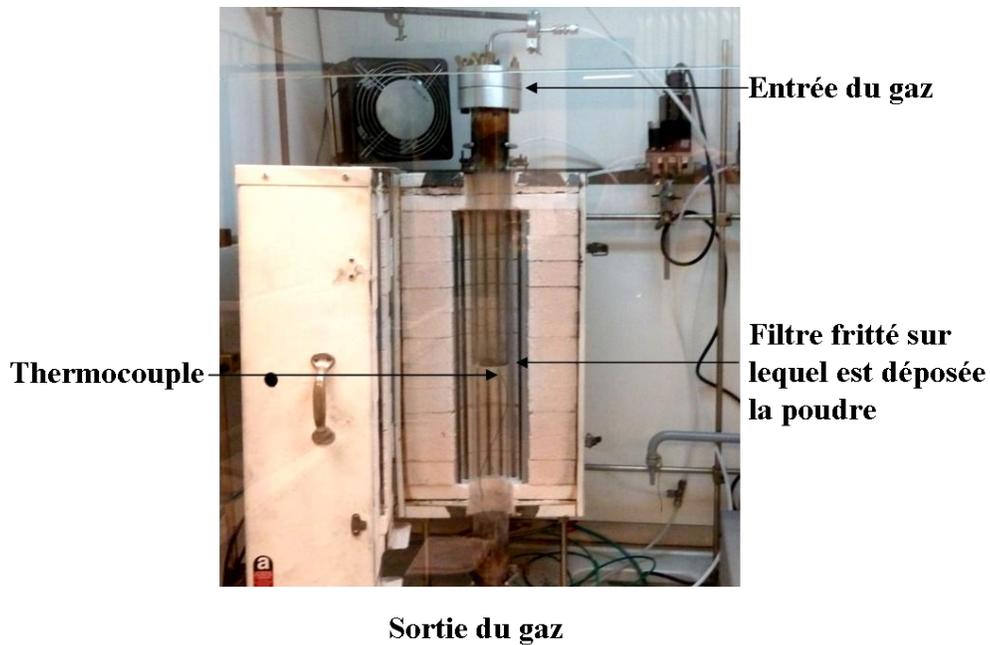


Figure 27: Dispositif associé au réacteur de CVD.

Contrôle de l'anisotropie du dépôt de pyrocarbone

Lorsque la température de craquage de l'hydrocarbure baisse, une augmentation de l'anisotropie texturale du pyrocarbone est observée (Meadows, López-Honorato et al. 2009). Ce phénomène a également lieu lorsque le temps de passage du gaz précurseur augmente. En effet, l'angle de contact d'îlots de pyrocarbone, nucléés sous forme d'aiguille, le long de marches à la surface d'un HOPG, diminue lorsque le temps de passage du gaz précurseur augmente (Bouchard, Lavenac et al. 2001). Cette diminution d'angle de contact se traduit par une texture plus laminaire. La figure 28 montre le faciès aciculaire du pyrocarbone déposé sur un HOPG.

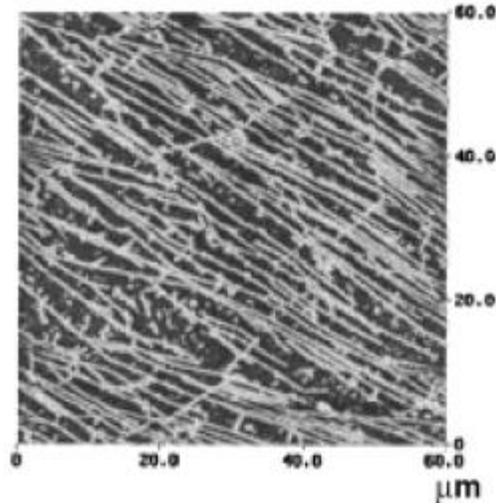


Figure 28: Faciès aciculaire du pyrocarbone déposé à la surface d'un HOPG (STM) (Bouchard, Lavenac et al. 2001).

Le temps de passage τ dans la zone chaude de craquage est donné par l'équation suivante :

$$\tau = \frac{V_H}{Q^0 \times \left(\frac{T}{T^0}\right) \times \left(\frac{P^0}{P}\right)} \quad (3)$$

où V_H est le volume de la zone chaude (m^3), Q^0 est le débit ($m^3 s^{-1}$) dans les conditions normales de pression et de température ($P^0 = 101325 Pa$ et $T^0 = 273 K$), T (K) est la température et P (Pa) la pression. Dans le laboratoire, le dépôt de pyrocarbone est réalisé dans un lit fixe, constitué d'un tube vertical en silice fondue. La température du filtre fritté, situé au milieu du tube, où est déposée la poudre de graphite, est contrôlée par un thermocouple. Le gaz porteur du précurseur est chauffé progressivement au fur et à mesure de son parcours dans le tube. Par conséquent, le temps de passage ne peut être contrôlé quantitativement selon l'équation (3). Néanmoins, d'après celle-ci, la diminution du débit implique nécessairement la hausse de τ . Donc, la variation du débit du gaz porteur permet qualitativement de modifier le temps de passage.

Quantification massique du carbone déposé à la surface du graphite par analyse thermogravimétrique

Selon les conditions de dépôt de pyrocarbone, la formation d'une certaine quantité de suies est observée (cf. chapitre 5). La quantification de carbone formé après CVD, par

analyse thermogravimétrique, comprend le pyrocarbone et les suies. Cette méthode est expliquée ci-après.

Le pyrocarbone ou les suies ont une structure turbostratique. Ce caractère semi-cristallin leur confère une plus grande réactivité chimique que le graphite. Par conséquent, ils devraient être gazéifiés plus rapidement que le graphite. Pour le vérifier, une analyse thermogravimétrique de la combustion du graphite **SLX50HT** sans dépôt et avec dépôt a été réalisée. Les échantillons sont d'abord chauffés sous flux d'azote jusqu'à 600°C. Puis, l'azote est remplacé par l'oxygène. L'isotherme à 600°C sous oxygène est maintenue pendant six heures. La vitesse de gazéification est calculée suivant la relation :

$$v(t) = \left| \frac{1}{m(t)} \frac{dm}{dt} \right| \quad (4)$$

où $v(t)$ est la vitesse de gazéification à l'instant t et $m(t)$ la masse restante d'échantillon à l'instant t . Les vitesses de gazéification des échantillons : **SLX50HT** et **CVD SLX50HT** (obtenu par craquage de propylène à 950°C pendant 4 h) sont représentées à la figure 29.

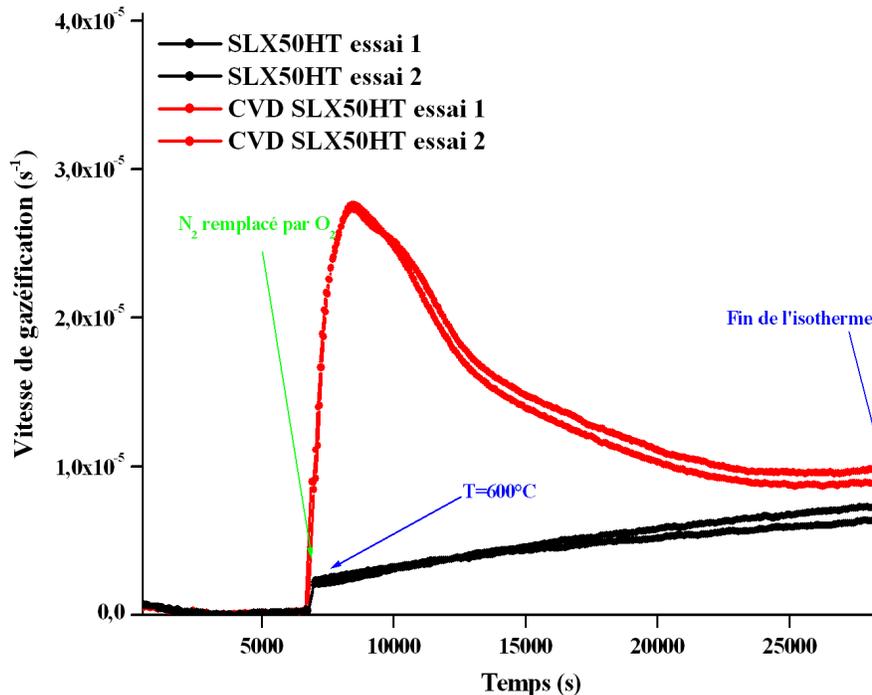


Figure 29: Combustion des graphites SLX50HT et CVD SLX50HT à 600°C pendant 6 h; pour chaque échantillon les essais sont répétés deux fois.

D'après la figure 29, à partir de 7000 s environ, quand le flux d'azote est remplacé par l'oxygène, les matériaux carbonés commencent à être gazéifiés. Le graphite revêtu de

pyrocarbone, accompagné de suies brûle plus vite que le graphite nu. Il est possible de quantifier la teneur en carbone formé par dépôt CVD par intégration du pic de vitesse élevée en prenant comme ligne de base la vitesse de gazéification du graphite **SLX50HT** (cf. figure 29). Néanmoins, la ligne de base ainsi définie manque de précision car les vitesses des deux essais d'oxydation du graphite **SLX50HT** divergent à partir de 20000 s et celles du graphite **CVD SLX50HT** ne rejoignent pas aux temps longs la vitesse de gazéification du **SLX50HT** (cf. figure 29). De plus, l'analyse thermogravimétrique à 600°C d'échantillons comportant peu de carbone montre également un manque de reproductibilité de la partie de pente faible qui suit le pic (cf. figure 30). Pour déterminer la quantité de carbone par intégration du pic caractéristique, la ligne de base choisie est une droite qui relie le début de la gazéification du carbone et le point où commence la partie de la courbe de faible pente (cf. figure 30). Les résultats ainsi obtenus sont reproductibles.

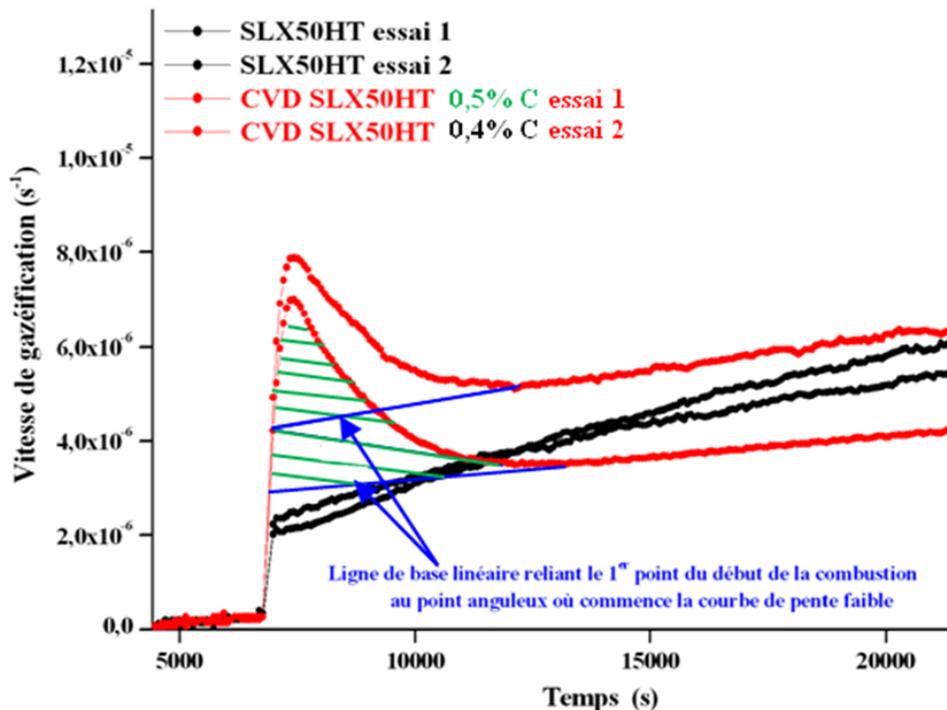


Figure 30: Intégration du pic de gazéification du carbone à 600°C en imposant une ligne de base linéaire; pour l'essai 1 la quantité de carbone est de 0,5 %, pour le 2 elle est de 0,4 %.

2.2 Comportement électrochimique du graphite

2.2.1 Préparation des électrodes

L'obtention d'un film de poudre de graphite sur le collecteur de courant en cuivre passe, en premier lieu, par la préparation d'une suspension de particules de graphite dans le solvant NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone), contenant du PVDF. Les proportions appliquées sont : 90 % de graphite et 10 % de PVDF. Ensuite, cette suspension est étalée sur une feuille de cuivre grâce à une lame dont le tranchant est maintenu à distance constante de la feuille. Cette distance est de 350 μm . Après séchage du film dans un four sous vide à la température de 80°C, des disques de 1,2 cm^2 sont poinçonnés sur le film. Ainsi, sont réalisées des électrodes de 100 μm d'épaisseur, contenant une dizaine de mg de graphite. La densité des électrodes est un paramètre important qui influe sur les propriétés électrochimiques. Les électrodes denses, obtenues par pression, souffrent d'une mauvaise diffusion des espèces de l'électrolyte. De plus, il existe une dépendance entre la dispersion des valeurs de capacité irréversible du premier cycle de charge, la masse active et l'épaisseur de l'électrode (Ng, Vix-Guterl et al. 2009). Nous avons choisi d'utiliser des électrodes non pressées ayant une épaisseur de 100 μm et une masse active de 10 mg, valeurs qui assurent la meilleure reproductibilité des résultats.

2.2.2 Cycle galvanostatique

Comme l'eau affecte fortement les réactions de décomposition de l'électrolyte (Aurbach, Levi et al. 1997; Aurbach 2002), il est nécessaire de dégazer les électrodes à 120°C sous vide dans un sas de boîte à gants. Les électrodes peuvent être, ensuite, manipulées dans la boîte à gants où circule un flux d'argon dont la teneur en eau et oxygène avoisine la ppm. L'électrode de travail (graphite) est pressée légèrement sur un séparateur fibreux contre la contre-électrode de lithium, toutes les deux immergées dans 500 μl d'électrolyte standard 1M LiPF_6 EC:DMC 1:1 (Ferro). La pression exercée est contrôlée par une clé dynamométrique. Sauf mention contraire, les cycles galvanostatiques sont réalisés à un courant spécifique de 10 mA g^{-1} . Cette faible valeur garantit une formation lente de la SEI minimisant d'éventuel effet cinétique affectant les réactions de réduction. Lorsque la tension de 5 mV est atteinte, la charge est poursuivie en mode potentiostatique jusqu'à ce que le courant diminue de moitié. Ceci permet de

surmonter le problème de faible cinétique d'intercalation lorsque la stœchiométrie est proche du composé saturé. Ainsi, une charge complète du graphite est réalisée. Pour la décharge, lorsque la tension de 1,5 V est atteinte, le courant anodique est stoppé. Dans la mesure du possible, pour chaque échantillon, chaque test galvanostatique est réalisé avec quatre cellules électrochimiques différentes.

2.3 Caractérisations physico-chimiques

2.3.1 Analyse de la texture par adsorption de gaz

Physisorption de gaz

L'adsorption physique de gaz implique l'existence de forces dispersives (de nature attractive) et de répulsion à courte distance. Si la molécule adsorbée possède un dipôle permanent et si le solide est ionique, les forces électrostatiques contribuent au phénomène d'adsorption. Contrairement à la chimisorption, la physisorption s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption (de l'ordre de la dizaine de kJ par mole). De plus, la physisorption se distingue de la chimisorption par sa capacité à recouvrir la surface d'un adsorbant par une multicouche moléculaire. La quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant dépend de la température, la pression, le gaz et le solide. Si le gaz est à une température inférieure à la température critique, pour un gaz et solide donnés, la quantité adsorbée est fonction uniquement de la pression relative. La méthode Brunauer–Emmett–Teller (BET) (Brunauer, Emmett et al. 1938) permet, sur la base d'hypothèses discutables, de calculer la surface spécifique d'un matériau non poreux. Parmi les hypothèses formulées, une suppose que la surface de l'adsorbant est uniforme, ce qui à première vue semble incorrect pour la plupart des solides étudiés. Néanmoins, la surface BET utilisée comme surface spécifique est un indicateur utile pour étudier l'évolution de taille de particules. En présence de micropores (largeur < 2 nm), la surface BET ne peut plus être considérée comme un indicateur de la surface externe du matériau.

Mesure expérimentale

L'évaluation de la texture des poudres de graphite est réalisée par adsorption d'azote à -196°C . Les mesures d'adsorption d'azote ont été réalisées sur l'appareil

Micromeritics ASAP2020. L'échantillon est préalablement déposé dans un tube en verre, puis soumis à un dégazage sous vide à 300°C pendant une nuit complète afin d'éliminer les espèces adsorbées (H₂O, hydrocarbures...). Le tube est ensuite fixé à une rampe d'analyse puis immergé dans un bain d'azote liquide à -196°C. L'azote est introduit par étape dans le tube à différentes pressions relatives P/P₀ : de 10⁻⁶ à 1. Entre chaque étape, un délai d'attente est imposé avant d'introduire l'azote. Ainsi, pour une pression relative donnée, il est espéré que l'équilibre est systématiquement atteint. Les isothermes d'adsorption-désorption, ainsi mesurées, représentent le volume adsorbé-désorbé en fonction de la pression relative. Leur allure renseigne sur le type de porosité. La figure 31 représente l'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote du graphite **SLX50**. L'adsorption d'azote commence à 1x10⁻⁴ de P/P₀. A cette basse pression, seuls les micropores peuvent adsorber l'azote. Une légère hystérésis est observée entre 6x10⁻¹ et 1 de P/P₀. L'allure de celle-ci est caractéristique d'une condensation capillaire dans les mésopores présents dans les agrégats de particules (Rouquerol, Luciani et al. 2003). Les graphites ont un très faible volume microporeux.

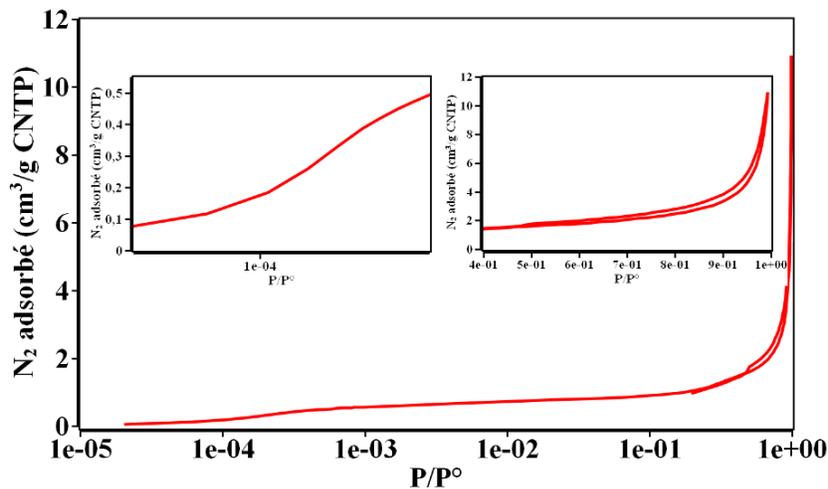


Figure 31: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à la surface du graphite SLX50, les encarts représentent des portions agrandies de la courbe.

2.3.2 Analyse de la chimie de surface par désorption programmée en température

Dispositif expérimental de TPD-MS

Les gaz issus de la décomposition thermique des fonctions de surface du graphite peuvent être analysés par spectrométrie de masse. Cette méthode d'analyse de surface possède une grande sensibilité. En effet, elle permet de détecter des quantités de gaz de l'ordre de la $\mu\text{mole/g}$ de graphite. Comme le graphite possède peu de sites actifs, la quantité de fonctions de surface est faible. Une teneur fréquente en oxygène, déterminée par TPD-MS, de poudre de graphite de taille micrométrique est la centaine de ppm. Par conséquent, les analyses infrarouge et XPS ne peuvent pas être utilisées ici.

Le spectromètre de masse est un appareil permettant de trier des ions moléculaires en fonction de leur rapport masse/charge par application de champ électrique et/ou magnétique. Ces ions résultent d'une ionisation des molécules gazeuses par choc électronique à proximité du filament avant leur injection dans le système discriminateur. Au laboratoire, les spectromètres de masse sont de type quadripolaire (Inficon Transpector 2). Le dispositif expérimental de désorption thermo-programmée (TPD) est présenté à la figure 32. L'échantillon est placé dans un tube en silice fondue, chauffé par un four dont la température, mesurée par un thermocouple, est contrôlée par un programmeur. La température maximale de chauffe est 950°C . En effet, à partir de 1000°C , la silice fondue commence à cristalliser et à fragiliser (Dufour 1903). Un système de pompage comprenant une pompe à palette et une turbomoléculaire permet de réaliser un vide de l'ordre de 10^{-4} Pa. La pression est mesurée par une jauge à ionisation (Bayard-Alpert). L'échantillon est chauffé sous vide poussé de 25 à 950°C , avec une vitesse constante de montée en température. Les groupes fonctionnels de surface du graphite sont décomposés thermiquement sous forme de gaz. L'analyse des gaz désorbés est réalisée par le spectromètre de masse quadripolaire. Un ordinateur couplé au programmeur de température, au spectromètre de masse et à la jauge Bayard-Alpert assure l'acquisition des données. Ces dernières sont exploitées à l'aide d'un programme informatique mis au point par J. Dentzer.

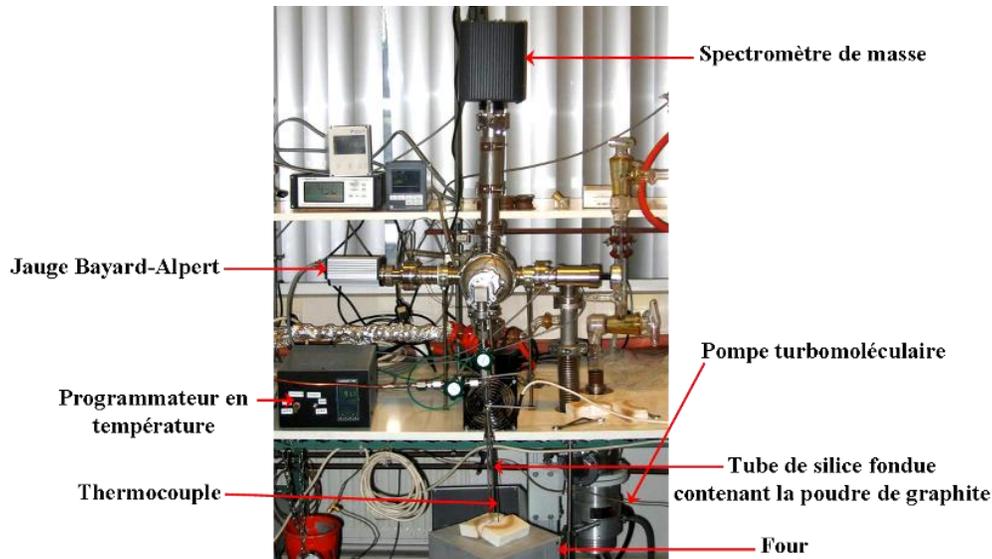


Figure 32: Dispositif associé à l'analyse de TPD-MS.

Durant la désorption thermo-programmée, les gaz formés sont pompés continûment. Le mélange gazeux passe par la chambre d'ionisation du spectromètre de masse. Un spectre du mélange gazeux est enregistré toutes les trente secondes. Grâce à l'étalonnage préalable au moyen de gaz pur, par exploitation des intensités des pics m/z , connaissant la température T de la rampe d'analyse ainsi que la vitesse de pompage du gaz A , supposée constante au cours du temps, la pression partielle du gaz A est calculée selon l'équation (5) par application de la loi des gaz parfaits :

$$P_A(t) = \frac{n_A(t)RT}{Q_A} \quad (5)$$

- $P_A(t)$: pression partielle (Pa) du gaz A à l'instant t
- $n_A(t)$: flux molaire (mol s^{-1}) du gaz A
- $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (constante des gaz parfaits)
- T : température ambiante (K)
- Q_A : vitesse de pompage ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$) du gaz A

La quantité totale de gaz A présente entre l'instant t et $t + dt$ est donnée par l'équation (6) :

$$N_A = \frac{Q_A}{RT} \int_t^{t+dt} P_A(x) dx \quad (6)$$

Les gaz pouvant être quantitativement analysés sont ceux qui ont été étalonnés : CO_2 , CO , H_2O , H_2 , O_2 , N_2 et NO .

Protocole d'analyse par TPD-MS

Les poudres de graphite sont déposées dans un tube en silice fondue. La masse d'échantillon est adaptée à sa chimie de surface. Lorsque la chimie de surface est riche en groupes fonctionnels, la masse introduite doit être faible pour ne pas saturer le spectromètre de masse. Lorsque la concentration en fonctions de surface est faible, la masse introduite peut atteindre deux grammes afin d'obtenir une sensibilité suffisante. C'est le cas de la plupart des poudres de graphite étudiées. La rampe de température généralement programmée est 10 K min^{-1} .

2.3.3 Mesure de la réactivité surfacique par chimisorption d'oxygène

La mesure de réactivité des graphites est effectuée par chimisorption d'oxygène à 300°C pendant 10 heures sous la pression de 66,5 Pa (Laine, Vastola et al. 1963). Elle est réalisée après dégazage de l'échantillon à 950°C pendant une heure. Après formation des complexes de surface par chimisorption d'oxygène, une TPD est réalisée dans le but de les quantifier. Les produits de décomposition thermique sont le monoxyde et le dioxyde de carbone. En considérant que la chimisorption d'oxygène nécessite la dissociation de la molécule et que le CO et CO_2 sont des produits primaires de désorption thermique, une molécule de CO est comptée pour un site actif et une molécule de CO_2 pour deux. En considérant que les sites actifs appartiennent à la famille de plans de bord {100} (plans zigzag), l'aire d'un site actif peut être calculée. Elle est égale à $0,083 \text{ nm}^2$ (cf. figure 33). Cette hypothèse est discutable. En effet, la chimisorption peut aussi avoir lieu sur les carbones de bord de configuration bras de chaise : {110}. Dans ce cas, l'aire d'un site actif est : $0,071 \text{ nm}^2$ (cf. figure 34). Quel que soit le bien-fondé de l'hypothèse de la nature cristallographique des sites de bord, l'ASA doit être vue comme une proportion de sites. L'équation (7) explicite le calcul de l'ASA ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) :

$$ASA = \frac{N_A(n_{\text{CO}} + 2n_{\text{CO}_2})a}{m} \quad (7)$$

- n_{CO} et n_{CO_2} : nombre de moles de CO et CO_2 désorbés
- a : aire occupée par un site actif de type zigzag (m^2)
- N_A : nombre d'Avogadro: $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- m : masse de l'échantillon (g)

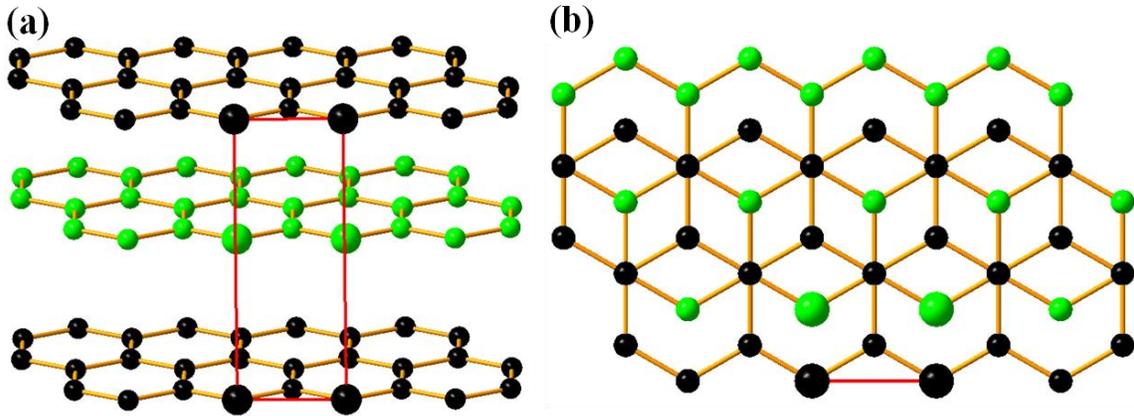


Figure 33: Mise en évidence des sites actifs (grosses boules) d'une face zigzag (rectangle rouge) : (a) en perspective (b) vue selon l'axe c. Une face zigzag a pour surface $0,165 \text{ nm}^2$. Elle possède deux sites actifs. Par conséquent, l'aire d'un site actif zigzag est : $0,083 \text{ nm}^2$.

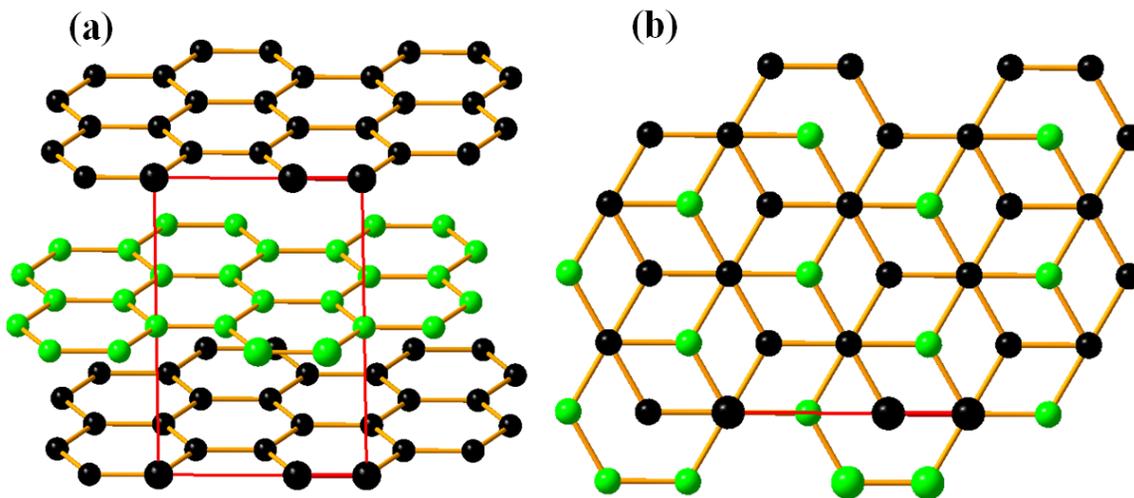


Figure 34: Mise en évidence des sites actifs (grosses boules) d'une face bras de chaise (rectangle rouge) : (a) en perspective (b) vue selon l'axe c. Une face bras de chaise a pour surface $0,286 \text{ nm}^2$. Elle possède quatre sites actifs. Par conséquent, l'aire d'un site actif bras de chaise est : $0,071 \text{ nm}^2$.

Pour déduire une différence de réactivité entre deux poudres de graphite par application de l'ASA, il faut s'assurer que la teneur en atomes de bord soit identique. Autrement dit, ces deux poudres doivent avoir rigoureusement la même surface spécifique de plans de bord. Dans le cas contraire, il faut normaliser l'ASA avec celle-ci. Cependant, cette surface spécifique de plans de bord n'est pas mesurable. Faute de mieux, on choisit de normaliser l'ASA avec la S_{BET} lorsqu'on désire comparer l'ASA de

poudres de graphite n'ayant pas la même distribution en taille de particules. Cette normalisation nous donne la densité de sites actifs : $d_{ASA} = \frac{ASA}{S_{BET}}$ (8)

2.3.4 Analyse de l'ordre cristallin par diffraction des rayons X

Méthode d'analyse

Modèle microstructural

L'étude quantitative de défauts structuraux du graphite est difficile. En effet, à ma connaissance, il n'existe pas d'analyse Rietveld probante du graphite. L'effet conjugué de nombreux défauts est à l'origine de cette incapacité à déterminer un modèle microstructural raisonnable du point de vue de l'affinement Rietveld et pourvu d'un sens physique. Parmi ces défauts, on peut citer les fautes d'empilement, les dislocations, la forme lamellaire des particules (épaisseur selon l'axe *c* d'une centaine de nm) introduisant un effet de taille anisotrope marqué...

Phase rhomboédrique

Le logiciel RHOMBO utilisé par Wilhelm (Wilhelm 1999) durant sa thèse permet de déterminer la proportion et la dispersion de fautes rhomboédriques. Ce logiciel est le plus apte à décrire les graphites étudiés qui comportent une certaine proportion de fautes rhomboédriques adjacentes, cohérentes (empilement de plans de graphène suivant une succession ininterrompue de glissements Δ^* ou Δ : cf. annexe 2) après l'étape de broyage. Malheureusement, ce logiciel n'est pas en libre accès. L'information microstructurale, que constituent (en partie) ces fautes d'empilement, est accessible via une modélisation correcte des profils des réflexions. Pour mener à bien cela, plusieurs logiciels dédiés au traitement des données de diffraction sur poudre sont disponibles. Citons entre autres : GSAS (Larson et Dreele 1994), MAUD (Lutterotti 2010), FULLPROF (Rodríguez-Carvajal 1993). Ces logiciels utilisent la méthode Le Bail (Le Bail, Duroy et al. 1988) pour procéder à l'affinement du profil au moyen de fonctions analytiques classiques, moyennant la connaissance précise des paramètres de maille. L'ajout d'informations structurales (position des atomes) en plus des contraintes de maille permet de réaliser des affinements Rietveld (Rietveld 1969). Cette méthode permet de

proposer une composition en graphite 2H (hexagonal) et graphite 3R (rhomboédrique). Notons que dans ce cadre, la phase rhomboédrique est considérée classiquement comme une phase chimique et non comme une faute d'empilement étendue. Nous avons retenu FULLPROF. Contrairement au programme RHOMBO, la dispersion des fautes d'empilement n'est pas déterminée.

Acquisition des données

Le diffractomètre utilisé pour l'enregistrement des données est le Stoe STADI P. Cette machine permet l'acquisition des données en mode transmission (géométrie Debye-Scherrer). Elle est équipée d'une anticathode au cuivre, d'un détecteur à localisation spatiale linéaire (PSD) ouvert sur $4^\circ 2\theta$ et d'un monochromateur avant germanium (111) ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$). Les acquisitions ont été réalisées sous 40 kV, 30 mA sur la gamme angulaire 20 à $90^\circ 2\theta$. Le pas de déplacement du détecteur linéaire est de $0,5^\circ 2\theta$ avec un temps de comptage de 40 s par pas. Un point est collecté tous les $0,01^\circ 2\theta$. La poudre de graphite (préalablement tamisée à $160 \mu\text{m}$) est introduite dans un capillaire en verre borosilicaté de diamètre externe : 0,3 mm. Le capillaire est en rotation au cours de l'enregistrement du diffractogramme afin de limiter les effets de texture.

2.3.5 Analyse par microscopie électronique en transmission

Préparation des grilles d'observation

Le graphite pulvérulent est mis en suspension dans une solution de chloroforme. La suspension est agitée aux ultrasons de façon à séparer les particules agglomérées et rendre la solution homogène. On prélève une goutte de suspension que l'on dépose sur le film d'une grille support. La préparation est prête après évaporation complète.

Microscope électronique en transmission

Le microscope utilisé au laboratoire de Mulhouse est le Philips CM200 en travaillant avec une tension de 200 kV. Différentes techniques d'analyse ont été appliquées durant cette thèse : le champ clair, le champ sombre, le contraste interférentiel (haute résolution), la diffraction (cf. annexe 6 pour le détail de ces techniques).

RESULTATS

*Chapitre 3: Influence des propriétés de surface du
graphite sur le premier cycle d'intercalation du lithium*

3.1 Influence de la chimie de surface sur le premier cycle de charge

3.1.1 Etude systématique du graphite SLX50

Contexte

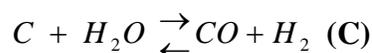
Notre groupe a montré que la baisse de l'ASA du graphite **SLX50** obtenue par traitement thermique sous atmosphère inerte conduisait à l'exfoliation (Novák, Ufheil et al. 2007; Ng, Vix-Guterl et al. 2009). Deux domaines de réactivité évaluée par l'ASA ont été corrélés à la tendance à l'exfoliation : les graphites ayant une ASA inférieure à celle du graphite **SLX50** initial exfolient systématiquement tandis que les échantillons caractérisés par une ASA supérieure n'exfolient pas. Cependant, au sein de ces domaines, l'influence de la nature chimique des sites actifs quantifiés par l'ASA sur le penchant à l'exfoliation n'est pas connue. C'est pourquoi, nous avons tâché en premier lieu de combler cette lacune.

Les complexes de surface sont concentrés sur les plans de bord. En effet, les atomes de bord à deux voisins sont les plus réactifs (sites actifs) car ils ont un électron de valence disponible. Il est *a priori* possible que les complexes de surface influencent la décomposition de l'électrolyte à travers des réactions chimiques, spécifiques. Si cette hypothèse est vraie, seule la SEI des plans de bord sera affectée par ces complexes puisque les plans de base n'ont pas de chimie de surface (vrai pour les graphites non irradiés à teneur faible en lacunes).

Chimie de surface du SLX50 et SLX50HT

Les figures 35 et 36 représentent les courbes TPD des principaux gaz désorbés de la surface des graphites **SLX50** et **SLX50HT** au cours de la chauffe : H₂, H₂O, CO et CO₂. L'intégration des vitesses de désorption de la température ambiante à la température maximale de chauffe (950°C) permet de calculer la quantité de gaz désorbés de 25 à 950°C. Le tableau 4 donne les valeurs de CO et de CO₂ désorbés de la surface des graphites **SLX50** et **SLX50HT** au cours d'une TPD. Le **SLX50HT** en désorbe peu par rapport au graphite **SLX50**, ce qui indique la présence d'une plus faible quantité de fonctions oxygénés de surface. On dit que le **SLX50** possède une chimie de surface riche en fonctions oxygénées tandis que le **SLX50HT** a une chimie

de surface pauvre en fonctions oxygénées. Cela s'explique par la faible teneur en sites actifs du **SLX50HT** : l'ASA de celui-ci est de $0,01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et celle du **SLX50** de $0,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La décomposition thermique des complexes de surface du **SLX50** génère majoritairement du CO. Comme le montre la figure 35, la désorption de CO commence à 300°C , sa vitesse atteint un maximum à 800°C environ puis diminue. Il y a donc à la surface des particules de **SLX50** (les plans de bord en majorité...) une fraction prépondérante de fonctions à haute stabilité thermique : quinone, phénol... Une quantité significative de CO_2 est désorbée de la surface du **SLX50** au cours de la TPD. Les acides carboxyliques sont décomposés jusqu'à 300°C , au-delà ce sont les anhydrides et les lactones. A 600°C apparaît un pic de CO_2 singulier. Celui-ci peut être le résultat de la décomposition thermique de carbonate de calcium. En effet, un pic similaire a été observé lors d'une TPD sous flux d'azote d'un carbone contenant du calcium (Zhang, Kyotani et al. 1988; Zhang, Kyotani et al. 1989). La mise en évidence de la présence de calcium dans le graphite **SLX50** par analyse élémentaire conforte notre hypothèse. La désorption d'eau peut être expliquée par des réactions secondaires comme la condensation de fonctions carboxyliques voisines. Par ailleurs, la forte affinité de l'eau avec la silice pèse sur la validité de la mesure de température de désorption. En effet, l'eau adsorbée sur la paroi du tube, au voisinage du four, se désorbe à une température inférieure à celle de l'extrémité du tube (contenant la poudre) mesurée par le thermocouple. Enfin, pour les deux graphites, il apparaît une désorption d'hydrogène à partir de 900°C . Celle-ci résulte de la décomposition thermique de complexes de surface hydrogénés. Après une étude approfondie de l'effet de la vapeur d'eau, présente dans le gaz résiduel, il est constaté que l'hydrogène désorbé à haute température résulte aussi en partie de la réaction de gaz à l'eau :



Pour minimiser cet effet, il est nécessaire d'analyser une masse importante de graphite (un à deux grammes) afin d'obtenir une quantité de gaz désorbés largement supérieure à celle du gaz résiduel.

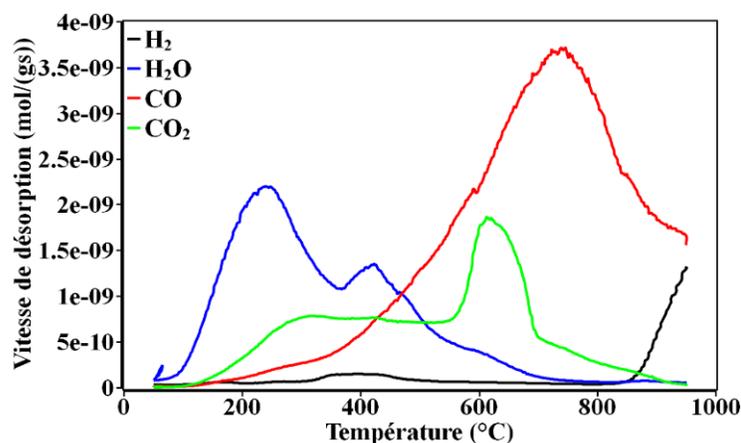


Figure 35: Désorption de CO, CO₂, H₂O et H₂ de la surface du graphite SLX50.

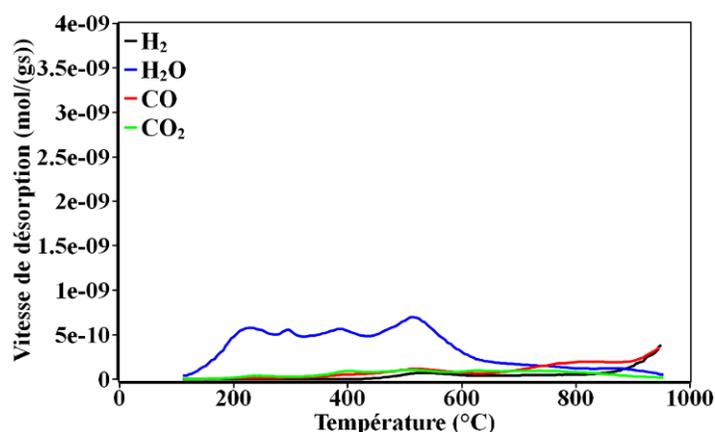


Figure 36: Désorption de CO, CO₂, H₂O et H₂ de la surface du graphite SLX50HT.

Graphites	CO désorbé (μmol g ⁻¹)	CO ₂ désorbé (μmol g ⁻¹)
SLX50	8,0	3,1
SLX50HT	0,6	0,3

Tableau 4: Valeurs de CO et CO₂ désorbés de la surface des graphites SLX50 et SLX50HT issus de la décomposition des complexes oxygénés par traitement thermique sous vide à 950°C.

Pour connaître sans ambiguïté le rôle joué par la chimie de surface, il est nécessaire de comparer des échantillons ayant même surface spécifique, teneur en phase rhomboédrique et ASA. Avec ce credo en tête, les résultats portant sur l'influence de la chimie de surface sont présentés ci-après. Pour les deux familles

d'échantillons étudiées : **SLX50** ou **SLX50HT**, aucune variation de l'ordre cristallin (La, Lc, teneur en phase rhomboédrique) n'est observée. Parfois, l'ASA et la S_{BET} varient simultanément après traitement. Néanmoins, seuls les traitements de modification de la chimie de surface, sans changement radical de ces paramètres, ont été retenus.

Effet des groupes fonctionnels, oxygénés de surface à haute stabilité thermique

Pour rappel, par définition (cf. chapitre 2) les complexes oxygénés de surface se décomposant thermiquement à des températures supérieures à 500°C sont des groupes fonctionnels à haute stabilité thermique. Les graphites **SLX50** et **SLX50HT** sont d'abord dégazés sous vide à 950°C afin de décomposer la plupart des fonctions de surface et de créer une surface fraîche, réactive. Ensuite, l'échantillon dégazé est refroidi sous vide jusqu'à la température T et mis en contact avec l'oxygène, sous une pression de 150 torrs, à T. La variation de la température et du temps de chimisorption d'oxygène permet de contrôler la quantité de fonctions introduites. Le tableau 5 définit la nomenclature de l'ensemble des traitements effectués.

La surface des graphites **SLX50** et **SLX50HT**, après traitement, est caractérisée par la présence de fonctions oxygénées à haute stabilité thermique. En effet, pour le **SLX50**, comme le montre la figure 37, il apparaît un pic de désorption de CO dont les pieds sont situés à 500°C et 900°C. Le **SLX50HT** traité présente aussi ce pic caractéristique (courbe non montrée). Mais, ce dernier est moins élevé en raison de sa plus faible teneur en sites actifs. Pour ces deux graphites, la désorption de CO₂ est négligeable (cf. tableau 6). Par conséquent, la présence d'acide carboxylique, anhydride, lactone est exclue. Le tableau 6 révèle aussi que l'ASA des deux graphites augmente significativement à partir de la température de chimisorption de 400°C, température à laquelle la combustion n'est plus négligeable. Les traitements n'affectent pas significativement la surface spécifique.

Graphites	Température (°C)	Temps (h)
SLX50 Vac O ₂ -25	25	3336
SLX50 Vac O ₂ -150	150	90
SLX50 Vac O ₂ -300	300	48
SLX50 Vac O ₂ -400	400	10
SLX50 Vac O ₂ -500	500	5
SLX50HT Vac O ₂ -400	400	48
SLX50HT Vac O ₂ -500	500	24

Tableau 5: Température et temps de chimisorption d'oxygène, à la surface des graphites SLX50 et SLX50HT, après dégazage à 950°C.

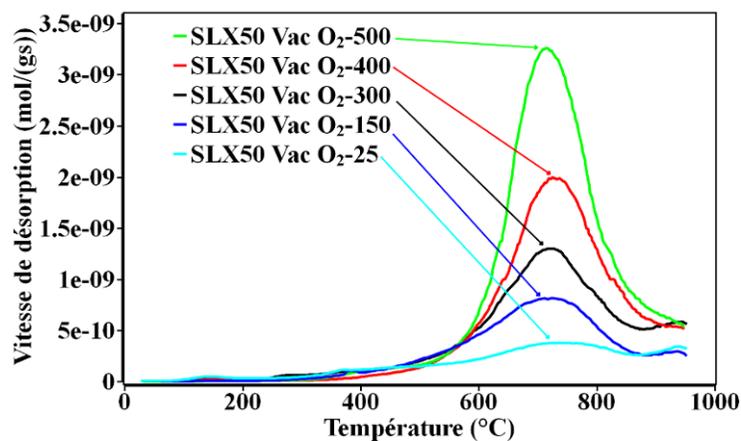


Figure 37: Désorption de CO du graphite SLX50 après différentes chimisorptions d'oxygène.

Graphites	ASA (m² g⁻¹)	S_{BET} (m² g⁻¹)	CO désorbé (μmol g⁻¹)	CO₂ désorbé (μmol g⁻¹)	Capacité irréversible 1^{er} cycle (%)
SLX50 Vac O₂-25	0,10	3,4	1,9	0,6	14 ± 3
SLX50 Vac O₂-150	0,10	3,4	2,9	0,6	12 ± 3
SLX50 Vac O₂-300	0,10	3,4	3,6	0,6	12 ± 3
SLX50 Vac O₂-400	0,15	3,4	5,6	0,7	13 ± 3
SLX50 Vac O₂-500	0,18	3,5	7,8	0,9	11 ± 3
SLX50HT Vac O₂-400	0,02	2,2	0,9	0,1	55 ± 5
SLX50HT Vac O₂-500	0,04	2,4	1,6	0,2	50 ± 5

Tableau 6: Caractéristiques surfaciques et capacité irréversible du premier cycle.

Il est constaté, pour le premier cycle de charge–décharge, que la présence de fonctions oxygénées à haute stabilité thermique ne modifie pas le comportement électrochimique de la cellule. En effet, pour le **SLX50** et **SLX50HT**, la capacité irréversible demeure constante : le **SLX50** traité n'exfolie pas tandis que le **SLX50HT** traité exfolie (confirmé par l'allure des courbes galvanostatiques).

Effet des groupes fonctionnels, oxygénés de surface à basse stabilité thermique

Pour rappel, par définition (cf. chapitre 2) les complexes oxygénés de surface se décomposant thermiquement à des températures inférieures à 500°C sont des groupes fonctionnels à basse stabilité thermique. Pour former des fonctions de surface à basse stabilité thermique, le graphite est mis en contact avec une solution bouillante d'acide nitrique pendant 24 h. Pour les graphites ayant une très faible concentration en fonctions oxygénées comme le **SLX50HT**, il est nécessaire dans un premier temps d'oxyder légèrement la surface. Le tableau 7 définit la nomenclature des traitements réalisés.

Graphites

SLX50 HNO₃ 7M

SLX50HT Vac O₂-500 + HNO₃ 7M

Tableau 7: Nomenclature des graphites traités à l'acide nitrique.

La surface des graphites **SLX50** et **SLX50HT Vac O₂-500**, après oxydation à l'acide nitrique, possède des complexes de surface à basse stabilité thermique (acides carboxyliques, anhydrides, lactones), générant du CO, CO₂ et NO par décomposition thermique. La figure 38 montre l'évolution du CO et CO₂ désorbés de la surface du **SLX50HT Vac O₂-500 + HNO₃ 7M** par traitement thermique. La courbe TPD de CO du **SLX50HT Vac O₂-500** y est superposée afin de mettre en évidence l'oxydation par l'acide nitrique des fonctions à haute stabilité thermique. En effet, on remarque que le CO désorbé à partir de 500°C de la surface du **SLX50HT Vac O₂-500** diminue après traitement à l'acide nitrique. Par ailleurs, une parfaite superposition entre le CO et CO₂ désorbés de la surface du **SLX50HT Vac O₂-500 + HNO₃ 7M** est observée entre 400 et 500°C environ. Ceci suggère la présence d'anhydrides. Néanmoins, on rappelle que la distinction entre anhydride d'acide formé *in situ* au cours de la TPD par condensation de fonctions carboxyliques voisines et anhydride d'acide présent initialement n'est pas possible. Le graphite **SLX50 HNO₃ 7M** présente une forte désorption de CO₂ à basse température (cf. figure 39 et tableau 8). La largeur du pic de désorption de CO du **SLX50** initial diminue sensiblement après oxydation à l'acide nitrique. L'absence du pic de CO₂ caractéristique à 600°C, après traitement à l'acide nitrique, peut s'expliquer par la réaction entre le carbonate de calcium et l'acide. Le nitrate de calcium ainsi formé serait dissous dans la solution. Le tableau 8 donne les caractéristiques surfaciques et la capacité irréversible du premier cycle des échantillons.

La présence de fonctions oxygénées à basse stabilité thermique ne modifie pas le comportement électrochimique de la cellule pour le premier cycle de charge-décharge. Le **SLX50** traité n'exfolie pas tandis que le **SLX50HT** traité exfolie (confirmé par l'allure des courbes galvanostatiques).

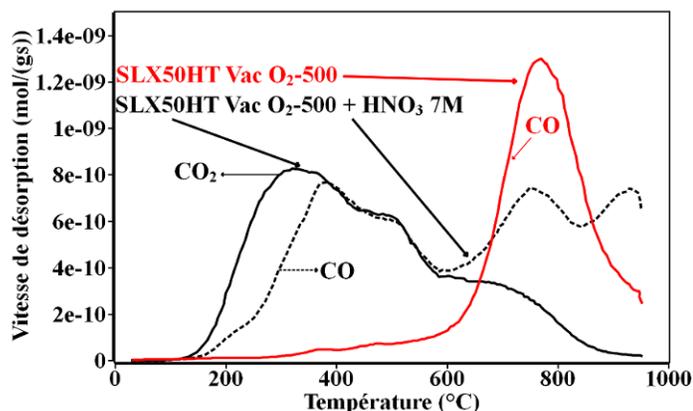


Figure 38: Création de complexes de surface à basse stabilité thermique par oxydation à l'acide nitrique du graphite SLX50HT Vac O₂-500.

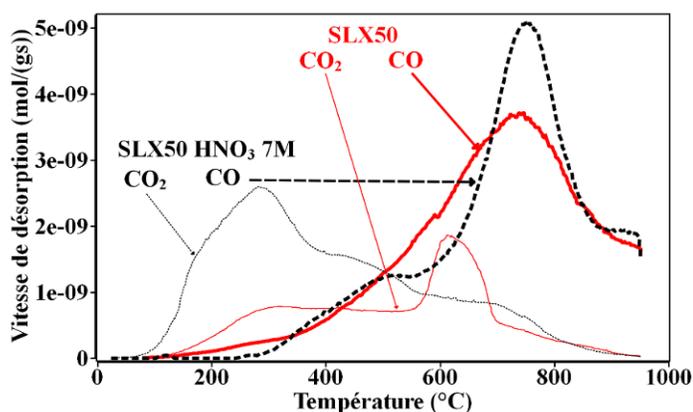


Figure 39: Création de complexes de surface à basse stabilité thermique par oxydation à l'acide nitrique du graphite SLX50.

Graphites	ASA (m ² g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	CO désorbé (μmol g ⁻¹)	CO ₂ désorbé (μmol g ⁻¹)	NO désorbé (μmol g ⁻¹)	Capacité irréversible 1 ^{er} cycle (%)
SLX50	0,10	3,4	8,0	3,1	0	12 ± 3
SLX50 HNO ₃ 7M	0,13	3,3	7,9	5,8	4,8	12 ± 3
SLX50HT	0,01	2	0,6	0,3	0	51 ± 5
SLX50HT Vac O ₂ - 500 + HNO ₃ 7M	0,04	2,4	2,7	2	0,2	53 ± 5

Tableau 8: Caractéristiques surfaciques et capacité irréversible du premier cycle.

Effet des groupes fonctionnels oxygénés–azotés de surface

Le graphite est d'abord dégazé sous vide à 950°C. Ensuite, l'échantillon dégazé est refroidi sous vide jusqu'à la température T et mis en contact avec la vapeur d'acide nitrique concentré (14 M) ou avec le monoxyde d'azote. Le tableau 9 définit la nomenclature des traitements réalisés.

Graphites	Pression (torrs)	Température (°C)	Temps (h)
SLX50HT Vac HNO₃-150	3	150	48
SLX50 Vac HNO₃-150	3	150	24
SLX50 Vac NO-150	3	150	12

Tableau 9: Nomenclature des graphites traités à la vapeur d'acide nitrique et au monoxyde d'azote.

La surface des graphites **SLX50** et **SLX50HT**, après attaque à la vapeur d'acide nitrique ou au monoxyde d'azote, possède des complexes de surface, générant du NO, CO et CO₂. La figure 40 montre la TPD du **SLX50** traité au NO et la figure 41 celle du **SLX50** traité à la vapeur d'acide nitrique (similaire à celle du **SLX50HT** traité de la même manière). Pour la réaction avec le NO, la présence de deux pics de NO est observée tandis qu'un seul pic apparaît pour la réaction avec la vapeur d'acide nitrique. Différents complexes de surface formés par action du NO ont été proposés (Suzuki, Kyotani et al. 1994; Chambrion, Suzuki et al. 1997) : nitro, nitroso... Le tableau 10 donne les caractéristiques surfaciques et la capacité irréversible du premier cycle des échantillons.

La présence de fonctions oxygénées–azotées n'empêche pas le graphite **SLX50HT** d'exfolier (confirmé par l'allure de la courbe galvanostatique). De plus, le comportement électrochimique du graphite **SLX50** n'est pas modifié par l'incorporation de ces fonctions (même capacité irréversible).

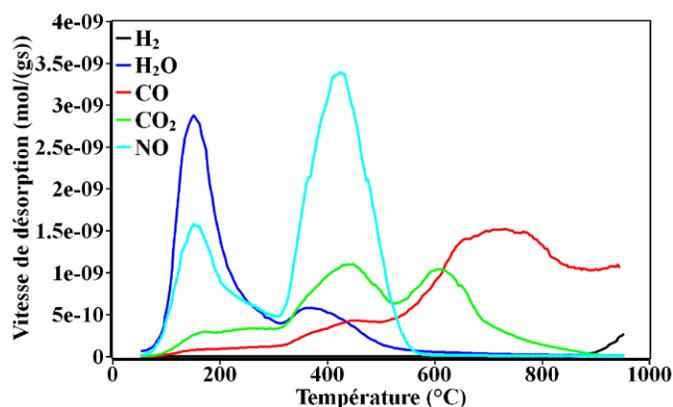


Figure 40: Désorption de CO, CO₂, H₂O, NO et H₂ de la surface du graphite SLX50 traité au NO.

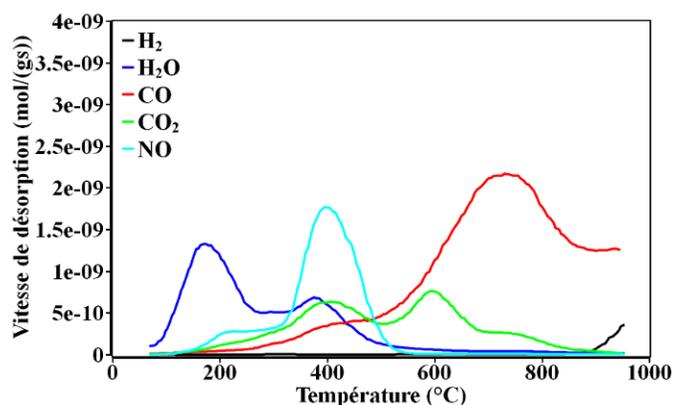


Figure 41: Désorption de CO, CO₂, H₂O, NO et H₂ de la surface du graphite SLX50 traité à la vapeur d'acide nitrique.

Graphites	ASA (m ² g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	CO désorbé (μmol g ⁻¹)	CO ₂ désorbé (μmol g ⁻¹)	NO désorbé (μmol g ⁻¹)	Capacité irréversible 1 ^{er} cycle (%)
SLX50	0,10	3,4	8,0	3,1	0	12 ± 3
SLX50 Vac HNO ₃ -150	0,13	3,4	4,6	1,5	1,5	12 ± 3
SLX50 Vac NO- 150	0,14	3,4	4,7	3,1	5,0	14 ± 3
SLX50HT	0,01	2	0,6	0,3	0	51 ± 5
SLX50HT Vac HNO ₃ -150	0,02	2,2	1,3	0,8	1,5	56 ± 3

Tableau 10: Caractéristiques surfaciques et capacité irréversible du premier cycle.

Effet des groupes hydrogénés de surface

Le graphite est d'abord dégazé sous vide à 950°C. En maintenant la température de l'échantillon dégazé à 950°C, celui-ci est mis en contact, pendant une heure, avec l'hydrogène moléculaire (H₂) à une pression de 10 torrs. Deux graphites ont été traités : le **SLX50** et le **SLX50 Vac O₂-500**. Ce dernier a la plus grande ASA et donc est plus réactif vis-à-vis de l'hydrogène. Le tableau 11 définit la nomenclature des traitements réalisés.

Graphites

SLX50 Vac H₂

SLX50 Vac O₂-500 H₂

Tableau 11: Nomenclature des graphites traités à l'hydrogène.

Après traitement sous hydrogène, la surface des graphites traités désorbe par traitement thermique de l'hydrogène à haute température (à partir de 800°C). Comme il y a désorption de CO simultanément à l'hydrogène, il n'est pas possible d'attribuer, de manière absolue, à la désorption d'hydrogène la décomposition thermique de complexes de surface hydrogénés (cf. réaction parasite de gaz à l'eau). Néanmoins, pour l'échantillon **SLX50 Vac O₂-500 H₂**, qui a le plus de sites actifs, une désorption significative d'hydrogène est observée (cf. figure 42). De plus, on remarque une nette augmentation de la teneur en hydrogène (cf. tableau 12). Par conséquent, pour cet échantillon, la présence de complexes de surface hydrogénés ne fait l'objet d'aucun doute.

Il est constaté, pour le premier cycle de charge-décharge, que la présence de fonctions de surface hydrogénées est responsable d'une augmentation de la capacité irréversible due à une légère exfoliation (cf. valeurs de Cirr du tableau 12 et figures 43, 44).

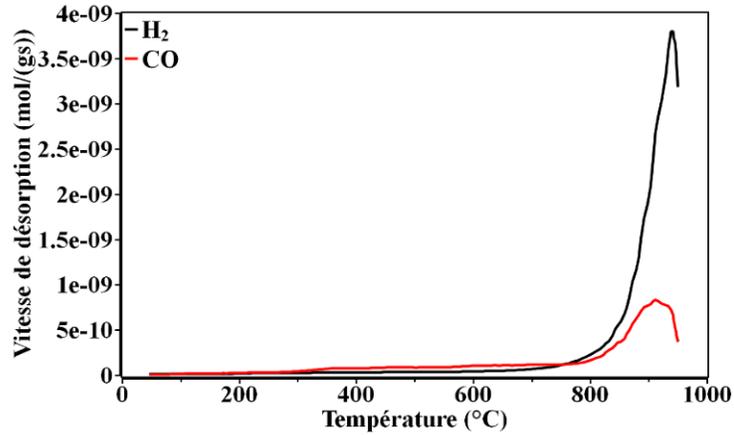


Figure 42: Désorption de CO et de H₂ de la surface de l'échantillon SLX50 Vac O₂-500 H₂.

Graphites	ASA (m ² g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	O (CO+2CO ₂) désorbé (μmol g ⁻¹)	H ₂ désorbé (μmol g ⁻¹)	Capacité irréversible 1 ^{er} cycle (%)
SLX50	0,10	3,4	14,2	0,9	12 ± 3
SLX50 Vac H ₂	0,10	3,4	0,8	0,9	32 ± 4
SLX50 Vac O ₂ -500	0,18	3,5	9,6	0,3	11 ± 3
SLX50 Vac O ₂ -500 H ₂	0,18	3,5	1,3	2,3	24 ± 4

Tableau 12: Caractéristiques surfaciques et capacité irréversible du premier cycle.

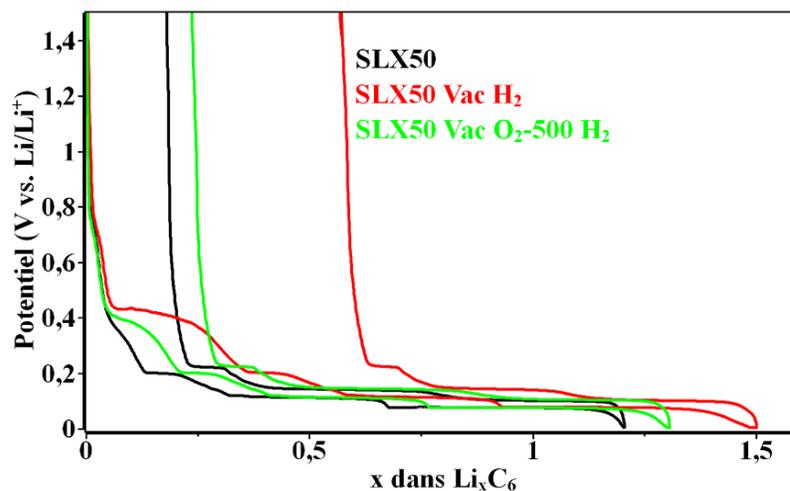


Figure 43: Courbes galvanostatiques du premier cycle de charge-décharge, à 10 mA g⁻¹ dans l'électrolyte 1M LiPF₆, EC:DMC (1:1 en masse), du SLX50, SLX50 Vac H₂ et SLX50 Vac O₂-500 H₂ mettant en évidence le plateau d'exfoliation à 0,45 V.

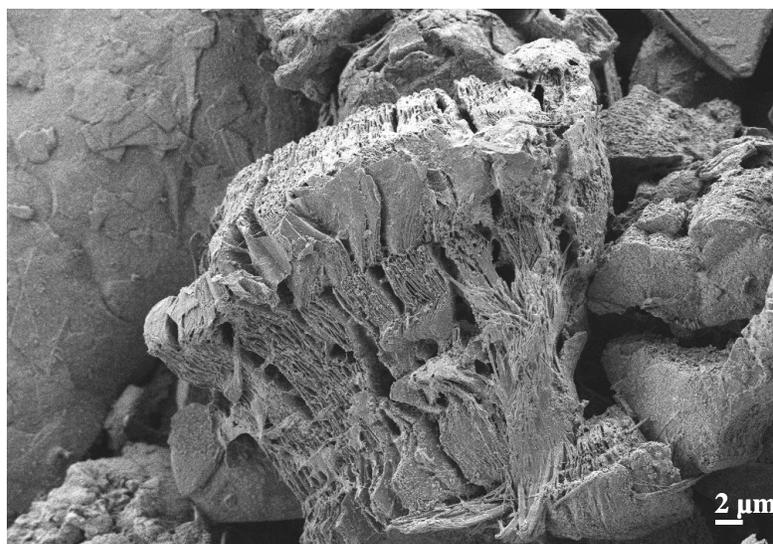


Figure 44: Image MEB d'une particule exfoliée, tirée d'une électrode *post mortem* du graphite SLX50 Vac H₂, après un premier cycle de charge-décharge à 10 mA g⁻¹ dans l'électrolyte 1M LiPF₆, EC:DMC (1:1 en masse).

3.1.2 Conclusions sur l'effet de la chimie de surface du graphite sur le premier cycle de charge

Mis à part les complexes de surface hydrogénés, aucune influence significative des groupes fonctionnels oxygénés sur le premier cycle de charge-décharge n'a été observée. L'effet fondamental des complexes de surface hydrogénés sur la tendance à l'exfoliation n'est pas compris. Comme la teneur en oxygène est faible pour les graphites hydrogénés et ceux ayant une ASA faible, on peut se demander si la quantité de fonctions oxygénées détermine le penchant à l'exfoliation. La figure 45 met en évidence l'absence de corrélation entre teneur en oxygène et tendance à l'exfoliation.

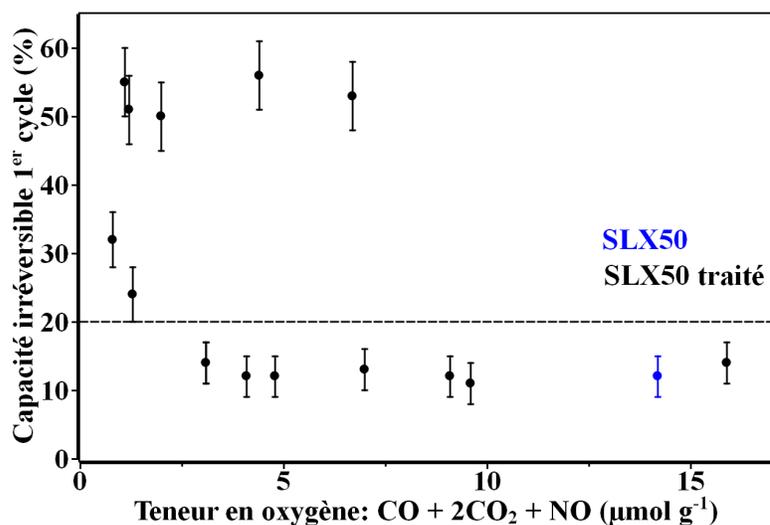


Figure 45: Représentation de la capacité irréversible du 1^{er} cycle en fonction de la teneur en oxygène des graphites étudiés. Au-dessus de la ligne pointillée noire (Cirr > 20 %), les échantillons ont exfolié (confirmé par l'allure des courbes galvanostatiques).

3.2 Influence de la réactivité de surface sur le premier cycle de charge

3.2.1 Effet de la teneur en sites actifs : ASA

Rappel

Comme la formation de la SEI des plans de bord détermine la co-intercalation de solvant, il est primordial d'étudier l'influence de la réactivité des plans de bord. Nous avons vu que exceptées les fonctions hydrogénées, la présence de complexes oxygénés de surface n'est pas déterminante pour la formation d'une SEI *ad hoc*. Par conséquent, seuls les paramètres suivants doivent être considérés : surface spécifique (S_{BET}), réactivité du plan de bord (ASA) et phase rhomboédrique.

Etude systématique du graphite SLX50

Etude des échantillons de la partie 3.1

La figure 46 représente l'influence de l'ASA sur la capacité irréversible du premier cycle de charge-décharge des échantillons étudiés dans la partie 3.1 issus de traitements thermique et chimique des graphites **SLX50** et **SLX50HT**. On constate que les graphites dont l'ASA est la plus faible exfolient dramatiquement (Cirr > 40 %). Mis à part les graphites soumis au traitement à l'hydrogène, pour une $ASA > ASA_{SLX50} = 0,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, il n'y a pas d'exfoliation. Par conséquent, à première vue, deux domaines de réactivité déterminant un comportement électrochimique opposé existent : l'un où il y a exfoliation : $ASA < 0,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et l'autre où il n'y a pas d'exfoliation : $ASA > 0,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

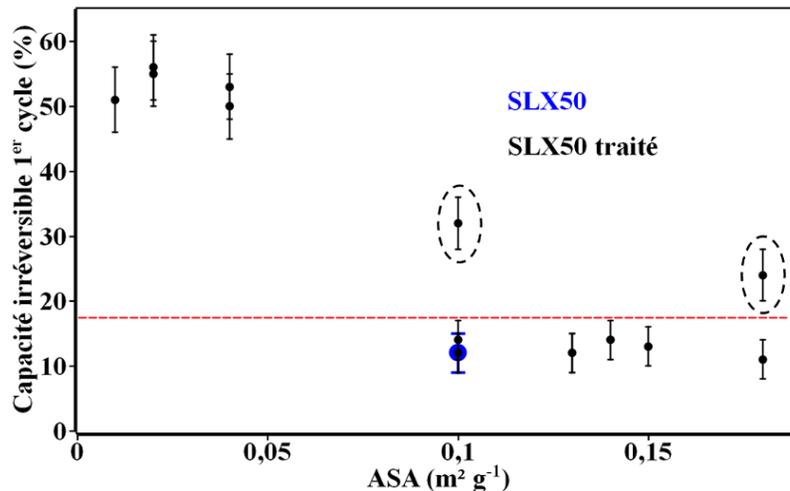


Figure 46: Influence de l'ASA sur la tendance à l'exfoliation ; les points au-dessus de la ligne rouge pointillée ont exfolié (vérifié par l'allure des courbes galvanostatiques) ; les points entourés par des pointillés noirs représentent les graphites traités à l'hydrogène.

Découplage ASA-phase rhomboédrique-S_{BET}

Au-dessous de la valeur seuil ($0,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), les graphites analysés sont dépourvus de phase rhomboédrique et ont moins de micropores (S_{BET} plus petite : $\sim 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Donc, il est nécessaire de découpler ces paramètres de l'ASA. Pour cela, le **SLX50** a été traité thermiquement sous argon à différentes températures pendant une heure. L'argon utilisé est de type α_1 et le débit employé de 5 l h^{-1} . Comme la mesure de l'ASA passe par un traitement thermique à 950°C , que le **SLX50** est formé par broyage d'un graphite brut hautement cristallin, la teneur en sites actifs donnée par l'ASA du **SLX50** est celle de l'échantillon **SLX50 Vac-950** (traitement thermique sous vide à 950°C). Par conséquent, il est primordial de tester électrochimiquement l'échantillon **SLX50 Vac-950**.

Le tableau 13 donne les caractéristiques des échantillons obtenus par traitement thermique du **SLX50**. Les teneurs en phase rhomboédrique, déterminées par analyse Rietveld, sont indiquées. Elles sont le fruit du travail de J.-M. Le Meins.

Graphites	ASA (m² g⁻¹)	S_{BET} (m² g⁻¹)	Teneur en phase rhomboédrique (%)	Capacité irréversible 1^{er} cycle (%)
SLX50	0,10	3,4	16,6 ± 0,6	12 ± 3
SLX50 Vac-950	0,10	3,4	16,6 ± 0,6	11 ± 3
SLX50 Ar-1200	0,10	3,4	14,0 ± 0,5	34 ± 4
SLX50 Ar-1300	0,03	3,3	9,3 ± 0,2	60 ± 5

Tableau 13: Caractéristiques surfaciques, phase rhomboédrique et capacité irréversible du premier cycle.

Le **SLX50 Vac-950** n'exfoliant pas, le problème de la réelle teneur en sites actifs du **SLX50** : valeur seuil contrôlant la tendance à l'exfoliation, ne se pose plus. Les échantillons **SLX50 Ar-1200** et **SLX50 Ar-1300** exfolient (confirmé par l'allure des courbes galvanostatiques et les valeurs de capacité irréversible : cf. tableau 13). Comme la surface spécifique n'a pas changé, ce paramètre n'a pas d'influence sur la tendance à l'exfoliation et donc peut être délaissé. Par ailleurs, l'échantillon **SLX50 Ar-1200** est caractérisé par une ASA égale à la valeur seuil. Or, celui-ci présente moins de phase rhomboédrique que le **SLX50**. Comme évoqué dans le chapitre 1, il a été postulé à plusieurs reprises que cette phase inhiberait la tendance à la co-intercalation. Cette expérience confirme donc que la structure est aussi un paramètre pertinent. Néanmoins, d'un point de vue fondamental, le rôle joué par la phase rhomboédrique est obscur. Le chapitre 4 présente un modèle d'inhibition de la co-intercalation de solvant par des dislocations basales de type Shockley, enserrant une faute d'empilement rhomboédrique. Après traitement thermique à 1300°C, l'ASA du graphite **SLX50** diminue de 70 % et la phase rhomboédrique de 44 %. L'échantillon ainsi obtenu : **SLX50 Ar-1300** exfolie dramatiquement. En outre, comme le **SLX50** et le **SLX50 Ar-1300** ont sensiblement la même surface spécifique, la baisse de l'ASA indique certainement une baisse de réactivité des atomes de bord. Jusqu'à présent, grâce à l'échantillon **SLX50 Ar-1200**, seul un découplage des paramètres ASA–phase rhomboédrique a pu être réalisé. En effet, il a été montré que pour une réactivité donnée (ASA constante), la baisse de la phase rhomboédrique induit une

légère exfoliation. De manière complémentaire, nous devons réaliser une expérience où, pour une teneur en phase rhomboédrique donnée, la réactivité est modifiée. Pour cela, le graphite **SLX50HT**, dépourvu de phase rhomboédrique, a été chauffé à 1300°C sous flux d'argon, mis en contact avec l'air jusqu'à ce que la température atteigne 1000°C puis retiré du four et refroidi à température ambiante. Le tableau 14 donne les caractéristiques de cet échantillon. On constate que cette oxydation à haute température est à l'origine d'une hausse sévère de l'ASA et de la S_{BET} . De plus, le graphite n'exfolie plus (confirmé par l'allure de la courbe galvanostatique). Vu qu'il est exempt de phase rhomboédrique, cette expérience fondamentale montre que les propriétés du plan de bord contrôlent de manière prédominante la tendance à la co-intercalation de solvant. En effet, comme le montre la figure 47, l'oxydation à haute température du **SLX50HT** a profondément modifié les plans de bord : ils apparaissent plus désordonnés.

Graphites	Perte en masse (%)	ASA (m² g⁻¹)	S_{BET} (m² g⁻¹)	Capacité irréversible 1^{er} cycle (%)
SLX50HT	0	0,01	2	51 ± 5
SLX50HT trempé à 1300°C dans l'air	4	0,30	4	14 ± 3

Tableau 14: Caractéristiques surfaciques et capacité irréversible du premier cycle.

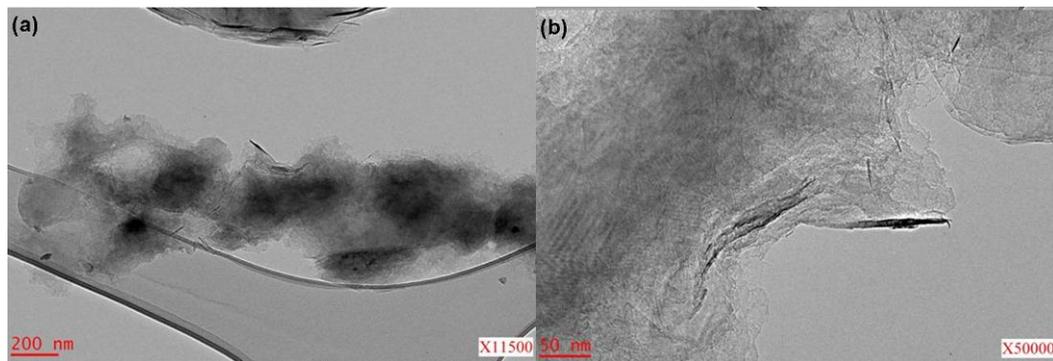


Figure 47: Morphologie des plans de bord du graphite : SLX50HT trempé à 1300°C dans l'air.

Effet de l'attaque, sous oxygène, des plans de bord sans modification de leur ordre cristallin

La modification des plans de bord par trempe du **SLX50HT** dans l'air à 1300°C, permettant de prévenir l'exfoliation, suggère que leur ordre cristallin ou réactivité conditionne la tendance à la co-intercalation de solvant. Comme l'oxydation à haute température désorganise significativement les plans de bord (cf. figure 47), il est nécessaire d'établir une oxydation plus douce qui modifierait leur réactivité sans changer leur ordre cristallin. Pour ce faire, le graphite **SLX50** est oxydé à 600°C sous flux d'air industriel (débit 20 l h⁻¹) à différents temps. A cette température, la gazéification a lieu de manière lente à partir des atomes de bord. Le tableau 15 donne les résultats obtenus.

Graphites	Perte en masse (%)	ASA (m² g⁻¹)	S_{BET} (m² g⁻¹)	d_{ASA} = $\frac{ASA}{S_{BET}}$	Capacité irréversible 1^{er} cycle (%)
SLX50	0	0,10	3,4	0,029	12 ± 3
SLX50 Air-600 6h	7	0,18	3,6	0,050	20 ± 3
SLX50 Air-600 10h	13	0,17	3,3	0,052	25 ± 3
SLX50 Air-600 20h	26	0,15	3,2	0,047	26 ± 3
SLX50 Air-600 30h	46	0,16	3,1	0,052	30 ± 3

Tableau 15: Caractéristiques surfaciques et capacité irréversible du premier cycle.

Après gazéification pendant 6 h, l'ASA augmente significativement. Pour les durées supérieures, l'ASA diminue puis augmente à nouveau. La combustion privilégiée des petites particules peut être à l'origine de la baisse de l'ASA. En effet, comme l'ASA donne le nombre de sites actifs normalisé par rapport à la masse de l'échantillon, la diminution du nombre de petites particules a pour effet de diminuer le ratio nombre de carbones de bord/nombre de carbones de volume. L'évolution de la surface spécifique peut s'expliquer aussi par la diminution de la teneur en petites particules. Pour remédier au problème de variation de la distribution de taille des particules,

l'ASA est normalisée par rapport à la surface spécifique. La densité de sites ainsi obtenue est approximativement constante quelle que soit la perte en masse. Par conséquent, les sites actifs créés par l'oxydation, pour différentes pertes en masse, sont de même nature.

Concernant le comportement électrochimique des graphites attaqués à l'oxygène à 600°C, on constate qu'il y a légère exfoliation (cf figures 48 et 49). On observe que le plateau d'exfoliation s'allonge sensiblement quand la perte en masse des graphites oxydés augmente. Ce phénomène est responsable d'une hausse de la capacité irréversible. Comme les échantillons oxydés ont tous une ASA > 0,10 m² g⁻¹, comme leur surface n'est pas hydrogénée, l'hypothèse où une teneur en sites actifs supérieure à 0,10 m² g⁻¹ permettrait d'éviter toute exfoliation n'est pas vérifiée dans ce cas (cf. figure 50).

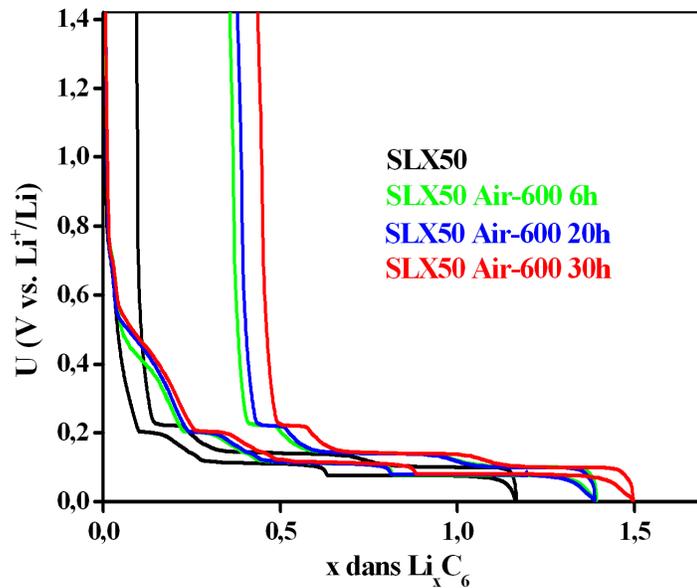


Figure 48: Courbes galvanostatiques du premier cycle de charge-décharge, à 10 mA g⁻¹ dans l'électrolyte 1M LiPF₆, EC:DMC (1:1 en masse), du SLX50, SLX50 Air-600 6h, SLX50 Air-600 20h et SLX50 Air-600 30h.

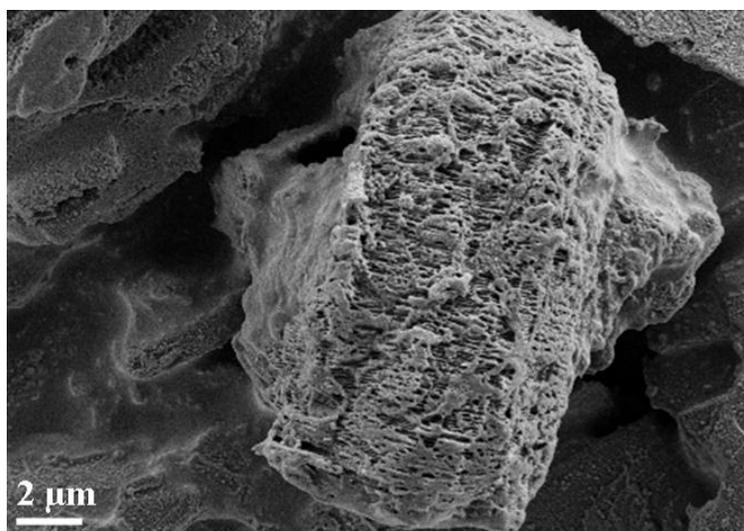


Figure 49: Image MEB d'une particule exfoliée, tirée d'une électrode *post mortem* du graphite SLX50 Air-600 30h, après un premier cycle de charge-décharge à 10 mA g^{-1} dans l'électrolyte 1M LiPF_6 , EC:DMC (1:1 en masse).

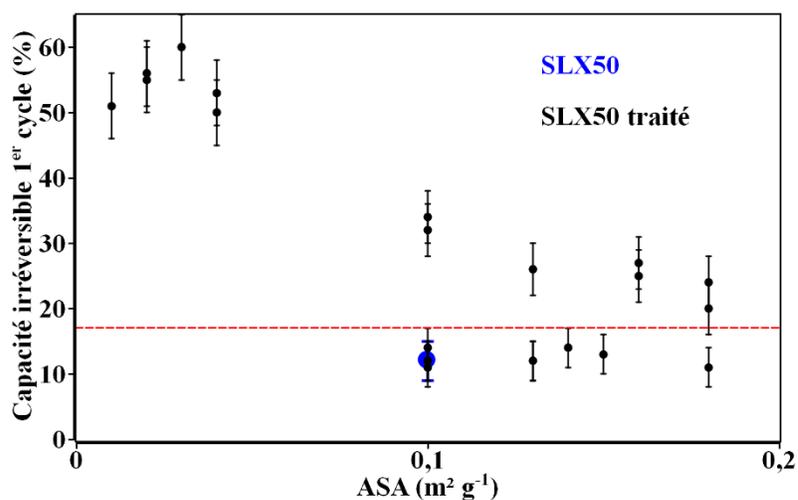


Figure 50: Influence de l'ASA sur la tendance à l'exfoliation ; les points au-dessus de la ligne rouge pointillée représentent les échantillons ayant exfolié (vérifié par l'allure des courbes galvanostatiques).

Bien que la réactivité des plans de bord du graphite SLX50 attaqué à l'oxygène à 600°C soit plus grande que le SLX50 initial (cf. densité de sites dans le tableau 15), la SEI formée n'est pas *ad hoc* puisqu'il y a exfoliation. Une étude approfondie en MET de la morphologie des particules du graphite SLX50 oxydé à 600°C avec les pertes en masse suivantes : 26 (SLX50 Air-600 20h) et 46 % (SLX50

Air-600 30h) a été entreprise dans le but d'obtenir quelques éléments d'explication. La figure 51 représente toutes les caractéristiques de l'échantillon : **SLX50 Air-600 20h**. Pour l'échantillon **SLX50 Air-600 30h**, les mêmes détails sont observés, seule l'attaque est plus prononcée. D'après les images de la figure 51, plusieurs piqûres hexagonales sont observées (cf. figure 51(a), (b), (c) et (d)). Leur origine est multiple (Thomas et Roscoe 1968): lacunes, dislocations et impuretés. L'annexe 8 donne une séquence de gazéification d'une lacune monoatomique pour aboutir à une piqûre hexagonale. Pour le lecteur curieux, Thomas et Roscoe (Thomas et Roscoe 1968) ont réalisé une étude détaillée des dislocations non basales qui expliqueraient les différentes formes de piqûre d'oxydation : dislocation vis de vecteur de Burgers parallèle à l'axe **c** (cf. figure 51(b)), joint de grain de faible désorientation angulaire constitué de dislocations coin de vecteur de Burgers dans le plan (**a**, **b**) (cf. figure 51(c) : alignement rectiligne de piqûres). La présence d'impuretés catalysant la gazéification doit être aussi considérée comme la cause de la formation de piqûres (cf. figure 51(d) : petites particules dispersées dans une piqûre et (e) : canaux). Par ailleurs, la figure 51(f) montre un moiré qui prend fin sur une terrasse de niveau de gris élevé. On en déduit que la terrasse qui possède le moins de plans graphitiques (absorption d'électrons moindre : teinte claire) a été gazéifiée plus lentement que le paquet de plans donnant naissance au moiré. Un examen attentif de la terrasse met en évidence différentes strates. Celles-ci révèlent l'existence d'un gradient de vitesse de gazéification du bord des couches de graphène selon l'axe **c**. Ce fait expérimental nommé effet coopératif (Yang 1984) n'est pas compris. Il n'existe pas pour les réactions avec la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone. En conclusion, la présence de strates, de piqûres, de canaux où les plans de bord ont en général une bonne cristallinité (diagrammes DEAS non montrés) indique un changement radical de la morphologie des particules. Pour savoir si celui-ci est la cause de l'exfoliation observée, le graphite **SLX50 Air-600 20h** a été oxydé à haute température afin de modifier l'ordre cristallin des plans de bord.

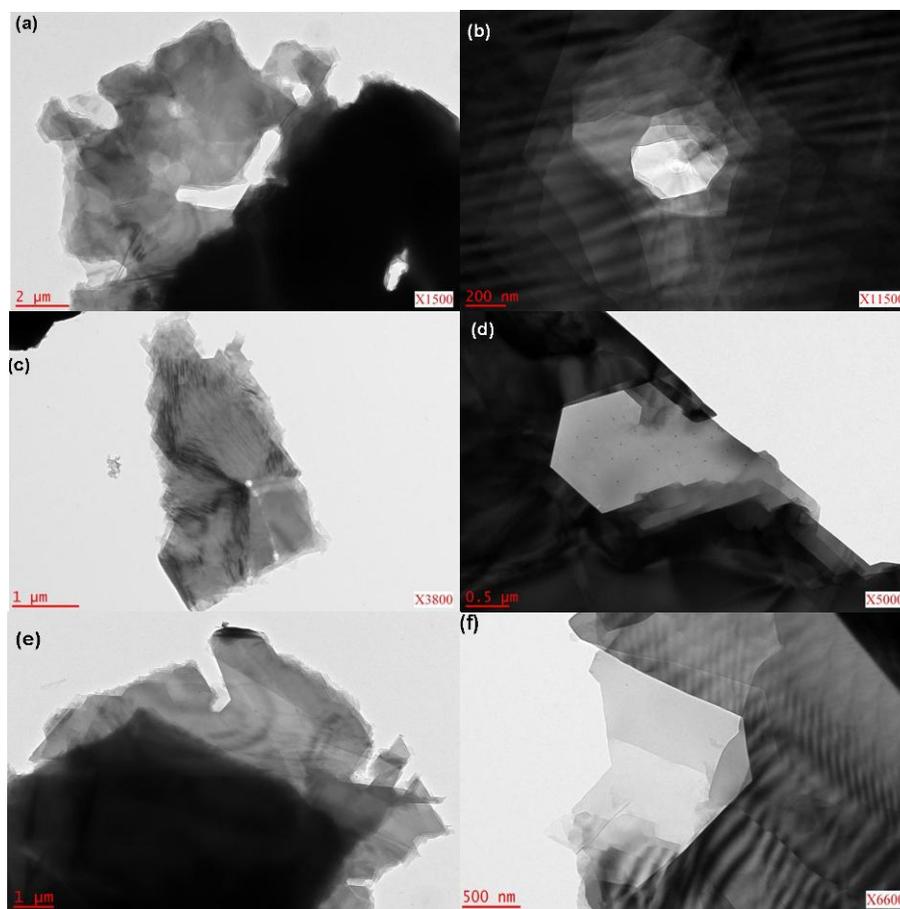


Figure 51: Morphologie des particules du graphite SLX50 après gazéification partielle à l'oxygène à 600°C : SLX50 Air-600 20h.

Effet de l'attaque, sous oxygène, des plans de bord avec modification de leur ordre cristallin

Lorsque les bords du graphite **SLX50 Air-600 20h** sont attaqués à l'oxygène à haute température : 1100°C pendant trois minutes trente (flux d'argon pendant la montée en température jusqu'à 1100°C et la descente jusqu'à l'ambiante, débit 20 l h⁻¹), il n'y a plus d'exfoliation (cf. tableau 16). L'ASA et la S_{BET} n'ont pas pu être déterminées pour cet échantillon en raison d'une quantité insuffisante de matière. On constate que les bords sont filandreux (cf. figure 52), aspect résultant de la présence de pores de taille inférieure à 100 nm (cf. figure 53). De plus, l'élargissement azimuthal, fréquent des taches de diffraction (cf. figure 52(b)) indique une diminution de l'ordre cristallin des bords du graphite **SLX50 Air-600 20h** après oxydation à 1100°C. Par conséquent, on s'attend à ce qu'ils soient plus réactifs. En conclusion, la

présence de piqûres, de canaux, de strates n'est pas la cause de l'exfoliation des graphites oxydés à 600°C.

Graphites	Perte en masse (%)	Capacité irréversible 1 ^{er} cycle (%)
SLX50 Air-600 20h	26	26 ± 3
SLX50 Air-600 20h + Ar-1100 → Air-1100 3mins30	17	13 ± 3

Tableau 16: Caractéristiques surfaciques et capacité irréversible du premier cycle.

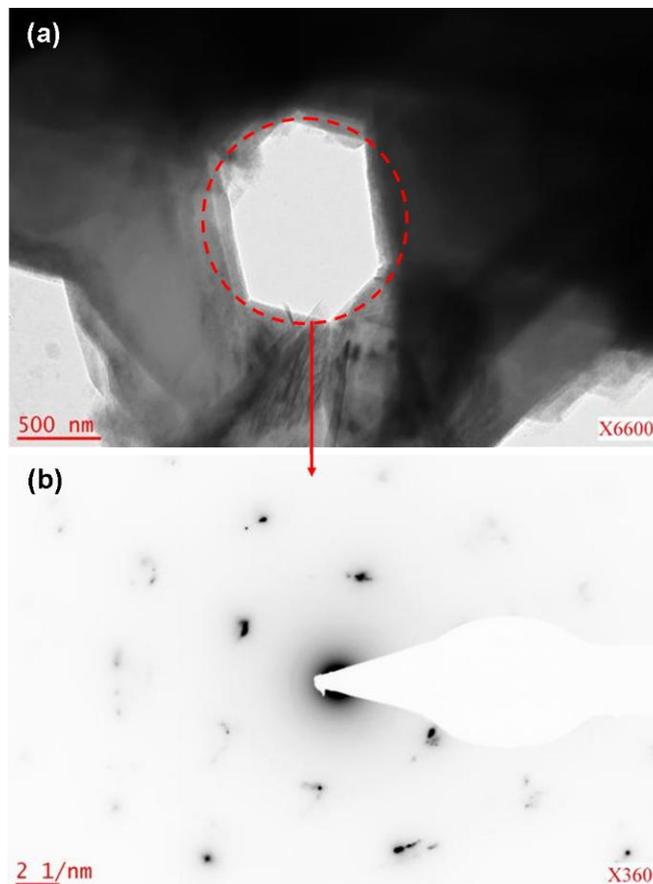


Figure 52: Désorganisation des bords des particules du graphite SLX50 Air-600 20h par oxydation à haute température (1100°C) : (a) piqûre hexagonale aux bords filandreux (b) cliché de diffraction de la zone entourée en pointillés rouges montrant des taches élargies azimuthalement.

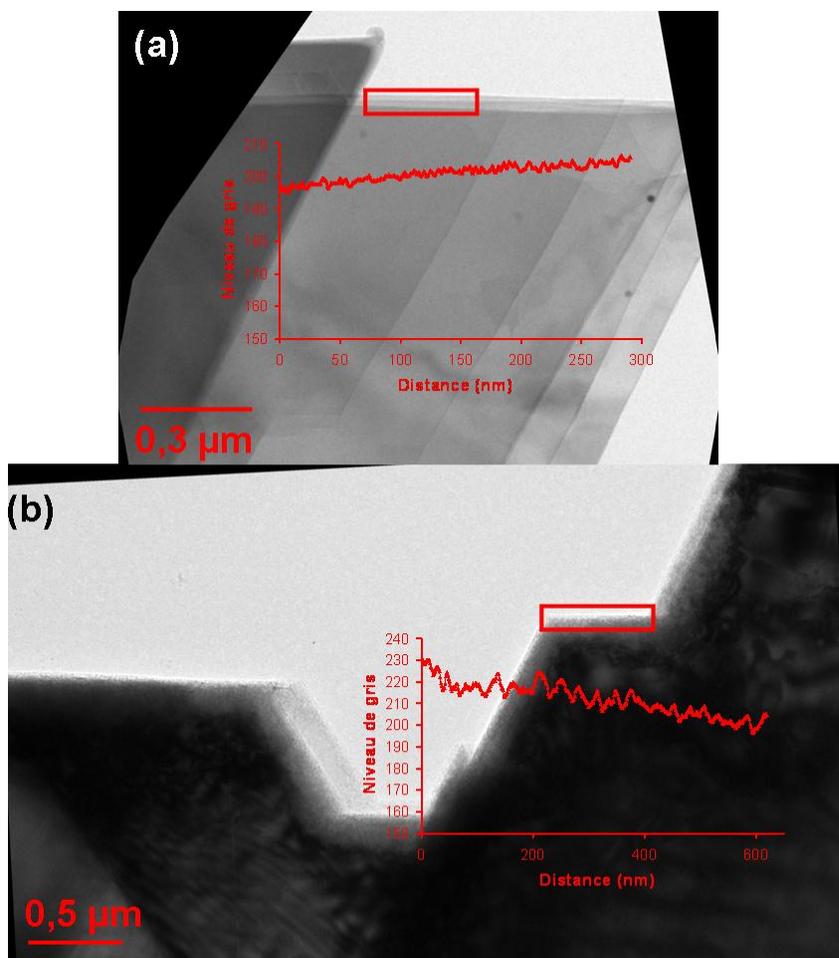


Figure 53: Bords (a) non poreux du graphite SLX50 Air-600 20h (b) poreux du graphite SLX50 Air-600 20h + Ar-1100 → Air-1100 3mins30.

Discussion de l'effet de l'ASA sur la tendance à l'exfoliation du SLX50

Il apparaît, d'après la figure 50, qu'une faible teneur en sites actifs, quelle que soit la chimie de surface, génère l'exfoliation dramatique du graphite **SLX50**. Au-dessous de la valeur seuil d'ASA : $0,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tous les échantillons issus de traitement du graphite **SLX50** exfolient. L'origine de celle-ci demeure incertaine. On peut imaginer qu'une faible réactivité des plans de bord inhibe la formation de la SEI *ad hoc* permettant le blocage de la co-intercalation de solvant. Les échantillons de graphite **SLX50** gazéifié partiellement à 600°C ont une densité de sites actifs plus grande que le **SLX50** initial, ce qui suggère une plus grande réactivité. Or, ils exfolient légèrement. Une piste de réflexion est proposée dans le paragraphe 3.2.3 qui expliquerait ce comportement insolite.

Etude sur d'autres graphites de l'effet de l'ASA

Pour vérifier la loi empirique où une faible teneur en sites actifs est responsable d'une hausse de la tendance à l'exfoliation, d'autres graphites ont été caractérisés. Il s'agit, d'une part de voir si la valeur seuil ($0,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), au-dessous de laquelle il y a exfoliation systématique du **SLX50**, peut être généralisée à d'autres graphites pulvérulents de TIMCAL et, d'autre part de voir si la diminution de l'ASA par traitement thermique (2500°C) induit un penchant plus prononcé à l'exfoliation. Le tableau 17 donne les caractéristiques du graphite **LIR** et **LIRHT** (rappel : HT désigne un traitement thermique à 2500°C). On constate que les deux graphites exfolient malgré une $\text{ASA} > 0,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. De plus, la densité de sites des échantillons **LIR** est aussi supérieure à celle du graphite **SLX50** ($0,029$).

Echantillons	ASA ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$d_{\text{ASA}} = \frac{\text{ASA}}{S_{\text{BET}}}$	Capacité irréversible 1 ^{er} cycle (%)	Commentaires
LIR	0,22	3	0,073	54 ± 3	Exfoliation
LIRHT	0,11	2	0,055	60 ± 3	Exfoliation

Tableau 17: Caractéristiques surfaciques et capacité irréversible du premier cycle.

Le tableau 18 donne les caractéristiques des graphites **KS10** et **KS10HT**. Contrairement au **KS10HT** peu réactif (ASA faible), le **KS10** n'exfolie pas. Il a une capacité irréversible supérieure à celle du graphite **SLX50** en raison d'une décomposition d'électrolyte à $0,8 \text{ V}$ plus importante (cf. figure 54).

Echantillons	ASA (m ² g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	d _{ASA} = $\frac{ASA}{S_{BET}}$	Capacité irréversible 1 ^{er} cycle (%)	Commentaires
KS10	0,58	13,8	0,042	25 ± 3	Pas d'exfoliation
KS10HT	0,01	11,7	0,0009	70 ± 3	Exfoliation

Tableau 18: Caractéristiques surfaciques et capacité irréversible du premier cycle.

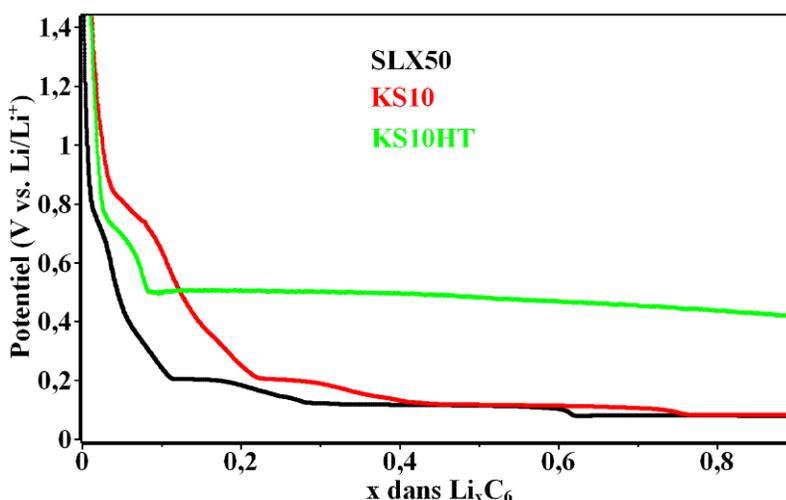


Figure 54: Première intercalation de lithium dans les graphites SLX50, KS10 et KS10HT, à 10 mA g⁻¹ dans l'électrolyte 1M LiPF₆, EC:DMC (1:1 en masse).

Discussion de la pertinence de l'ASA sur la prédiction de l'exfoliation

L'exfoliation des graphites **LIR** et **LIRHT** d'ASA, de densité de sites actifs supérieures au **SLX50** met en échec l'hypothèse où il existe une valeur seuil de réactivité au-dessous de laquelle il y aurait exfoliation systématique. La transposition de la réactivité vis-à-vis de l'oxygène, donnée par l'ASA, à celle vis-à-vis de l'électrolyte est évidemment contestable. Néanmoins, l'absence de normalisation fiable de l'ASA par la surface externe des particules pourrait aussi expliquer pourquoi l'ASA ne constitue pas un paramètre prédictif de l'exfoliation des graphites pulvérulents dans l'électrolyte 1M LiPF₆, EC:DMC (1:1 en masse).

3.2.2 Effet de la surface spécifique en l'absence d'exfoliation

En l'absence d'exfoliation, il est important d'identifier le ou les paramètres qui contrôlent la capacité irréversible du premier cycle. La surface spécifique détermine celle de la couche SEI et donc la quantité d'électrolyte décomposé. C'est pourquoi, plusieurs corrélations linéaires ont été proposées entre la perte spécifique de charge du premier cycle en l'absence d'exfoliation et la S_{BET} (Winter, Novak et al. 1998; Joho, Rykart et al. 2001). Toutefois, la S_{BET} ne tient pas compte des hétérogénéités de surface. Hors, dans le graphite, les atomes de bord n'ont pas la même énergie que ceux des plans de base. De plus, il a été montré que pour les carbones désordonnés c'est l'ASA qui conditionne la perte spécifique de charge et non la S_{BET} (Béguin, Chevallier et al. 2005). Les sites les plus réactifs seraient le siège d'une décomposition préférentielle d'électrolyte. Il apparaît donc important d'estimer l'influence isolée de la S_{BET} et de l'ASA sur le premier cycle de charge lorsqu'il n'y a pas d'exfoliation. Comme ces paramètres varient en général dans le même sens, de nombreux graphites ont été analysés afin de les découpler. Le tableau 19 donne les résultats des caractérisations de graphite de granulométrie $d_{50} \sim 6 \mu\text{m}$. Les figures 55 et 56 mettent en évidence que la capacité irréversible du premier cycle en l'absence d'exfoliation dépend linéairement de la surface spécifique et non de l'ASA.

Echantillons	ASA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Capacité irréversible 1 ^{er} cycle (%)
NS78 4 ID 2096	0,37	15,7	37 ± 3
NS78 MP	0,65	14,2	24 ± 3
NS69 CM ID 1843	0,39	18,1	45 ± 3

Tableau 19: Caractéristiques surfaciques et capacité irréversible du premier cycle.

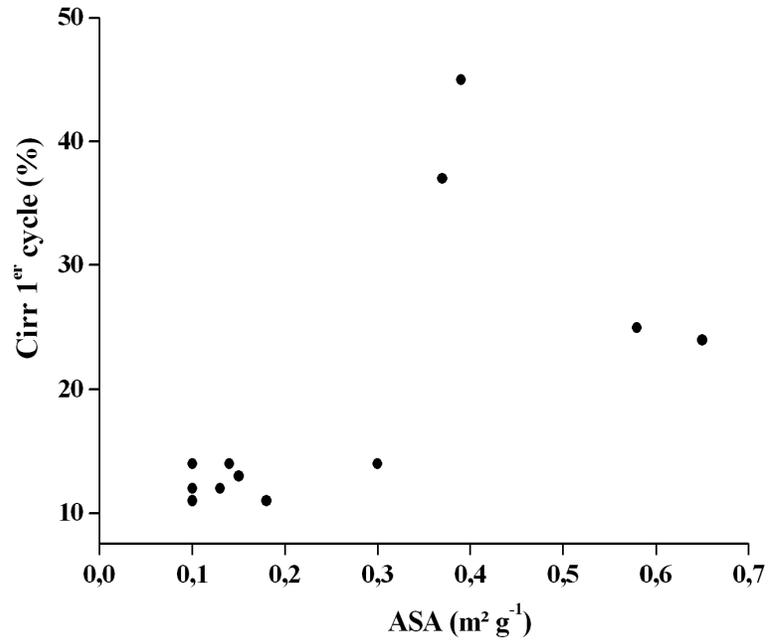


Figure 55: Influence de l'ASA sur la capacité irréversible du premier cycle lorsqu'il n'y a pas d'exfoliation, à 10 mA g^{-1} dans l'électrolyte 1M LiPF_6 , EC:DMC (1:1 en masse).

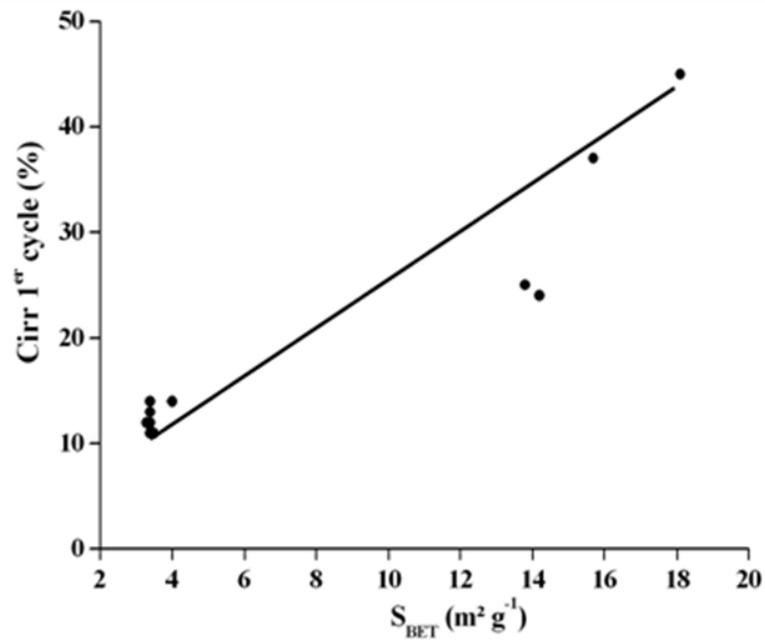


Figure 56: Influence de la S_{BET} sur la capacité irréversible du premier cycle lorsqu'il n'y a pas d'exfoliation, à 10 mA g^{-1} dans l'électrolyte 1M LiPF_6 , EC:DMC (1:1 en masse).

3.2.3 Effet de la teneur en atomes zigzag et bras de chaise

Gazéification anisotrope du graphite dans le plan (a, b)

Les atomes zigzag sont plus réactifs que les atomes bras de chaise (Sendt et Haynes 2005). Aux températures inférieures à 900°C, par gazéification à l'oxygène de cristaux de graphite Ticonderoga contenant une teneur massique en impuretés inférieure à 180 ppm, de nombreuses piqûres hexagonales d'orientation bras de chaise apparaissent à la surface (Thomas et Hughes 1964). Aux températures supérieures à 1000°C, les piqûres deviennent zigzag. Thomas propose à des fins heuristiques une piqûre dodécagonale, où les bords bras de chaise et zigzag sont alternés (cf. figure 57), comme embryon des piqûres hexagonales. Si les atomes zigzag sont gazéifiés plus vite que les bras de chaise, une piqûre bras de chaise est obtenue. Si les atomes zigzag sont gazéifiés moins vite que les bras de chaise, une piqûre zigzag est obtenue.

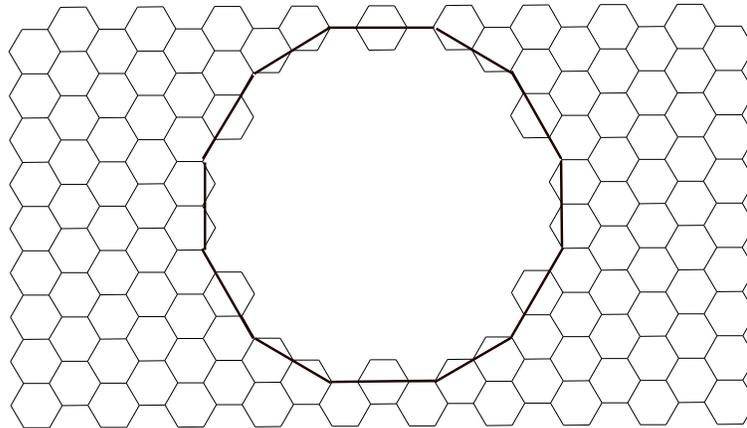


Figure 57: Piqûre dodécagonale considérée à des fins heuristiques comme l'embryon des piqûres hexagonales, adapté de (Thomas 1965).

Le modèle proposé par Thomas, expliquant l'origine de l'orientation cristallographique des piqûres hexagonales, est discutable. En effet, Hennig a trouvé aux températures basses d'oxydation des piqûres d'orientation zigzag (Bonnetain et Hoinant 1965). La présence d'impuretés pourrait être à l'origine de cette différence. Par ailleurs, par simulation Monte-Carlo (Stevens et Beebe Jr 1999) où à chaque type d'atome (à un, deux, trois voisins) est attribuée une probabilité de gazéification, Stevens montre qu'une probabilité élevée de gazéification (équivalente à une vitesse élevée de gazéification) des atomes zigzag génère la formation de piqûre zigzag. Par

conséquent, la contradiction des résultats de Thomas avec ceux d'Hennig et Stevens impose la plus grande prudence sur l'interprétation de l'orientation cristallographique des piqûres. A l'heure actuelle, il n'est pas possible de déduire de celle-ci l'anisotropie de vitesse de gazéification dans le plan (**a**, **b**). Cependant, l'étude systématique de l'orientation cristallographique des atomes de bord du contour des particules permet de la déduire. L'annexe 9 montre, à partir d'un plan de graphène rectangulaire, possédant un nombre identique d'atomes zigzag et bras de chaise à deux voisins, que si les atomes zigzag sont gazéifiés le plus vite alors la proportion d'atomes zigzag augmente.

Augmentation de la teneur en atomes zigzag

Le graphite pulvérulent **SLX50** résulte du broyage d'une poudre de granulométrie grossière. Le broyage a pour but de diminuer la taille des particules en les fracturant. *A priori*, l'orientation des bords ainsi obtenus est aléatoire : mélange de bords zigzag et bras de chaise (cf. figure 58). La gazéification préférentielle des atomes zigzag d'un bord ressemblant à une côte pourrait induire une augmentation de leur teneur (conjecture). Pour le démontrer rigoureusement, il faudrait avoir recours à une simulation Monte-Carlo de gazéification d'un bord rugueux. Pour gazéifier préférentiellement les atomes zigzag, il suffit d'oxyder le **SLX50** à 600°C. Les échantillons du tableau 15 conviennent parfaitement.

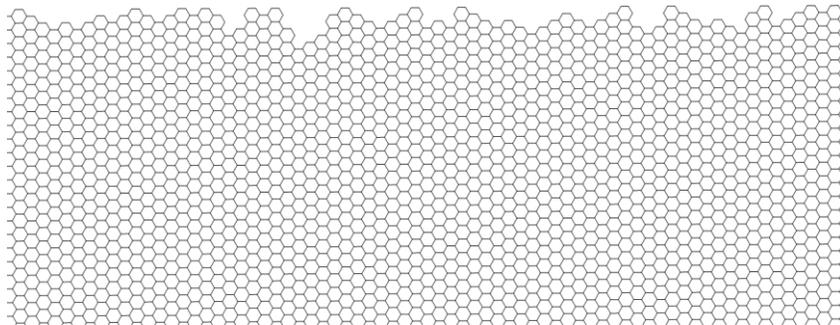
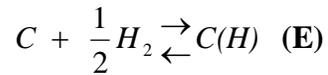
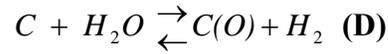


Figure 58: Plan de graphène comportant un bord rugueux de type attendu pour les particules de graphite SLX50.

Augmentation de la teneur en atomes bras de chaise

Pour augmenter la teneur en atomes bras de chaise d'un bord ressemblant à une côte, il faudrait gazéifier préférentiellement les atomes bras de chaise

(conjecture). Pour gazéifier préférentiellement les atomes bras de chaise, la réaction de gaz à l'eau a été choisie. En effet, une étude détaillée de la réaction du graphite avec la vapeur d'eau par Yang (Yang 1984) révèle le mécanisme de gazéification suivant :



avec **C(O)**: complexe de surface oxygéné et **C(H)**: complexe de surface hydrogéné.

Comme les sites zigzag sont les plus réactifs, ils devraient chimisorber préférentiellement l'hydrogène. La désactivation des atomes zigzag par celui-ci inhiberait leur gazéification favorisant ainsi celle des atomes bras de chaise. C'est pourquoi, cette réaction a été choisie pour gazéifier préférentiellement les bras de chaise. Pour ce faire, le graphite **SLX50** est mis en contact avec de l'argon humidifié après son passage dans un bulleur rempli d'eau distillée et chauffé à 950°C pendant un temps donné. Le débit appliqué est 5 l h⁻¹. L'étude morphologique en MET des particules de **SLX50** gazéifiées par la vapeur d'eau révèle des piqûres hexagonales (cf. figures 59(a) et (b)) et des bords tranchants (cf. figures 59(c) et (d)). Il n'y a pas ici d'effet coopératif à l'origine des strates caractérisant les bords des particules attaquées à l'oxygène à 600°C.

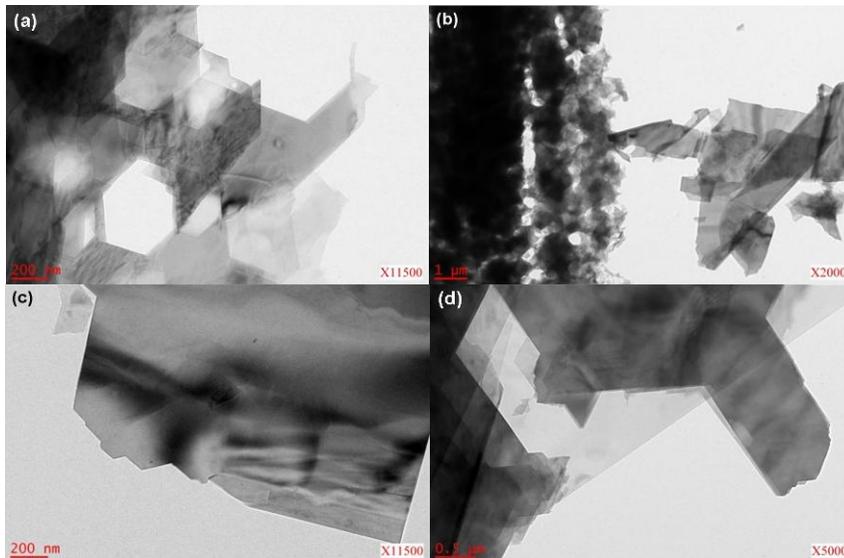


Figure 59: Morphologie des particules de graphite gazéifié partiellement à la vapeur d'eau à 950°C.

Détermination de l'orientation cristallographique des bords de particule de graphite partiellement gazéifié

La superposition en MET de l'image d'un bord avec son cliché de diffraction permet la détermination de son orientation cristallographique à condition que la rotation de l'image par rapport au cliché DEAS soit calibrée. La nature cristallographique des bords des graphites attaqués a ainsi été identifiée. La relation univoque (cf. annexe 1) entre l'espace direct (mode image) et l'espace réciproque (mode diffraction) repose sur les propriétés suivantes :

- Orientation

Le vecteur réciproque \mathbf{N}_{hkl} est perpendiculaire au plan du réseau direct : (hkl).

- Métrique

La norme des rangées des nœuds réciproques est l'inverse de la distance

interréticulaire d_{hkl} : $d_{hkl} = \frac{1}{\|\mathbf{N}_{hkl}\|}$.

Les bords zigzag et bras de chaise du graphite appartiennent respectivement à la famille de plans réticulaires {100} et {110}. La connaissance des distances interréticulaires d_{100} et d_{110} et celle de la direction des plans dans l'espace direct permet de représenter l'espace réciproque des plans {100} et {110}. Sans tenir compte de la différence des facteurs de structure des plans {100} et {110}, le cliché de diffraction de la zone de Laue d'ordre un d'une particule de graphite perpendiculaire au faisceau d'électrons est donné en figure 60.

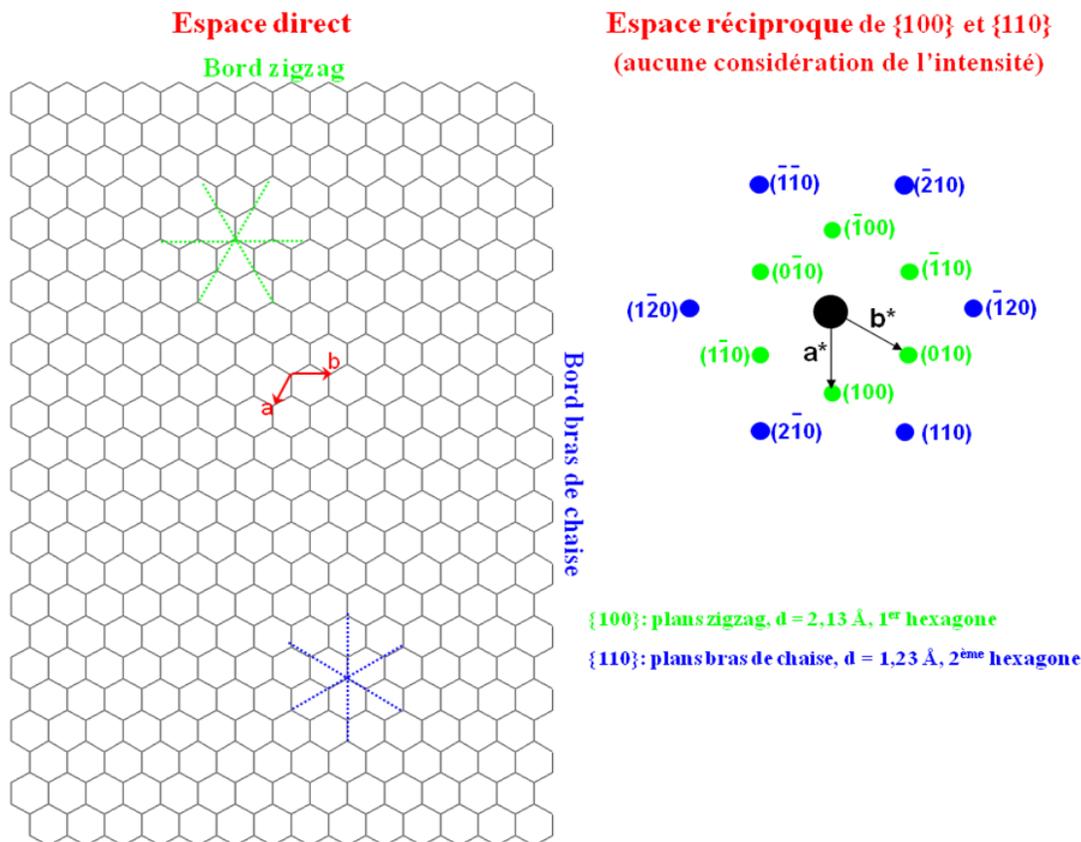
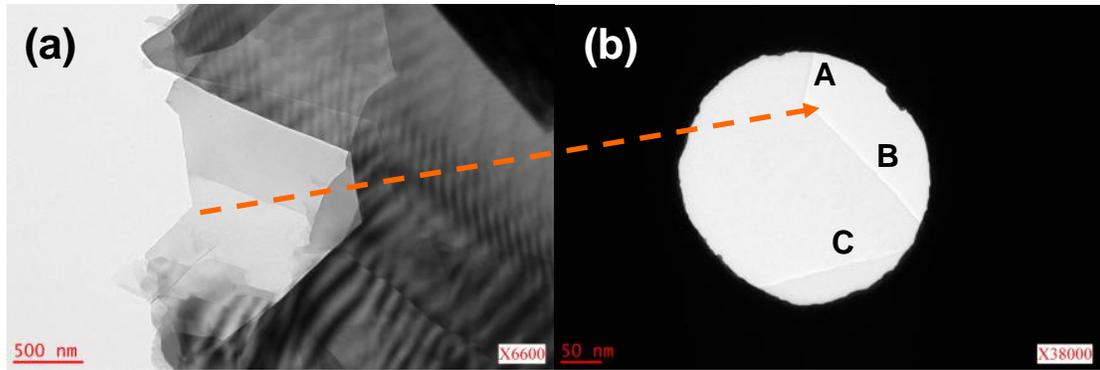
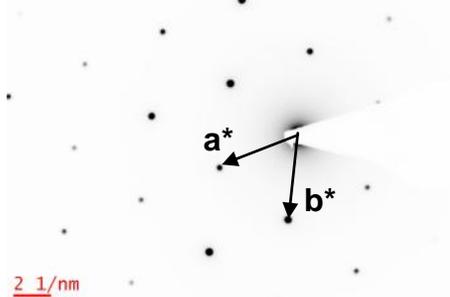


Figure 60: Relation univoque entre l'espace direct et l'espace réciproque des plans $\{100\}$ et $\{110\}$ d'une particule de graphite ; en microscopie électronique le réseau cristallin de l'espace direct de la particule de graphite n'est pas résolu (image de gauche = rectangle noir).

Les échantillons analysés sont : **SLX50 Air-600 20h** (26 % de perte en masse) et **SLX50 H₂O-950 220h** (34 % de perte en masse). L'annexe 10 donne l'ensemble des caractérisations des bords des particules appartenant à ces échantillons. La figure 61 avec le tableau 20 est un exemple d'indexation cristallographique de bord d'une particule appartenant à l'échantillon **SLX50 Air-600 20h** ; la figure 62 avec le tableau 21 en est un autre pour une particule appartenant à l'échantillon **SLX50 H₂O-950 220h**. Pour le **SLX50 Air-600 20h** (26 % de perte en masse), parmi les 8 bords caractérisés de manière satisfaisante, tous ont l'orientation cristallographique zigzag. Pour le **SLX50 H₂O-950 220h** (34 % de perte en masse), parmi les 9 bords caractérisés de manière satisfaisante, 8 ont l'orientation bras de chaise et 1 la zigzag.



(c) . [001] axe de zone



	[100]*	[010]*	[110]*	[100]*	[010]*	[110]*
angle (°)	22	83	143	203	262	322
	[110]*	[120]*	[210]*	[110]*	[120]*	[210]*
angle (°)	52	113	173 ^(a)	232	292	352

(a): caché par le "beamstop". L'angle correspondant est proposé d'après la symétrie (i.e. en ajoutant 60°).

Figure 61: Analyse de l'orientation cristallographique des bords d'une particule appartenant à l'échantillon SLX50 O₂-600 26 %. (a) Image des bords attaqués de la particule (b) Image de la zone (montrant trois bords rectilignes A, B et C) choisie pour le cliché DEAS (c) Cliché DEAS et tableau donnant les angles que font les directions des vecteurs réciproques avec l'horizontale (pour plus de détails : cf. annexe 10).

Bords	Angle mesuré (°)	Angle réel (correction en fonction du grandissement de l'image) (°)	[hk0]* angle théorique (°)	[hk0]* angle mesuré (°)	Orientations du bord
A	78	115	205	203 ± 5	zigzag
B	134	171	261	262 ± 5	zigzag
C	14	51	141	143 ± 5	zigzag

Tableau 20: Orientation cristallographique des bords: A, B et C de la figure 61 (b) (pour plus de détails : cf. annexe 10).

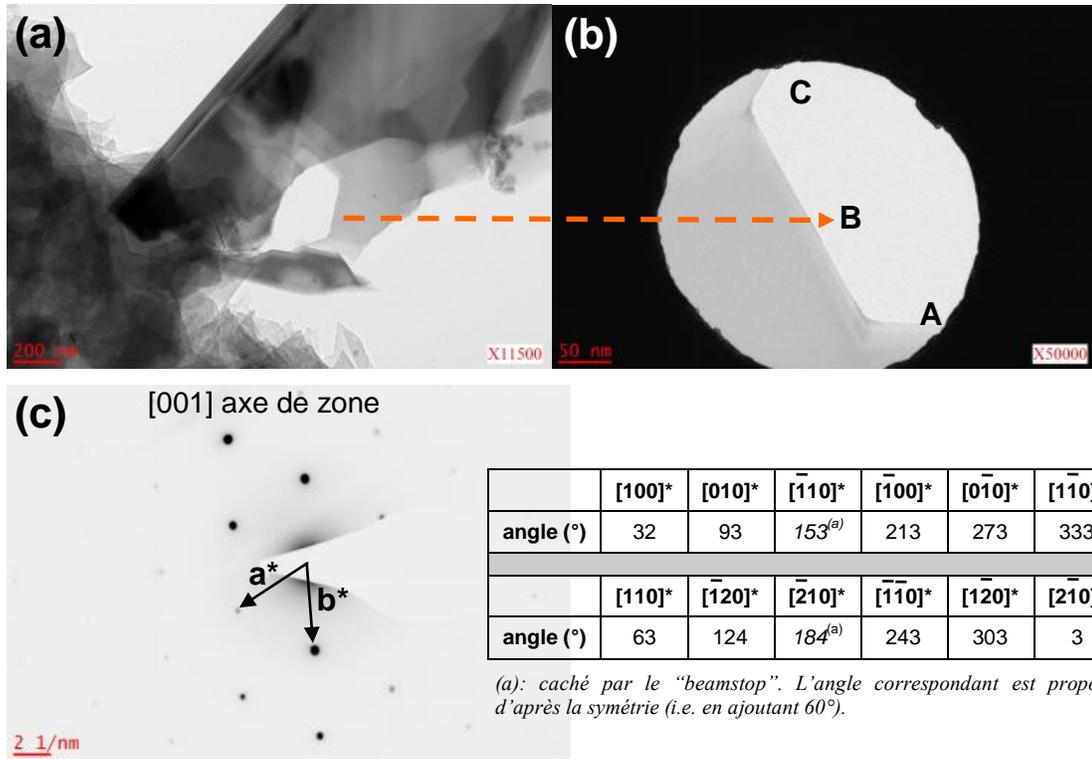


Figure 62: Analyse de l'orientation cristallographique des bords d'une particule appartenant à l'échantillon SLX50 H₂O-950 220h. (a) Image des bords attaqués de la particule (b) Image de la zone (montrant trois bords rectilignes A, B et C) choisie pour le cliché DEAS (c) Cliché DEAS et tableau donnant les angles que font les directions des vecteurs réciproques avec l'horizontale (pour plus de détails : cf. annexe 10).

Bords	Angle mesuré (°)	Angle réel (correction en fonction du grandissement de l'image) (°)	$[hk0]^*$ angle théorique (°)	$[hk0]^*$ angle mesuré (°)	Orientation du bord
A	359	29	119	124 ± 5	Bras de chaise
B	120	150	240	243 ± 5	Bras de chaise
C	60	90	180	184 ± 5	Bras de chaise

Tableau 21: Orientation cristallographique des bords: A, B et C de la figure 62 (b) (pour plus de détails : cf. annexe 10).

Comportement électrochimique de poudre de graphite ayant une grande proportion d'atomes zigzag et une ayant beaucoup de bras de chaise

Comme vu précédemment, le graphite **SLX50** gazéifié à l'oxygène à 600°C exfolie légèrement. La capacité irréversible du premier cycle augmente sensiblement avec la perte en masse en raison de l'accentuation du penchant à l'exfoliation (cf. annexe 11). Dans le cas de la gazéification à la vapeur d'eau, aucune exfoliation significative n'a été mise en évidence (cf. tableau 22 et annexe 11).

Graphites	Perte en masse (%)	S_{BET} (m² g⁻¹)	ASA (m² g⁻¹)	d_{ASA} = $\frac{ASA}{S_{BET}}$	Capacité irréversible 1^{er} cycle (%)
SLX50	0	3,4	0,10	0,029	12 ± 3
SLX50 H₂O-950 100h	19	2,8	0,14	0,05	18 ± 3
SLX50 H₂O-950 120h	21	2,8	0,13	0,046	16 ± 3
SLX50 H₂O-950 220h	34	2,1	0,10	0,048	11 ± 3
SLX50 H₂O-950 250h	38	2,3	0,09	0,039	15 ± 3

Tableau 22: Caractéristiques du graphite SLX50 traité à la vapeur d'eau et capacité irréversible du premier cycle.

Il apparaît que le graphite gazéifié à la vapeur d'eau est caractérisé, pour une perte en masse similaire, par une S_{BET} et une ASA plus faibles que celles du graphite attaqué à l'oxygène (cf. tableaux 15 et 22). En revanche, leur densité de sites actifs est similaire (~0,05), indiquant que leur réactivité vis-à-vis de l'oxygène à 300°C est proche. Or, d'après l'étude cristallographique de leurs bords, le graphite **SLX50** gazéifié à la vapeur d'eau a probablement une majorité de bords de configuration bras de chaise et celui attaqué à l'oxygène de plans de bord de type zigzag. Ceci contredit l'hypothèse où l'ASA (considérer la teneur atomique en sites actifs et non leur surface calculée suivant le postulat qu'ils appartiennent à la famille de plans zigzag {100}) varie avec le ratio Cb/Cz.

Les graphites **SLX50** gazéifié à l'oxygène ou à la vapeur d'eau ont un comportement électrochimique rigoureusement différent. Le premier exfolie, le

deuxième n'exfolie pas. Le premier a une forte teneur en bords zigzag, le deuxième en bords bras de chaise. L'état actuel de nos résultats ne permet pas d'attribuer de manière certaine la tendance à l'exfoliation à la présence de bords zigzag. En effet, seule une analyse *in situ* le pourrait. Cependant, la différence de réactivité des atomes zigzag et bras de chaise, connue dans le domaine de la gazéification du graphite, devrait affecter la formation de la SEI sur les plans de bord, siège de la co-intercalation de solvant responsable de l'exfoliation.

3.3 Conclusions

L'influence de la chimie et réactivité de surface du graphite sur le premier cycle a été déterminée. En résumé, les résultats importants de ce chapitre sont :

- Les complexes de surface oxygénés ne jouent pas de rôle particulier vis-à-vis de la décomposition de l'électrolyte tandis que les complexes hydrogénés sont à l'origine d'une légère exfoliation du graphite **SLX50**.
- Une faible teneur en sites actifs, à savoir pour le **SLX50** : $ASA < 0,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, est responsable d'une exfoliation systématique, indépendante de la nature et quantité de complexes de surface oxygénés.
- La valeur seuil d'ASA contrôlant l'exfoliation du **SLX50** ne peut être généralisée à d'autres graphites. L'absence de normalisation précise de l'ASA avec la taille moyenne de cristallite (densité de sites actifs) peut expliquer cet échec. Cependant, c'est probablement la transposition de la réactivité du plan de bord vis-à-vis de l'oxygène (donnée par l'ASA) à celle vis-à-vis de l'électrolyte qui fait de l'ASA un paramètre non prédictif du penchant à l'exfoliation.
- Une forte teneur en atomes de bord zigzag du graphite **SLX50** semble induire une légère exfoliation.
- La capacité irréversible du premier cycle en l'absence d'exfoliation dépend linéairement de la surface spécifique et non de l'ASA.

La formation de la couche SEI lors du premier cycle de charge-décharge dans les cellules à ions lithium est la principale source de perte spécifique de charge. La SEI des plans de bord du graphite diffère de celle des plans de base. Elle est plus épaisse (Peled, Bar Tow et al. 2001; Peled, Golodnitsky et al. 2004) et n'est pas au

sens strict une couche surfacique de passivation puisqu'elle pénètre dans le cristal à une profondeur de l'ordre de la dizaine de nanomètres (Inaba, Siroma et al. 1996; Inaba, Kawatate et al. 1999). Elle est bâtie en deux étapes. La première est la co-intercalation de solvant. La deuxième est la décomposition du solvant co-intercalé en produits stables entre les plans de graphène. Lorsqu'il y a instabilité des produits formés dans les espaces interplanaires, le graphite exfolie dramatiquement car la SEI ne constitue pas de barrière au passage du solvant. Ce mécanisme a été proposé pour la première fois par Besenhard (Besenhard et Fritz 1974; Wagner, Albering et al. 2005). Dans le cadre de ce mécanisme, comment peut-on comprendre l'influence de la réactivité des atomes de bord sur le penchant à l'exfoliation ? En effet, la réponse à cette question pourrait expliquer pourquoi diminuer la réactivité des plans de bord (cf. effet de l'ASA) ou augmenter la teneur en atomes de bord zigzag ou créer des complexes hydrogénés sur les plans de bord favorise l'exfoliation.

***Chapitre 4 : Modèle d'inhibition de la co-intercalation
de solvant par les fautes d'empilement rhomboédrique***

4.1 Influence du graphite rhomboédrique sur le penchant à l'exfoliation

4.1.1 Méthode de détermination de la teneur en graphite rhomboédrique via FULLPROF

La quantification massive de la phase rhomboédrique (3R) par affinement Rietveld requiert une modélisation correcte des pics du diffractogramme. On observe pour la phase hexagonale (2H) une forte anisotropie de largeur des raies. La figure 63 donne la largeur à mi-hauteur des raies de la phase 2H pour les graphites **SLX50**, **SLX50 Ar-1200** (traité sous argon à 1200°C pendant une heure) et **SLX50HT**, déterminée à partir de diffractogrammes réalisés sur le Stoe STADI P. La fonction de résolution de l'appareil, obtenue à partir d'une poudre de silicium dépourvu de défauts cristallins, est aussi représentée. On constate que la largeur à mi-hauteur des raies (00l), (hk0) est proche de la fonction de résolution tandis que les raies (hkl) sont larges. Quel que soit le traitement du graphite **SLX50**, cette anisotropie s'exprime de façon similaire.

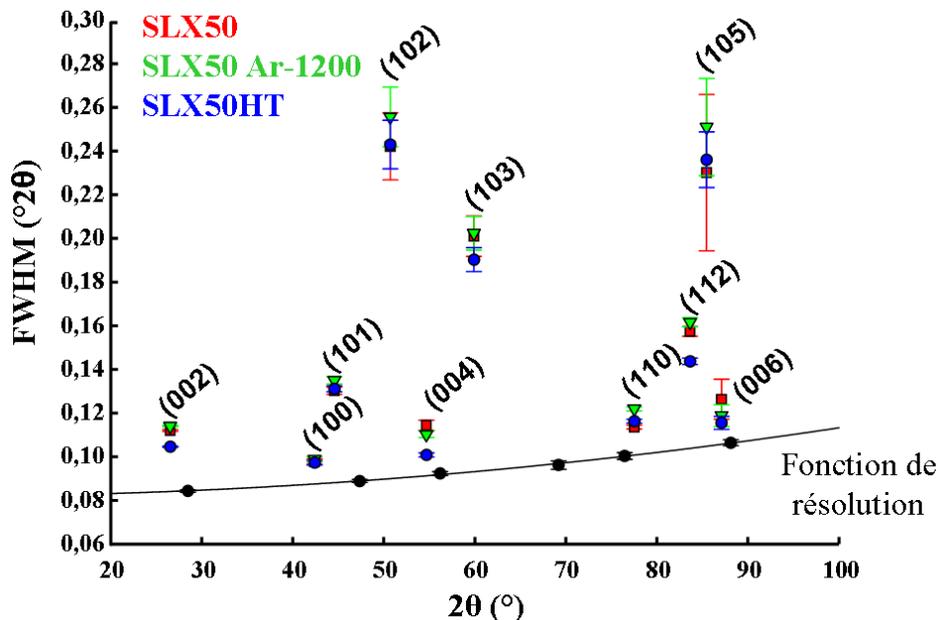


Figure 63: Comparaison entre la résolution instrumentale du diffractomètre et les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des raies des graphites suivants : **SLX50**, **SLX50 Ar-1200** et **SLX50HT**.

Pour affiner tous les pics du diffractogramme, le modèle des harmoniques sphériques contenu dans FULLPROF a été choisi. Il permet de rendre compte d'effet anisotrope de taille de particules. Le choix de ce modèle est motivé par la qualité des affinements obtenus (cf. figure 64). Cependant, son sens physique est douteux. En effet, la forme des particules déduite de l'affinement des diffractogrammes par application des harmoniques sphériques ne correspond pas à celle observée en microscopie. C'est plutôt la présence de fautes d'empilement qui est à l'origine de l'anisotropie de la largeur des raies. Or, la modélisation de celles-ci nécessiterait l'élaboration d'un logiciel sophistiqué... Par conséquent, le modèle des harmoniques sphériques permet d'établir une teneur correcte de la phase 3R (puisque le profil des pics est correctement ajusté) mais ne permet pas d'établir un modèle microstructural des poudres de graphite étudiées.

Pour rappel, le chapitre 3 révèle que la diminution de la teneur en phase 3R par traitement thermique sous argon semble conduire à l'exfoliation du graphite dans l'électrolyte 1M LiPF₆, EC:DMC (1:1 en masse). Il n'y a pas de certitude fondée sur des preuves expérimentales, irréfutables. En effet, le découplage entre les deux paramètres suivants : phase rhomboédrique et réactivité, structure du plan de bord n'a pu être réalisé parfaitement. En effet, pour une ASA identique, la diminution de la phase rhomboédrique est corrélée à une augmentation du penchant à l'exfoliation. Les échantillons **SLX50** et **SLX50 Ar-1200** ont même ASA (0,10 m² g⁻¹) mais une teneur en phase rhomboédrique différente. Le dernier en a 2 % en moins. En outre, il exfolie légèrement (plateau caractéristique). Sa capacité irréversible est de ~34 %. Si la constance de l'ASA peut être considérée comme une invariabilité des propriétés du plan de bord alors la phase 3R influence effectivement le penchant à l'exfoliation. Par ailleurs, en l'absence de phase rhomboédrique (graphite **SLX50HT**), par oxydation à haute température : échantillon **SLX50HT trempé à 1300°C dans l'air**, l'exfoliation est prévenue. L'analyse de la morphologie en MET des bords du graphite oxydé révèle des bords désorganisés. De plus, l'ASA a augmenté significativement (de 0,01 à 0,30 m² g⁻¹). Par conséquent, la réactivité ou structure du plan de bord contrôle ici la tendance à l'exfoliation. Cette expérience est plus probante que dans le cas précédent. Elle légitime l'affirmation suivante : la désorganisation des plans de bord d'un

graphite hautement cristallin en l'absence de phase rhomboédrique empêche son exfoliation dans l'électrolyte 1M LiPF₆, EC:DMC (1:1 en masse). Néanmoins, elle ne permet pas de conclure quant à l'influence de la phase 3R. En effet, seule l'influence des propriétés du plan de bord est ici mise en lumière. Pour prouver incontestablement que le graphite rhomboédrique ne joue aucun rôle sur le penchant à la co-intercalation de solvant, il faudrait mettre en évidence, pour une réactivité ou une structure donnée du plan de bord, que la diminution de la concentration en phase 3R n'affecte pas le premier cycle de charge. Enfin, d'un point de vue théorique (cf. paragraphes suivants), il est vraisemblable que les fautes d'empilement rhomboédrique inhibent la co-intercalation de solvant.

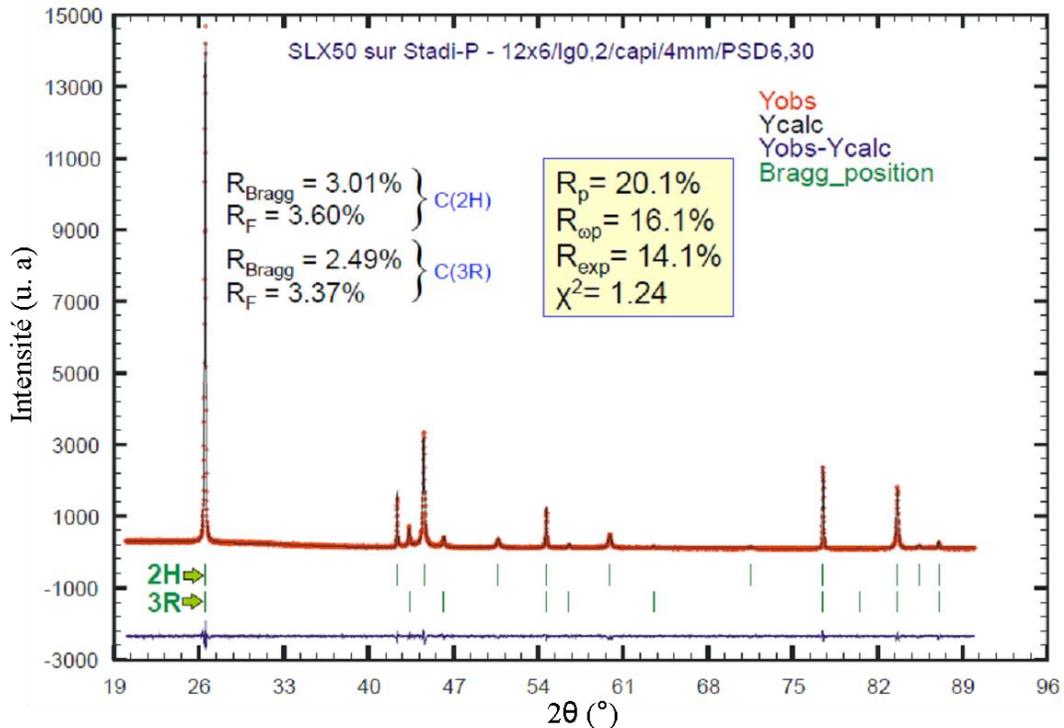


Figure 64: Affinement du diffractogramme du graphite SLX50 par application du modèle des harmoniques sphériques, le profil est correctement ajusté comme le montrent les critères de qualité (expliqués dans le manuel FULLPROF).

4.1.2 Propriétés des deux dislocations partielles de Shockley entourant une faute d'empilement rhomboédrique

Une dislocation est un défaut linéaire délimitant dans un cristal une région qui a glissé. La disposition relative des atomes dans celle-ci n'est pas celle définie par la

structure cristalline. Une dislocation parfaite est défini par un vecteur de Burgers (qui traduit la distorsion du réseau atomique) égal à un vecteur de translation du réseau. Une dislocation imparfaite est caractérisée par un vecteur de Burgers qui n'est pas égal à un vecteur de translation du réseau.

Une dislocation basale, parfaite du graphite a pour vecteur de Burgers les vecteurs suivants (Delavignette et Amelinckx 1962) : \mathbf{AB} , \mathbf{AC} , \mathbf{AD} , $-\mathbf{AB}$, $-\mathbf{AC}$, $-\mathbf{AD}$ (cf. figure 65). Comme l'énergie d'une dislocation est proportionnelle au carré du vecteur de Burgers (W. T. Read 1953), la dissociation de cette dislocation basale, parfaite en deux imparfaites, appelées dislocations partielles de Shockley (limite d'une faute d'empilement se terminant à l'intérieur du cristal) est favorable. Soit :

$$\mathbf{AB} = \mathbf{A}\boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma}\mathbf{B} \text{ ou } \mathbf{AB} = \mathbf{A}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\beta}\mathbf{B} \quad (8)$$

$$\text{on a } AB^2 = a^2, A\sigma^2 = \sigma B^2 = A\beta^2 = \beta B^2 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{3}\right)^2 = \frac{a^2}{3}$$

L'énergie requise pour former deux imparfaites de Shockley représente donc deux tiers de celle d'une dislocation parfaite. La dissociation d'une dislocation parfaite en deux partielles de Shockley a deux chemins possibles (cf. figure 65). Soit une séquence hexagonale parfaite ABABABAB. Si une partie du cristal glisse au niveau d'une couche A notée \mathbf{A} et si la région qui a glissé est strictement à l'intérieur de celui-ci alors une faute d'empilement, entourée de deux dislocations imparfaites, est créée. Considérons la dissociation suivante : $\mathbf{AB} = \mathbf{A}\boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma}\mathbf{B}$. Elle implique pour la première partielle le changement de la séquence ABAB \mathbf{A} BAB en ABABCACA. Elle implique pour la deuxième partielle le changement de la séquence ABABCACA en ABABABAB. Considérons la dissociation suivante : $\mathbf{AB} = \mathbf{A}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\beta}\mathbf{B}$. Elle implique pour la première partielle le changement de la séquence ABAB \mathbf{A} BAB en ABABBCBC. Comme précédemment, la deuxième partielle rétablit la séquence hexagonale initiale. On remarque donc que la dissociation de la dislocation parfaite en imparfaite selon $\boldsymbol{\beta}$ conduit à une séquence où les couches graphitiques sont en vis-à-vis (AA ou BB ou CC). Ceci est défavorable énergétiquement et sera considéré par la suite comme interdit. Par ailleurs, les vecteurs $\mathbf{A}\boldsymbol{\sigma}$ ou $\mathbf{A}\boldsymbol{\beta}$ sont équivalents par rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe ternaire.

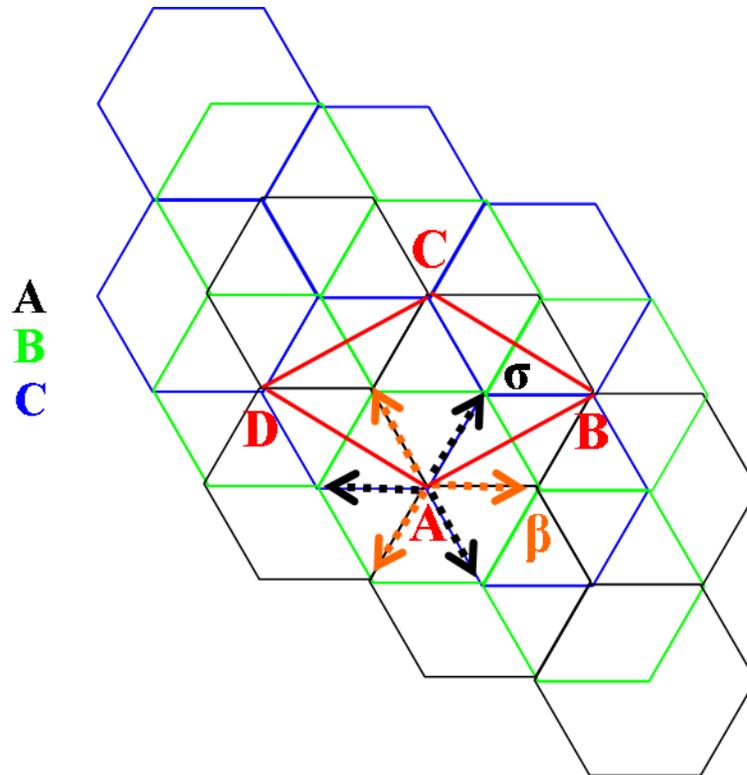


Figure 65: Dissociation d'une dislocation parfaite (vecteur de Burgers égal à un vecteur de translation du réseau) en deux imparfaites (vecteur de Burgers égal à une liaison C-C). Trois couches graphitiques en empilement rhomboédrique : ABC sont représentées. La dissociation en deux imparfaites comporte deux possibilités. Par exemple, AB peut se dissocier en $A\sigma + \sigma B$ ou $A\beta + \beta B$. En glissant au niveau d'une couche A (en noire sur la figure), l'imparfaite $A\sigma$ change une séquence ABABAB en ABCACA tandis que la $A\beta$ change une séquence ABABAB en ABBCBC. La dernière possibilité doit requérir beaucoup d'énergie puisqu'un empilement en vis-à-vis (AA ou BB ou CC) apparaît.

Imaginons qu'une partie du cristal glisse. La limite de la région qui a glissé est une courbe fermée. Par conséquent, la dislocation, qui est la limite de la région ayant glissé, doit se fermer sur elle-même ou se terminer à la surface du cristal. Imaginons une faute d'empilement rhomboédrique sous forme de ruban à l'intérieur d'un cristal de graphite. Ce ruban est délimité par deux dislocations partielles qui traversent le cristal. Donc, la largeur du ruban est strictement à l'intérieur du cristal tandis que sa longueur est égale à celle du cristal dans la direction du ruban. Plaçons-nous à l'intérieur du ruban et observons la structure de la région qui délimite le graphite

hexagonal et celui affecté d'une faute d'empilement rhomboédrique (cf. figure 66). On observe qu'un empilement rhomboédrique est créé par glissement d'une partie du cristal selon un vecteur $\mathbf{A}\sigma$. Entre la zone intacte et celle qui a glissé, une déformation de la maille existe : elle est le lieu de la dislocation imparfaite (cf. figure 66). La figure 67 montre comment déterminer le vecteur de Burgers de la dislocation partielle. Le défaut de fermeture du circuit de Burgers est le vecteur de Burgers, ici égal à une liaison C-C de direction donnée par $\mathbf{A}\sigma$ puisque la faute d'empilement est du type ABCACA. La figure 68 représente la dislocation dans le plan basal. On y observe qu'aucune liaison C-C n'est rompue. C'est la déformation des noyaux benzéniques qui constitue la dislocation. Pour la partielle dessinée, le vecteur de Burgers est incliné de 30° par rapport à la ligne de dislocation : la dislocation a donc un caractère mixte coin-vis. La deuxième dislocation partielle est décrite en figure 69. C'est une dislocation coin. Enfin, le ruban délimité par les deux partielles en projection selon l'axe \mathbf{c} est dessiné en figure 70. La déformation des noyaux benzéniques a été dessinée sur une seule couche. Or, elle a lieu sur les deux. Pour des raisons pratiques, la représentation de la déformation sur une seule couche suffit car elle traduit parfaitement la déformation relative des noyaux benzéniques d'une couche vis-à-vis de sa voisine. L'existence de ces dislocations imparfaites enserrant une faute d'empilement rhomboédrique a été prouvée en MET (Williamson 1960; Delavignette et Amelinckx 1962) et STM (Snyder, Gerberich et al. 1993; Ouseph 2009).

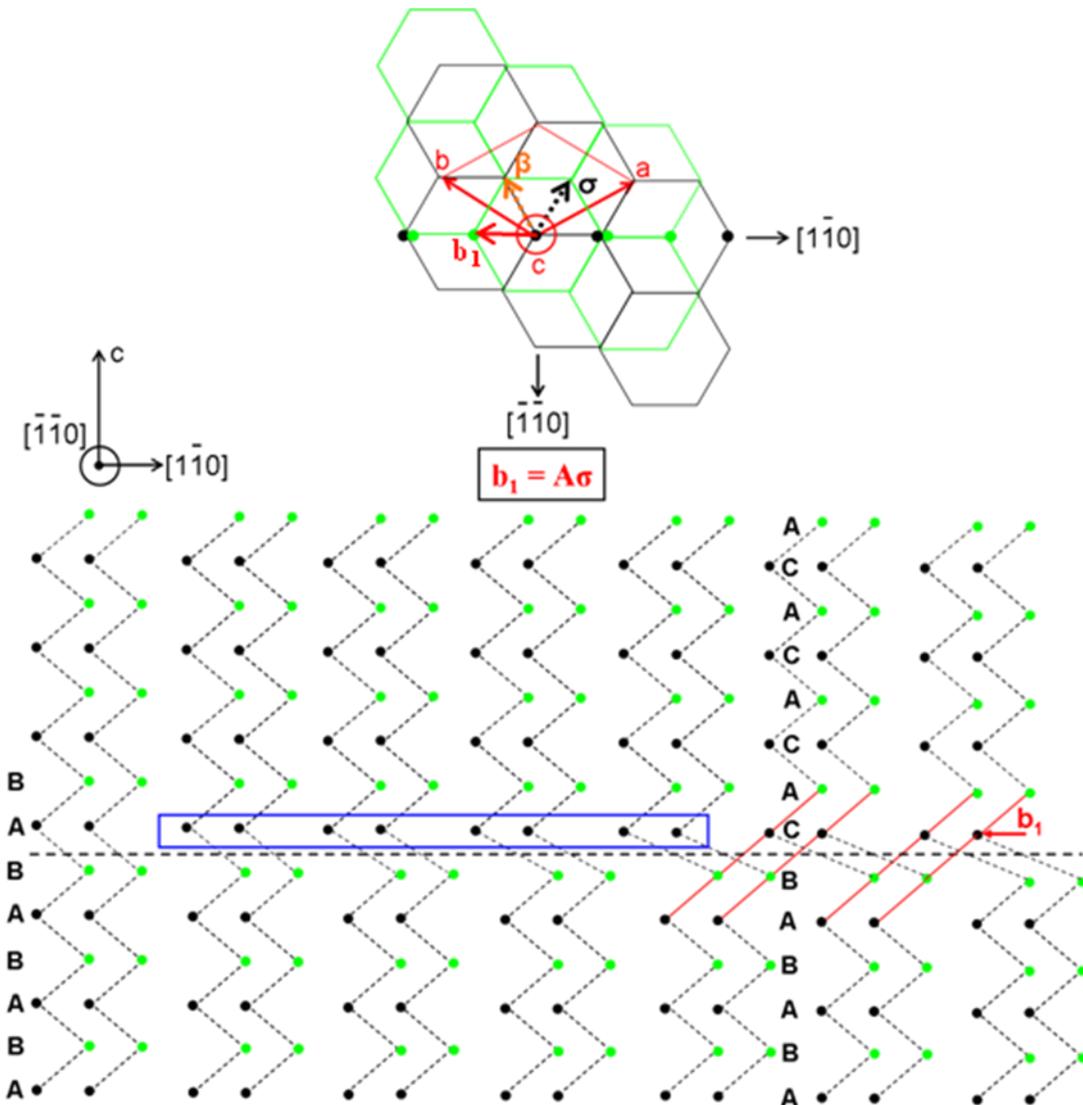


Figure 66: Représentation d'une dislocation partielle en projection selon $[\bar{1}\bar{1}0]$. Le vecteur b_1 est son vecteur de Burgers. La zone déformée de la couche où la faute d'empilement a lieu est entourée en bleu.

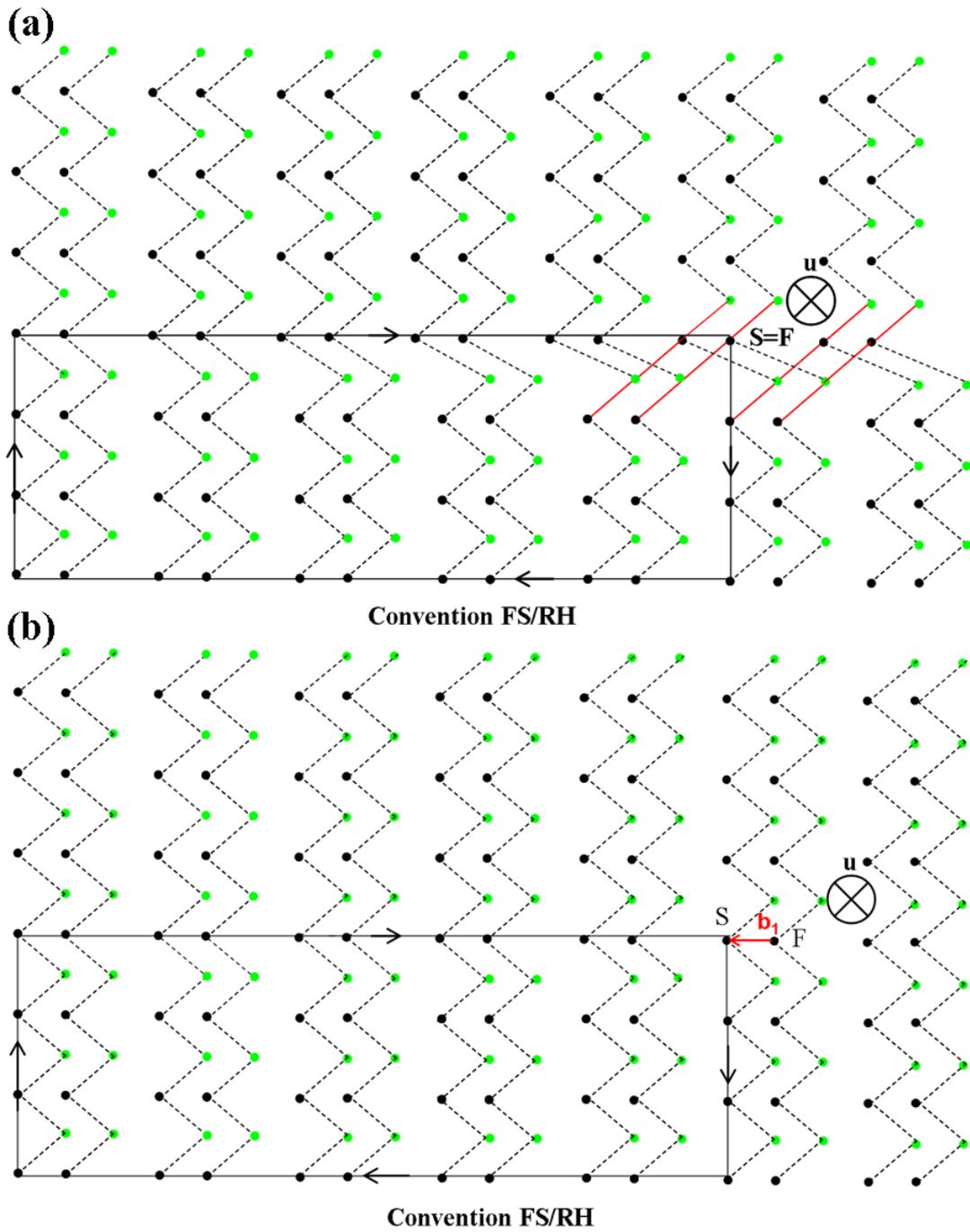


Figure 67: Détermination du vecteur de Burgers de la dislocation présentée en figure 66, (a) circuit de Burgers fermé passant par la matière parfaite et celle désordonnée (b) circuit de Burgers à défaut de fermeture dans la matière parfaite. La convention FS/RH « Finish-Start/Right-Hand circuit » définit sans ambiguïté le sens du vecteur de Burgers, u étant la direction de la dislocation.

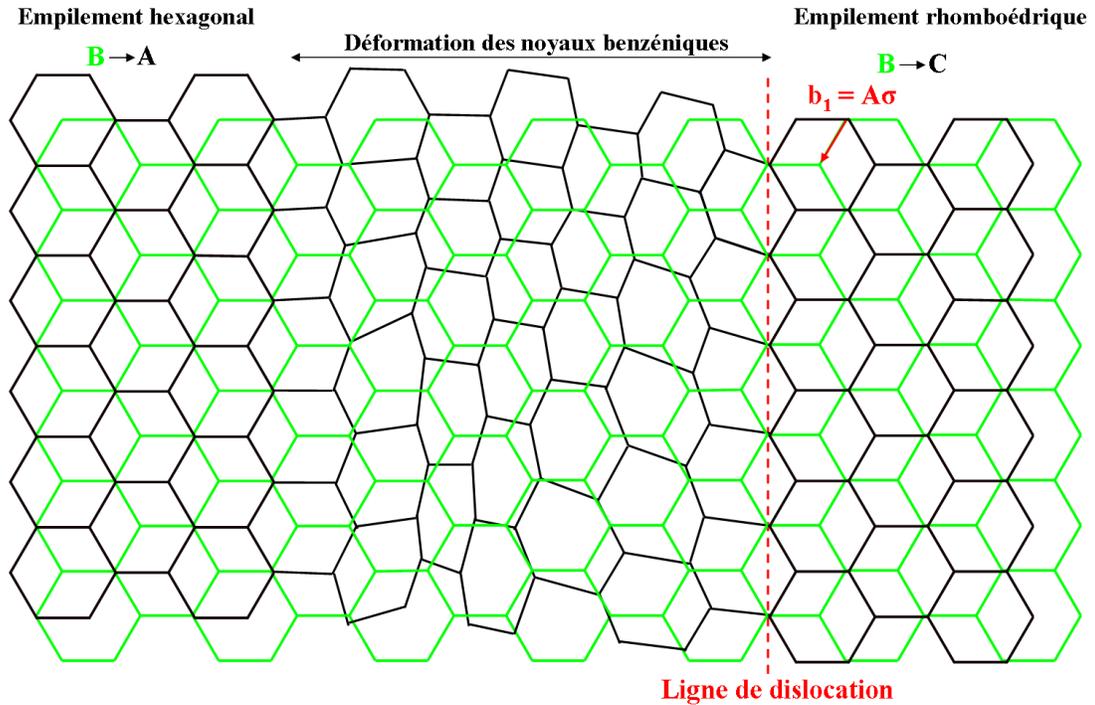


Figure 68: Représentation de la dislocation partielle de vecteur de Burgers $A\sigma$ en projection selon l'axe c .

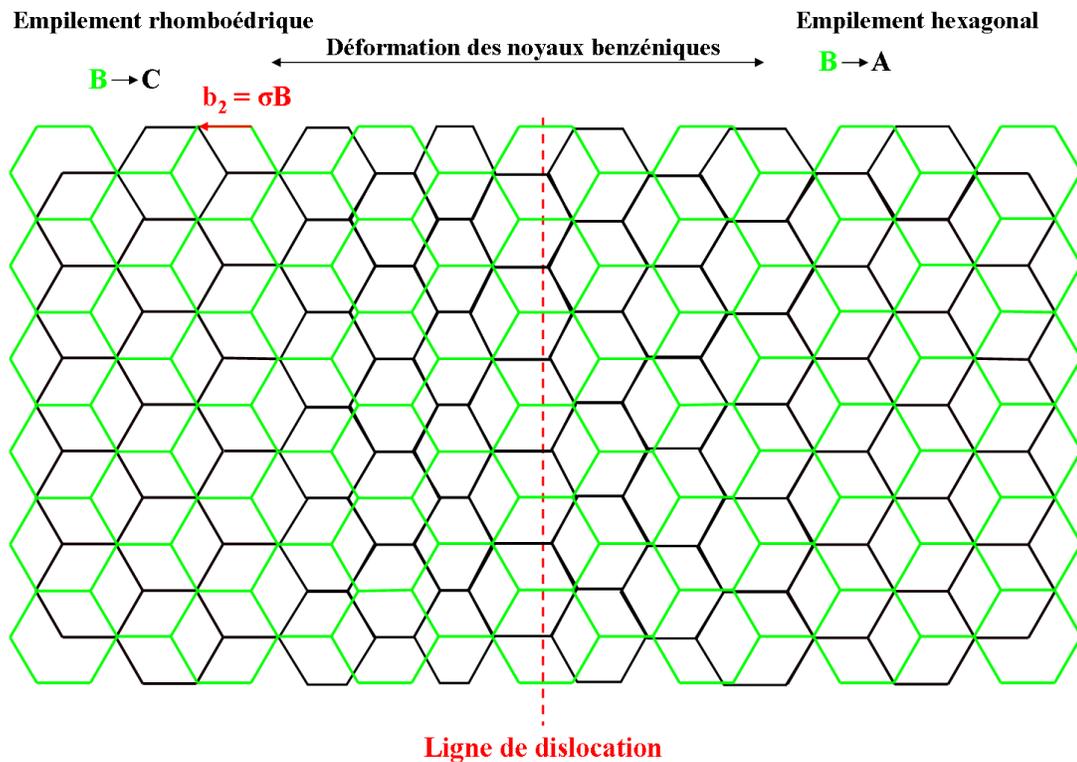


Figure 69: Représentation de la dislocation partielle de vecteur de Burgers σB en projection selon l'axe c .

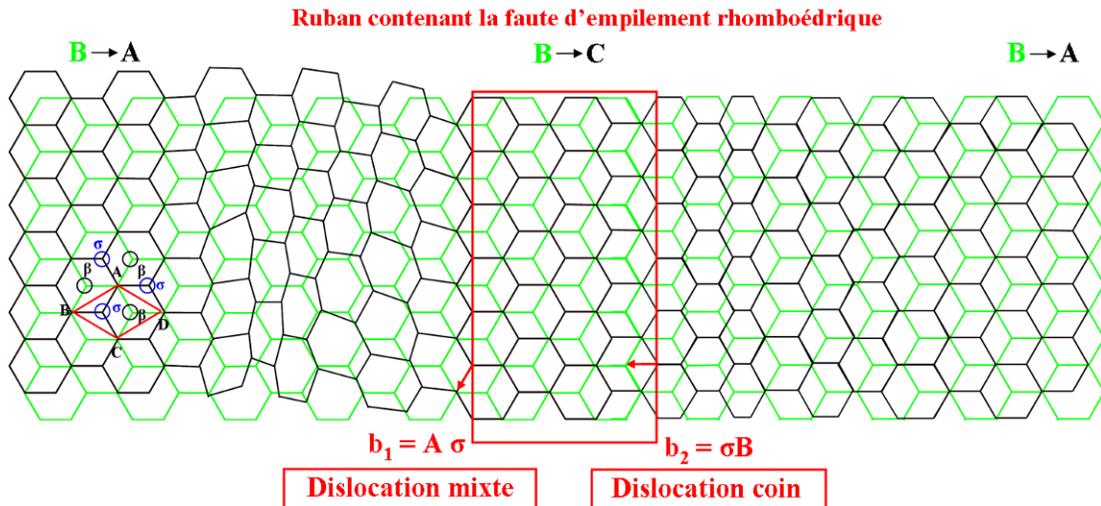


Figure 70: Représentation d'une faute d'empilement rhomboédrique sous forme de ruban enserré par deux dislocations imparfaites de Shockley.

4.1.3 Interaction entre les dislocations partielles de Shockley et la dislocation du front d'intercalation

Wagner (Wagner, Albering et al. 2005) a mis en évidence par DRX la formation éphémère d'un composé ternaire d'intercalation du graphite avec le lithium et le carbonate de propylène. La co-intercalation de celui-ci est instable : elle conduit à l'exfoliation du graphite. L'origine de celle-ci n'est pas connue. Cela peut être la co-intercalation seule ou le gaz formé lors de la décomposition du solvant ou les deux. En revanche, il est certain que l'exfoliation succède à la co-intercalation de solvant. Diminuer la profondeur de co-intercalation de solvant doit *a priori* réduire le degré d'exfoliation. C'est pourquoi, l'influence de défauts cristallins comme les dislocations partielles de Shockley sur la co-intercalation doit être considérée.

De nombreux solvants organiques peuvent être co-intercalés avec des alcalins dans le graphite (Bonnetain, Touzain et al. 1977; Beguin, Setton et al. 1979; Mizutani, Ihara et al. 1996; Mizutani, Abe et al. 2001). Les stades formés sont variables. Soit une couche d'insérat de lithium entouré de sa sphère de solvation dans le cristal. Si la couche ne traverse pas entièrement le cristal alors le front d'intercalation est le lieu d'une dislocation de vecteur de Burgers ayant une composante selon l'axe **c** et une dans le plan (**a**, **b**) (cf. figure 71). Comme les couches voisines de l'insérat sont en empilement AA, la dernière composante est de

type $\mathbf{A}\beta$ si c'est la couche A de la figure 65 qui glisse. Pour étudier qualitativement l'interaction entre les dislocations partielles d'une faute d'empilement rhomboédrique et le front d'intercalation d'une couche de lithium, il suffit de comparer leurs vecteurs de Burgers. Il y a interaction si les vecteurs de Burgers ne sont pas parallèles ; dans le cas contraire, les deux dislocations se repoussent si les vecteurs ont même sens ou s'attirent s'ils sont en sens opposé (Heerschap, Delavignette et al. 1964). En considérant que le glissement est opéré au niveau de la couche A de la figure 72, on doit analyser tous les cas de figure possibles d'interaction d'une dislocation parfaite AB dissociée en $\mathbf{A}\sigma$ et $\sigma\mathbf{B}$ avec le front d'intercalation de vecteur de Burgers dans le plan (\mathbf{a}, \mathbf{b}) égal à $\mathbf{A}\beta$. D'après la figure 72, trois cas doivent être considérés :

- 1) $\sigma_1\mathbf{B}$ et $\mathbf{A}\beta_1$: il y a répulsion avec la première partielle car les vecteurs de Burgers sont parallèles et ont même sens.
- 2) $\sigma_1\mathbf{B}$ et $\mathbf{A}\beta_2$: il y a interaction avec la première partielle ($\sigma_1\mathbf{B} + \mathbf{A}\beta_2 = \mathbf{A}\sigma_1$) puis répulsion avec la deuxième partielle car les vecteurs de Burgers de la dislocation résultant de l'interaction et la deuxième imparfaite sont parallèles et ont même sens.
- 3) $\sigma_1\mathbf{B}$ et $\mathbf{A}\beta_3$: il ya interaction avec la première partielle ($\sigma_1\mathbf{B} + \mathbf{A}\beta_3 = \mathbf{A}\sigma_2$) puis interaction avec la seconde partielle ($\mathbf{A}\sigma_2 + \mathbf{A}\sigma_1 = \mathbf{A}\beta_1$).

On retrouve ces trois situations pour les partielles $\mathbf{A}\sigma_2$ et $\sigma_2\mathbf{E}$ ou $\mathbf{A}\sigma_3$ et $\sigma_3\mathbf{D}$. En résumé, il y a lors de l'interaction d'une dislocation de front d'intercalation avec les partielles d'une faute d'empilement rhomboédrique deux cas de répulsion et un d'interaction. Par conséquent, en moyenne, les imparfaites gênent la progression du front d'intercalation au cœur de la particule. Si leur concentration est suffisante pour former un mur de dislocations et si elles sont situées préférentiellement aux contours des particules de graphite, elles devraient théoriquement inhiber l'intercalation et *a fortiori* la co-intercalation de solvant. Une faute d'empilement rhomboédrique étendue, cohérente (glissements $\Delta\Delta\Delta\Delta\dots$ ou $\Delta^*\Delta^*\Delta^*\Delta^*\Delta^*\dots$), telle qu'elle est présentée en annexe 2, se terminant à l'intérieur du cristal, implique nécessairement l'existence d'un empilement de dislocations partielles : la figure 73 montre qu'un plan de graphène sur deux contient alors les imparfaites de Shockley. Si un tel empilement d'imparfaites existe alors la diminution du penchant à l'exfoliation par la

présence de phase rhomboédrique, suggérée par certains résultats expérimentaux discutés en début de chapitre, pourrait être expliquée.

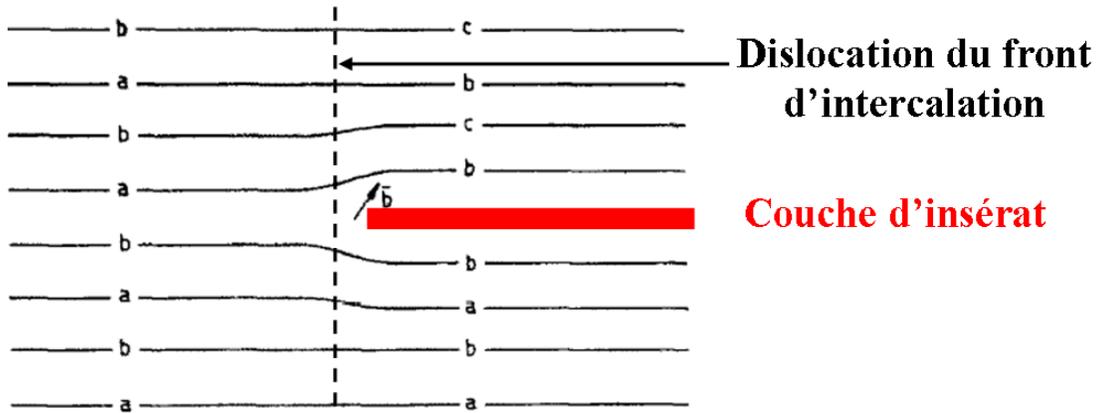


Figure 71: Dislocation délimitant une région vierge et une intercalée. Son vecteur de Burgers est oblique.

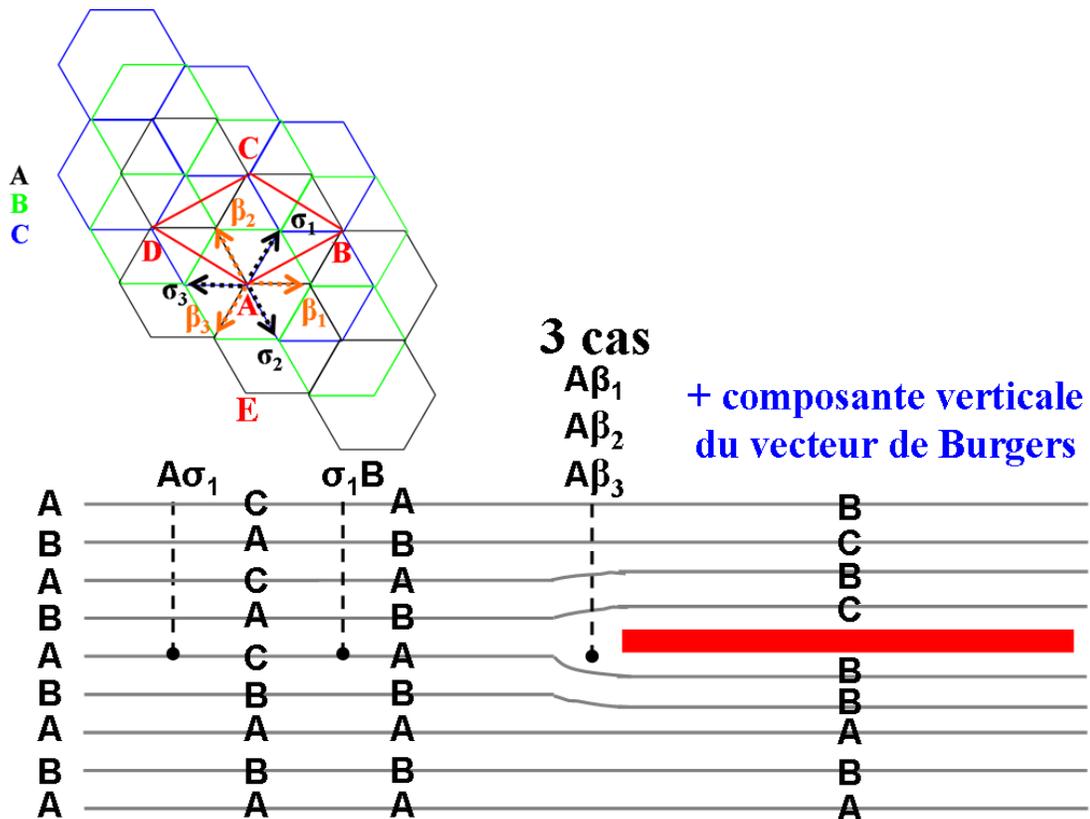


Figure 72: Interaction entre la dislocation du front d'intercalation et les dislocations partielles d'une faute d'empilement rhomboédrique. Il existe trois cas possibles.

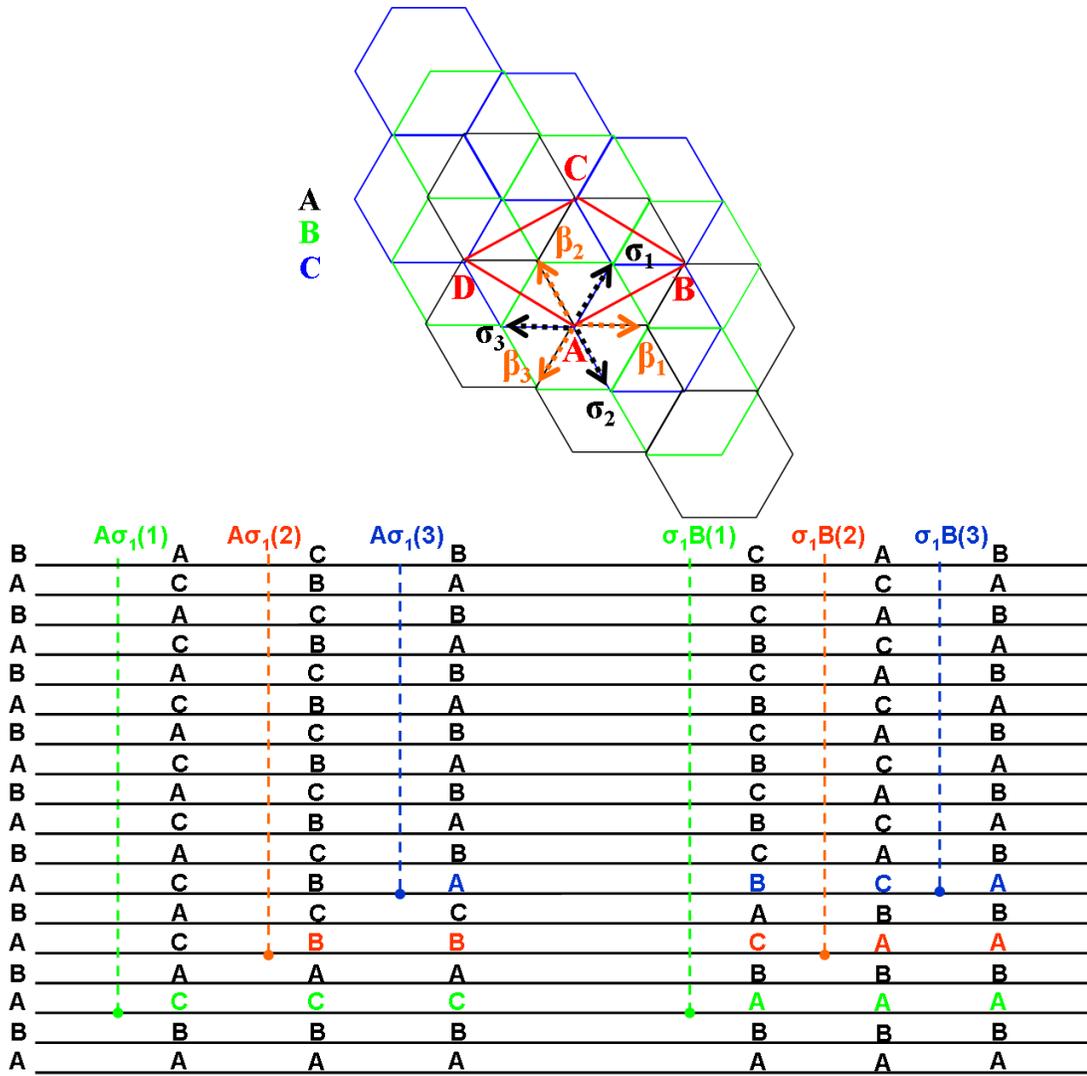


Figure 73: Empilement de dislocations partielles pour créer une faute d'empilement rhomboédrique étendue. Les trois paires d'imparfaites sont identiques. Elles se trouvent sur des couches séparées par la distance c (paramètre de maille du graphite hexagonal). La faute étendue est localisée en amont des trois imparfaites $\sigma_1 B(i)$ ($i = 1, 2, 3$) et en aval des trois imparfaites $A\sigma_1(i)$ ($i = 1, 2, 3$).

4.1.4 Présence d'imparfaites de Shockley dans le graphite SLX50

L'existence de dislocations basales, partielles du graphite peut être prouvée par analyse MET. La théorie expliquant le contraste produit par les dislocations est complexe (Whelan et Hirsch 1957; Hirsch, Howie et al. 1960; Howie et Whelan 1961; Howie et Whelan 1962). Pour le graphite **SLX50**, l'observation des

dislocations partielles, basales est délicate car les particules ont tendance à être pliées. Quelques dislocations ont pu être observées (cf. figure 74). La distribution hétérogène des défauts dans la poudre de graphite et la difficulté de trouver des particules non pliées, isolées sur la grille d'observation ne permettent pas de quantifier ces dislocations basales.

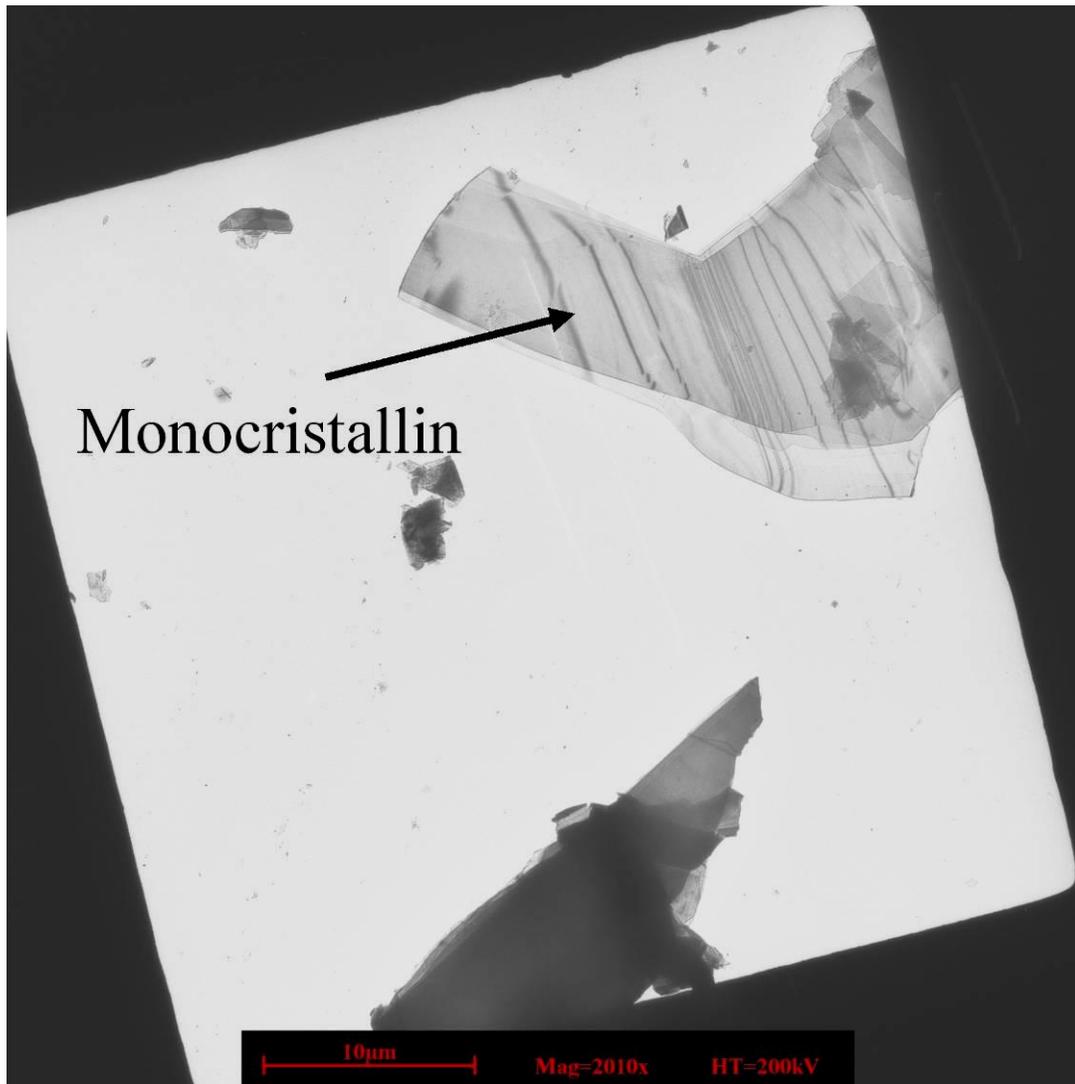


Figure 74: Image d'une particule contenant des dislocations basales, parallèles.

4.2 Conclusions

La preuve irréfutable, expérimentale de l'influence de la phase rhomboédrique sur la tendance à l'exfoliation ne peut être avancée à ce jour. Cependant, il a été montré que pour une ASA donnée ($0,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), la diminution de la teneur en phase 3R s'accompagne d'une augmentation de la capacité irréversible dont la cause est une légère exfoliation. Si la constance de l'ASA est interprétée comme une invariabilité des caractéristiques du plan de bord alors le graphite rhomboédrique est effectivement moins sensible à la co-intercalation de solvant. Par ailleurs, du point de vue théorique, les dislocations partielles associées aux fautes d'empilement rhomboédrique devraient en moyenne inhiber la co-intercalation de solvant. La phase 3R ne peut être construite qu'à partir de dislocations de Shockley empilées toutes les deux couches. On comprendrait alors que le mur discontinu de dislocations associé à cette phase puisse gêner la co-intercalation de solvant.

*Chapitre 5 : Comportement électrochimique du
graphite revêtu de pyrocarbone*

5.1 Nature du pyrocarbone déposé à la surface du graphite SLX50HT

5.1.1 Morphologie, orientation relative au graphite et microstructure du pyrocarbone

Rappel

Les électrodes composites constituées de particules à cœur graphitique et enveloppe carbonée possèdent d'excellentes performances électrochimiques. C'est leur capacité à empêcher la co-intercalation de solvant qui en est la cause. Or, à ma connaissance, il n'existe pas d'étude approfondie de l'influence des propriétés du pyrocarbone. *A priori*, sa microtexture est susceptible d'influencer le penchant à la co-intercalation de solvant. En effet, la densité du dépôt, étroitement liée à l'orientation azimutale des cristallites de carbone, devrait jouer un rôle important. C'est pourquoi, des dépôts de différente anisotropie ont été synthétisés en faisant varier la température de craquage et le temps de résidence du gaz précurseur. En raison de limitations expérimentales, le temps de résidence n'a pu être contrôlé quantitativement. Puisque la diminution du débit gazeux implique nécessairement l'augmentation du temps de résidence, le choix de différents débits a permis une maîtrise qualitative de celui-là. Par ailleurs, signalons que la pression de gaz est un paramètre important. Une pression faible inhibe la formation de suies (Millet 1965). Malheureusement, au cours de cette thèse, une seule pression a été étudiée : 1 atm. En résumé, pour acquérir une connaissance complète de l'influence des propriétés du pyrocarbone sur les performances électrochimiques d'une cellule à ions lithium, une multitude d'études serait requise. Mon travail sur le sujet devra donc être poursuivi.

La nomenclature des échantillons graphite-pyrocarbone préparés par craquage pyrolytique de propylène (mode opératoire détaillé dans le chapitre 2) et leur teneur en carbone est donnée dans le tableau 23. Trois températures ont été appliquées : 800, 950 et 1050°C ainsi que trois débits : 4, 20, 40 l h⁻¹. L'influence isolée de ces deux paramètres n'a pas été étudiée. Leur variation a été réalisée dans le but d'accroître ou de diminuer conjointement l'anisotropie du PyC. Pour rappel, diminuer la

température de craquage ou augmenter le temps de résidence (équivalent à diminuer le débit) entraîne l'augmentation de l'anisotropie.

SLX50HT revêtu de PyC	Taux de carbone (%)
CVD 800°C 9 h à 4 l h⁻¹	1,6
CVD 800°C 11 h à 4 l h⁻¹	2,1
CVD 800°C 15 h à 4 l h⁻¹	2,2
CVD 950°C 30 mins à 20 l h⁻¹	0,5
CVD 950°C 1 h à 20 l h⁻¹	1,6
CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹	11,5
CVD 950°C 5 h à 20 l h⁻¹	17
CVD 1050°C 10 mins à 40 l h⁻¹	3,7
CVD 1050°C 30 mins à 40 l h⁻¹	10,2

Tableau 23: Echantillons de graphite SLX50HT revêtu de PyC et teneur en carbone mesurée par analyse thermogravimétrique.

Mise en évidence de la formation de suies

Soient les trois types de PyC synthétisés : **CVD 800**, **CVD 950** et **CVD 1050**. Les échantillons **CVD 950** et **CVD 1050** révèlent la présence de particules sphériques (cf. figure 75). La figure de diffraction de celles-ci (cf. figure 76) met en évidence leur caractère semi-cristallin. En effet, les anneaux de Debye observés sont larges et peu intenses. La figure 77 donne le profil radial d'intensité de la section représentée en figure 76(b), obtenu grâce à l'utilisation du logiciel Image J, en fonction de la norme du vecteur de diffusion. Celui des réflexions du graphite y est superposé. Les réflexions (hk) du carbone constituant les particules sphériques apparaissent larges, peu intenses et asymétriques. Le caractère asymétrique des raies (10) et (11) indique le caractère turbostratique des particules sphériques de carbone. Au contraire, les réflexions (100) et (110) du graphite apparaissent symétriques, fines et intenses. La

saturation de l'intensité est à l'origine de la forme étrange du pic où le sommet apparaît comme tronqué. Le maximum des réflexions (hk) des particules sphériques de carbone est décalé par rapport au graphite vers de plus grandes valeurs de vecteur de diffusion. Ceci n'est pas dû à une contraction de la maille. Ce fait résulte du caractère turbostratique du carbone (cf. annexe 5).

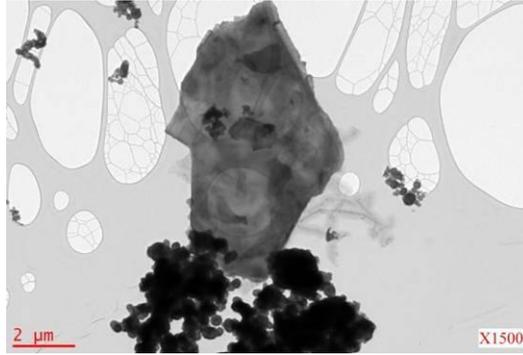


Figure 75: Paillette de graphite entourée d'amas de particules sphériques.

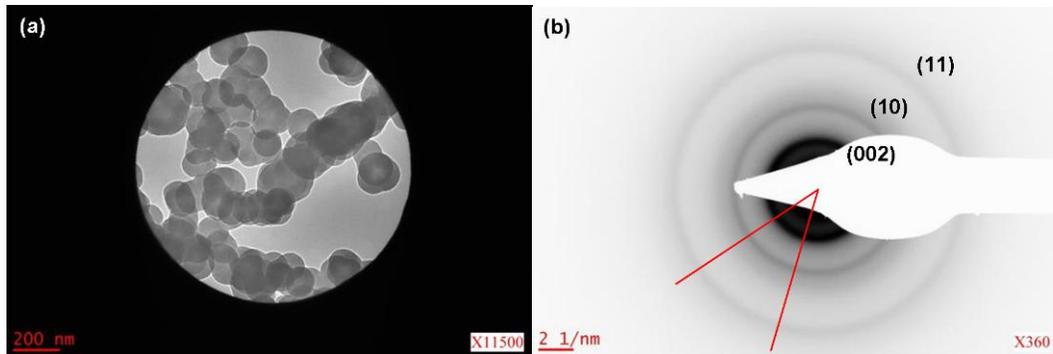


Figure 76: Analyse de particules sphériques de carbone (a) agrégat de particules formées par CVD à 1050°C (b) cliché de diffraction montrant la section angulaire sélectionnée pour établir le profil radial d'intensité de la figure 77.

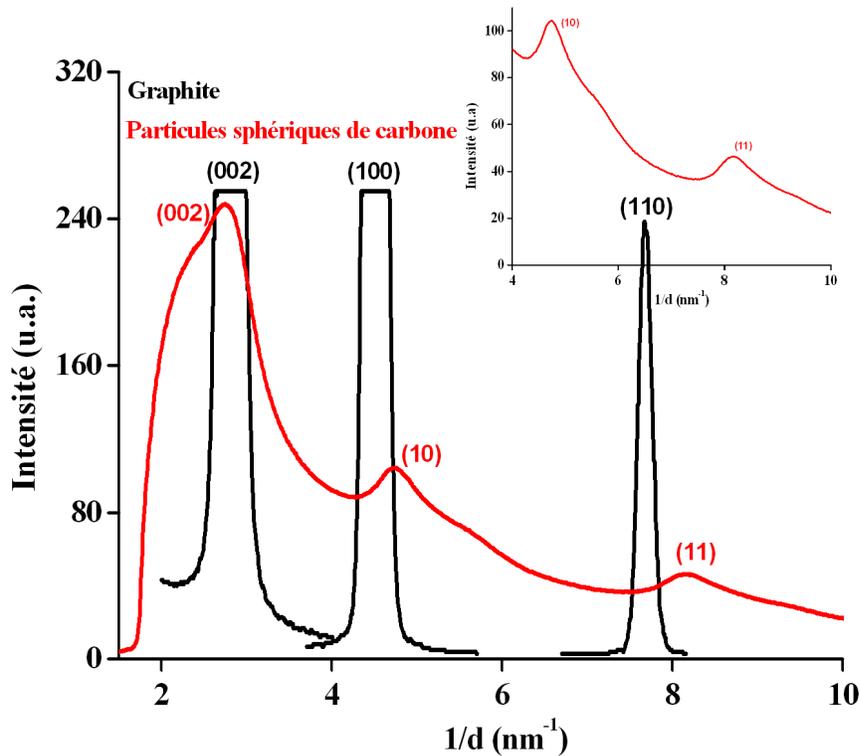


Figure 77: Profil d'intensité en fonction de la norme du vecteur de diffusion du graphite et de l'amas de particules sphériques de carbone imagé en figure 76(a) ; l'encart est un agrandissement du profil des raies (10) et (11) du carbone.

Pour comprendre la nature des particules sphériques, une analyse champ sombre des plans (002) a été réalisée. Les zones lumineuses au sein d'une particule sphérique apparaissent sous la forme d'un nœud papillon (cf. figure 78). Le déplacement de l'ouverture du diaphragme objectif sur l'anneau (002) entraîne la rotation du nœud papillon. A titre d'illustration, la figure 79 donne l'image en fond noir (002) des particules sphériques pour deux positions orthogonales de l'ouverture du diaphragme. Donc, les plans de graphène ont une orientation concentrique. De plus, on note qu'il y a coalescence des grains (cf. figures 78 et 79). L'analyse en franges de réseau (002) confirme la microtexture concentrique des particules sphériques (cf. figure 80) et leur coalescence (cf. figure 81). Par conséquent, ces particules sphériques sont des suies. Leur microtexture est représentée schématiquement en figure 82. Le craquage de propylène à la pression atmosphérique est à l'origine de leur formation. Il est observé que les échantillons de la famille **CVD 800** en possèdent peu tandis que ceux de la famille **CVD 1050** en possèdent le plus. Il

est difficile de déterminer pour chaque échantillon la teneur en suies. Par exemple, l'exploitation des variations de surface spécifique après CVD est périlleuse car celles-ci sont trop faibles.

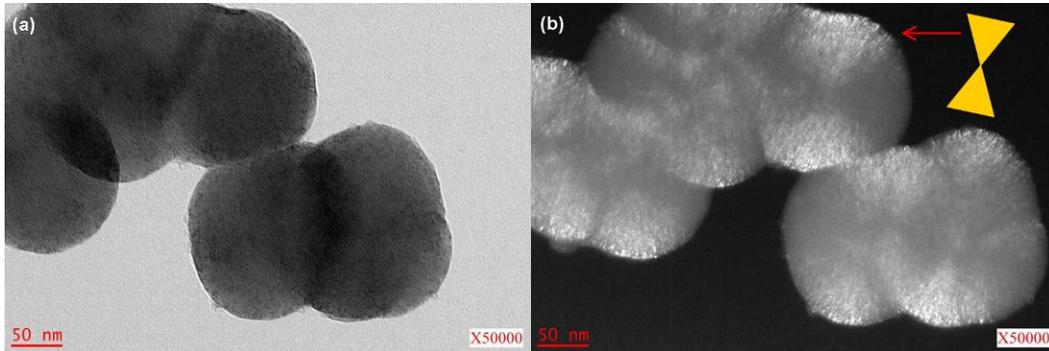


Figure 78: Microtexture des particules sphériques (a) particules sphériques de carbone formées massivement au cours de la CVD à 1050°C (b) image champ sombre associée des plans (002), un nœud papillon lumineux d'une particule est représenté.

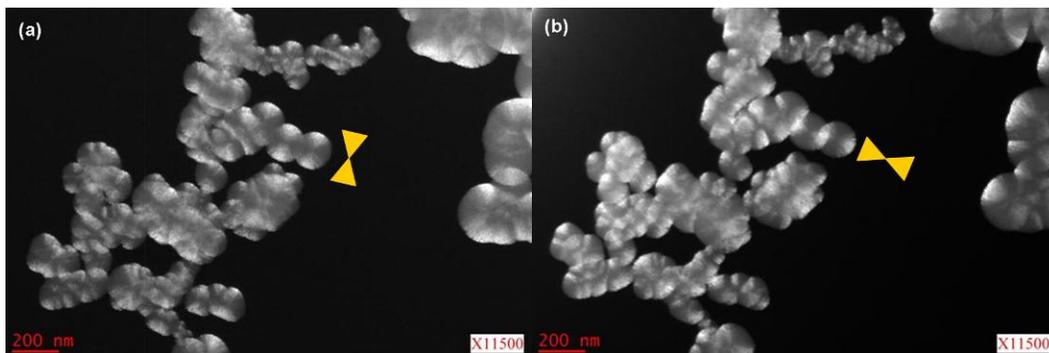


Figure 79: Microtexture concentrique des plans de graphène des particules sphériques (a) fond noir (002) des particules de carbone formées massivement au cours de la CVD à 1050°C (b) même chose sauf que l'ouverture du diaphragme est placée orthogonalement à la première position, entraînant une rotation de $\pi/2$ du nœud papillon lumineux.

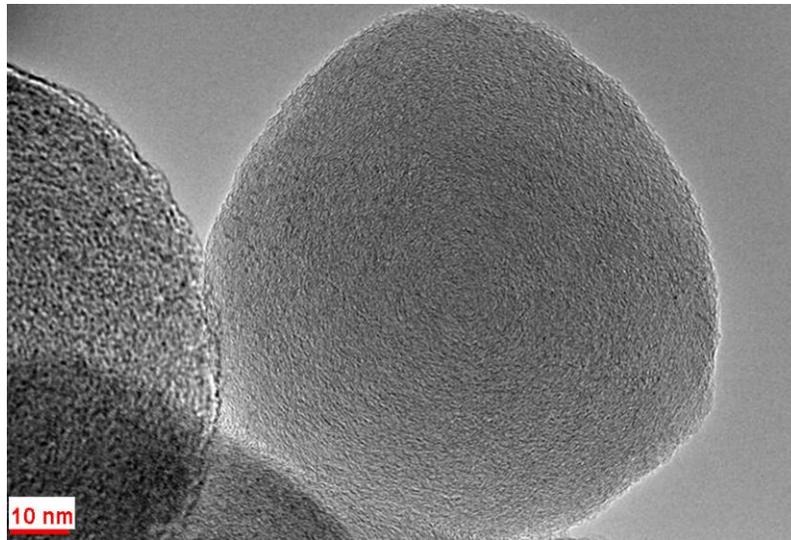


Figure 80: Franges d'interférence (002) d'une particule de carbone sphérique.

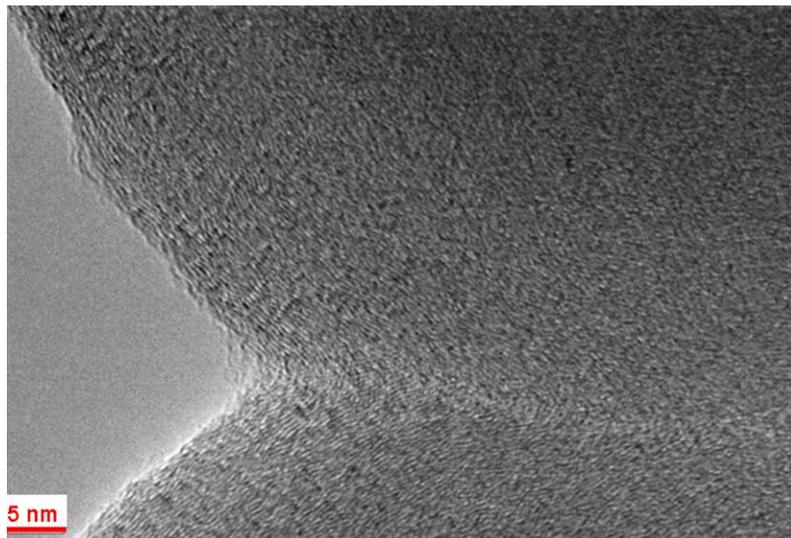


Figure 81: Franges d'interférence (002) de la coalescence de deux particules sphériques.

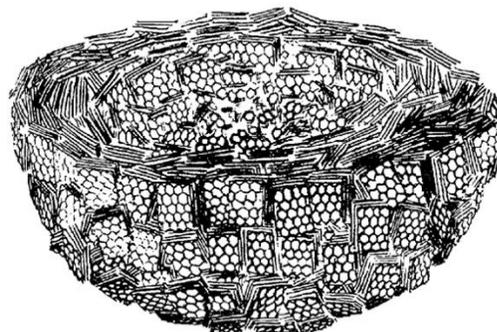


Figure 82: Orientation des cristallites dans un noir de carbone, de (Heidenreich, Hess et al. 1968).

De manière qualitative, lorsque les suies sont majoritaires (**CVD 1050**), il est observé que la vitesse de combustion sous oxygène à 600°C est maximale. La figure 83 montre l'analyse thermogravimétrique des échantillons **CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹**, **CVD 1050°C 30 mins à 40 l h⁻¹** qui contiennent à ~1 % près la même concentration de carbone. Il apparaît clairement que les suies brûlent beaucoup plus vite que le pyrocarbone (qui lui-même brûle plus vite que le graphite). La surface spécifique de l'échantillon **CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹** est sensiblement égale à celle du graphite **SLX50HT** (2 m² g⁻¹) : elle est de 1,9 m² g⁻¹. Au contraire, celle de l'échantillon **CVD 1050°C 30 mins à 40 l h⁻¹** est supérieure : soit 2,4 m² g⁻¹. Cette différence de surface spécifique, due à la quantité élevée de suie, peut expliquer sa plus grande réactivité. Grâce à une étude détaillée du profil de vitesse de combustion des suies et du pyrocarbone, une méthode d'évaluation des teneurs en suie et pyrocarbone pourrait voir le jour.

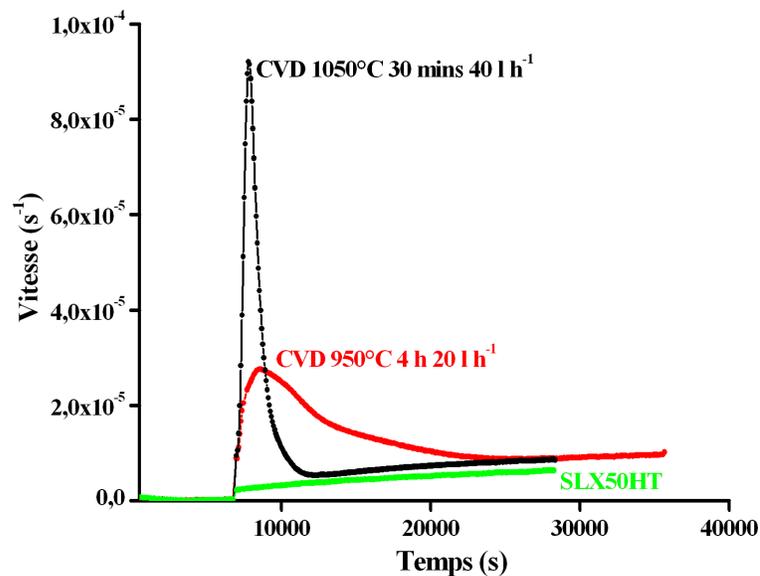


Figure 83: Vitesse de combustion à 600°C sous oxygène (l'isotherme commence à l'instant $t \sim 7000$ s) des échantillons CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹, CVD 1050°C 30 mins à 40 l h⁻¹, contenant respectivement 11,5 et 10,2 % de carbone, et du graphite nu : SLX50HT.

Morphologie du pyrocarbone formé à différentes températures de craquage de propylène et différents débits

Désormais, toutes les analyses MET sont limitées aux trois échantillons suivants: **CVD 800°C 15 h à 4 l h⁻¹**, **CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹** et **CVD 1050°C 30 mins à 40 l h⁻¹**. Ces échantillons représentent les trois familles **CVD 800**, **CVD 950** et **CVD 1050** et, au sein de chacune de ces familles, ce sont ceux qui possèdent la plus grande teneur en carbone. Il est ainsi espéré que la quantité de pyrocarbone soit suffisante pour mener à bien nos caractérisations. La figure 84 donne la morphologie du pyrocarbone présent sur le bord des particules de l'échantillon **CVD 800°C 15 h à 4 l h⁻¹**. La figure 85 donne celle de l'échantillon **CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹** et la figure 86 celle du **CVD 1050°C 30 mins à 40 l h⁻¹**. Il est à noter que pour ce dernier le dépôt est très fin et très hétérogène. En résumé, on constate que le dépôt obtenu par craquage de propylène à 800°C est le moins rugueux.

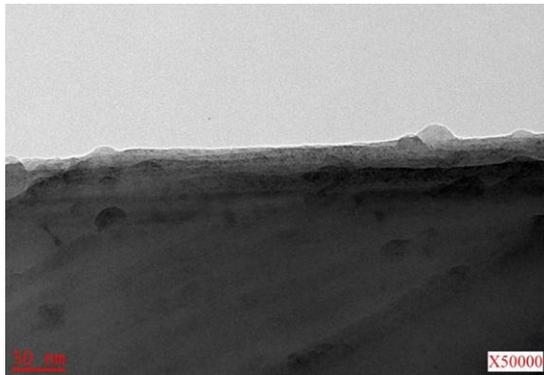


Figure 84: Morphologie du pyrocarbone sur un bord de particule de l'échantillon CVD 800°C 15 h à 4 l h⁻¹.

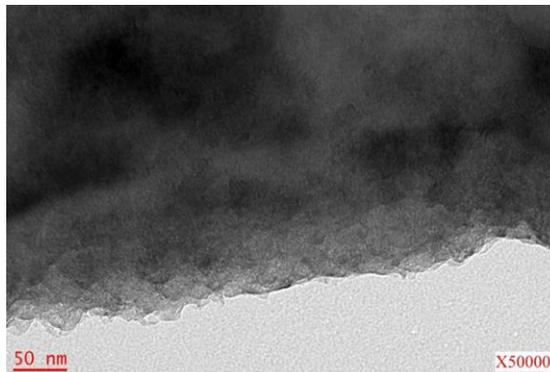


Figure 85: Morphologie du pyrocarbone sur un bord de particule de l'échantillon CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹.

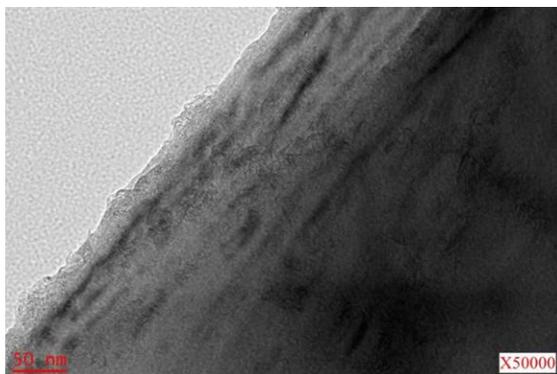


Figure 86: Morphologie du pyrocarbone sur un bord de particule de l'échantillon CVD 1050°C 30 mins à 40 l h⁻¹.

Orientation du pyrocarbone vis-à-vis du graphite

La présence de pyrocarbone sur les plans de base des particules de graphite **SLX50HT** est manifeste pour l'échantillon **CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹** (cf. figure 87). Le cliché de diffraction de la zone représentée en figure 88(a) est une superposition d'une partie de l'espace réciproque du graphite et du carbone en axe de zone [001] (cf. figure 88(b)). En effet, les taches ponctuelles des plans {hk0} du graphite apparaissent superposées aux anneaux (hk) diffus du pyrocarbone. L'absence d'arc (002) indique l'existence d'une orientation préférentielle des cristallites de pyrocarbone : leurs plans graphitiques sont parallèles à ceux de la particule de graphite en axe de zone [001] (faisceau électronique parallèle à l'axe **c**). Afin de connaître l'orientation moyenne des cristallites de PyC sur les particules de graphite, une analyse approfondie en fond noir (002) et (10) a été menée.

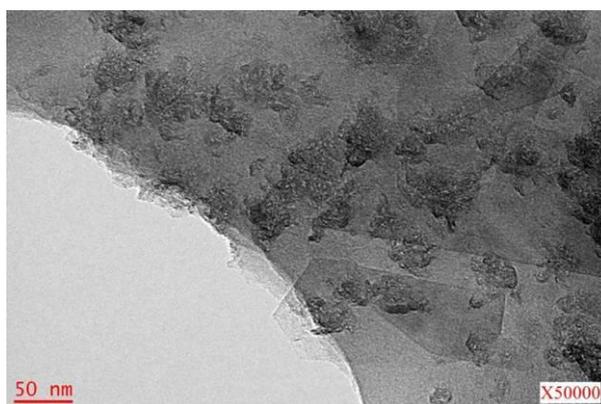


Figure 87: Pyrocarbone sur le plan de base d'une particule de CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹.

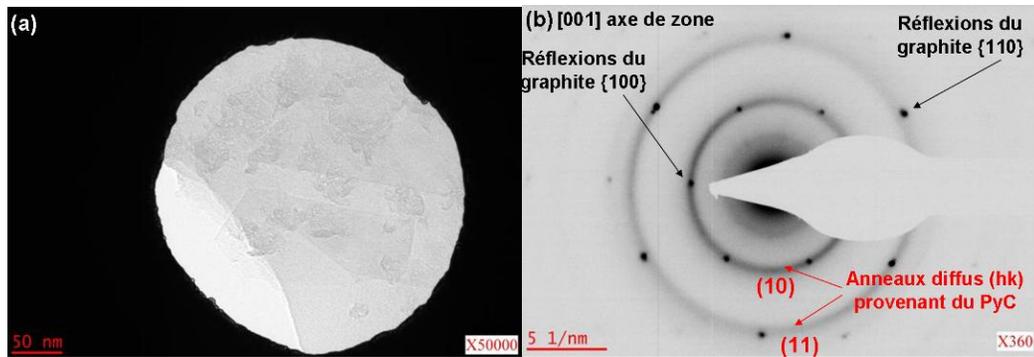


Figure 88: Orientation du pyrocarbone sur le plan de base d'une particule de l'échantillon CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹ (a) image en champ clair des cristallites de PyC à la surface du graphite (b) cliché DEAS associé.

Il est fréquemment observé dans les clichés DEAS des bords de particule de graphite couverts de pyrocarbone la présence d'un arc (002) (cf. figures 89, 90). (L'échantillon **CVD 1050°C 30 mins à 40 l h⁻¹** n'a pas pu être analysé vu la faible quantité de pyrocarbone formé). Lorsqu'une analyse champ sombre (002) est réalisée, on constate que le pourtour de la particule est lumineux (cf. figures 89, 90). L'aspect granulaire de cette zone lumineuse indique des domaines de cohérence petits (< 10 nm). Ce sont les cristallites de PyC, en position de Bragg (002), qui apparaissent lumineux. D'après l'annexe 7, pour un cristallite de carbone de La égal à 1 nm, le relâchement de la loi de Bragg des plans (002) implique une inclinaison possible des plans graphitiques par rapport au faisceau de 18° dans le sens des aiguilles d'une montre et 19° dans le sens trigonométrique. Par conséquent, les plans de graphène des cristallites de pyrocarbone situé sur le bord des particules de graphite, en position de Bragg (002), sont grossièrement parallèles au faisceau et donc perpendiculaires aux plans de base du graphite (qui repose à plat sur la grille d'observation). L'image en fond noir (10) du pyrocarbone (cf. figures 91, 92) ne montre pas de zone lumineuse sur le bord en contraste avec la région intérieure. (L'échantillon **CVD 1050°C 30 mins à 40 l h⁻¹** n'a pas pu être analysé vu la faible quantité de pyrocarbone formé). Ainsi, il apparaît que les cristallites de pyrocarbone sont préférentiellement orientés : face à face sur les plans de base du graphite (plans de graphène parallèles) et perpendiculaires sur ses plans de bord (plans de graphène du PyC perpendiculaires à

ceux du graphite). Cependant, cette orientation est une tendance moyenne : certains bords mettent en évidence une orientation aléatoire des cristallites du pyrocarbone.

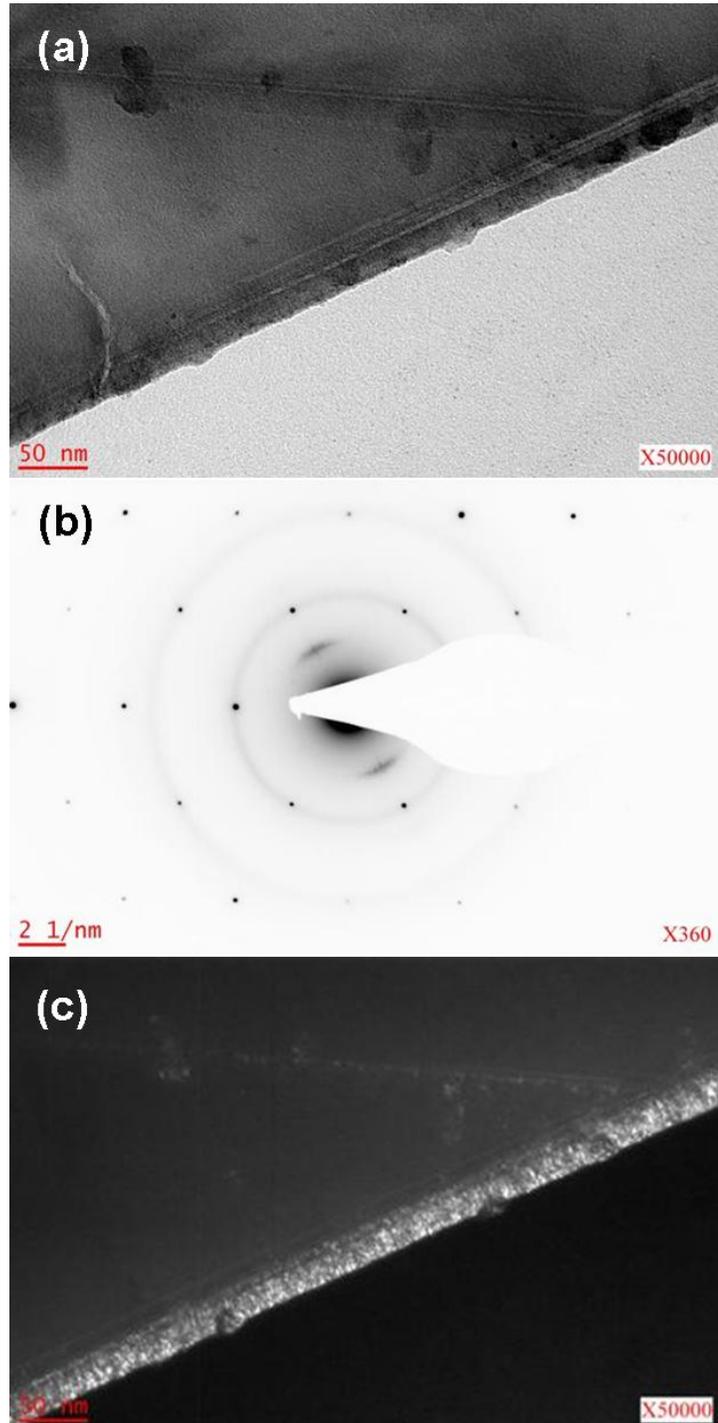


Figure 89: Orientation du pyrocarbone de l'échantillon CVD 800°C 15 h à 4 l h⁻¹ (a) image en champ clair d'un bord (b) cliché DEAS (c) image en champ sombre (002).

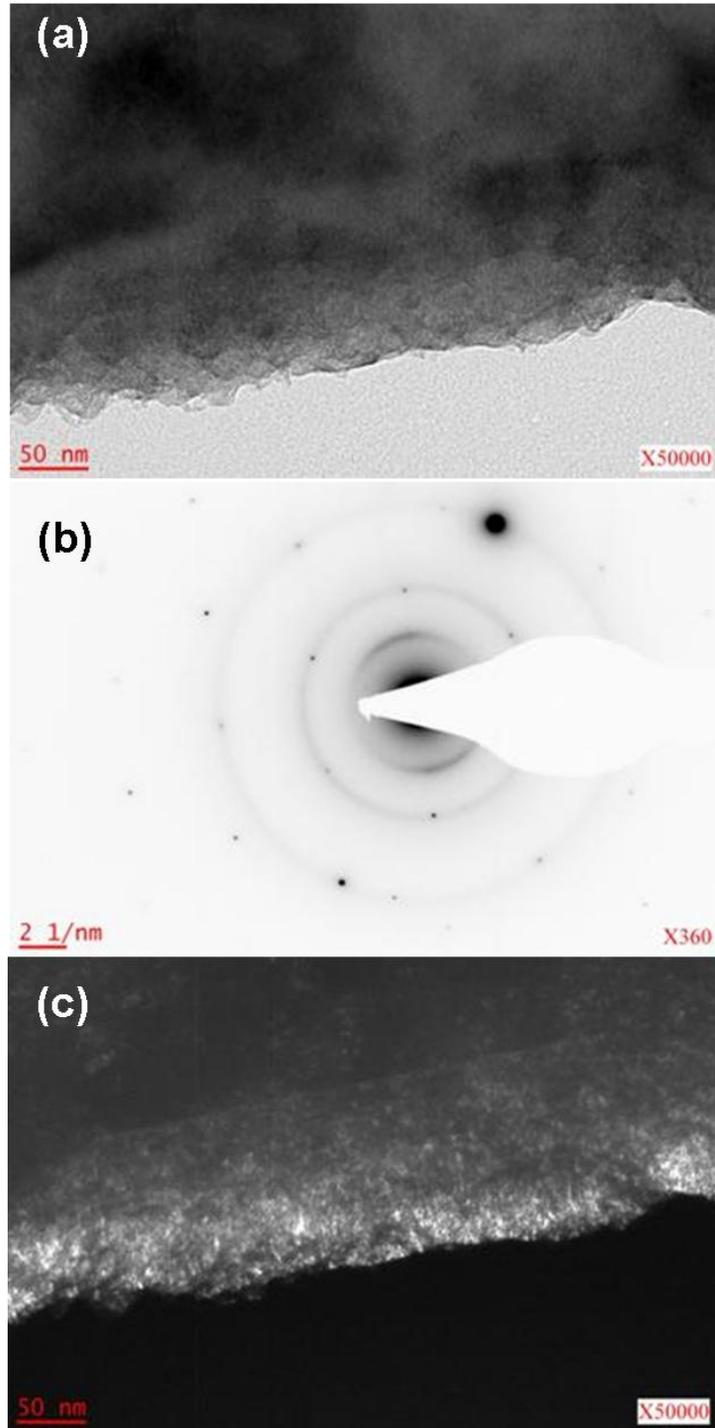


Figure 90: Orientation du pyrocarbone de l'échantillon CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹ (a) image en champ clair d'un bord (b) cliché DEAS (c) image en champ sombre (002).

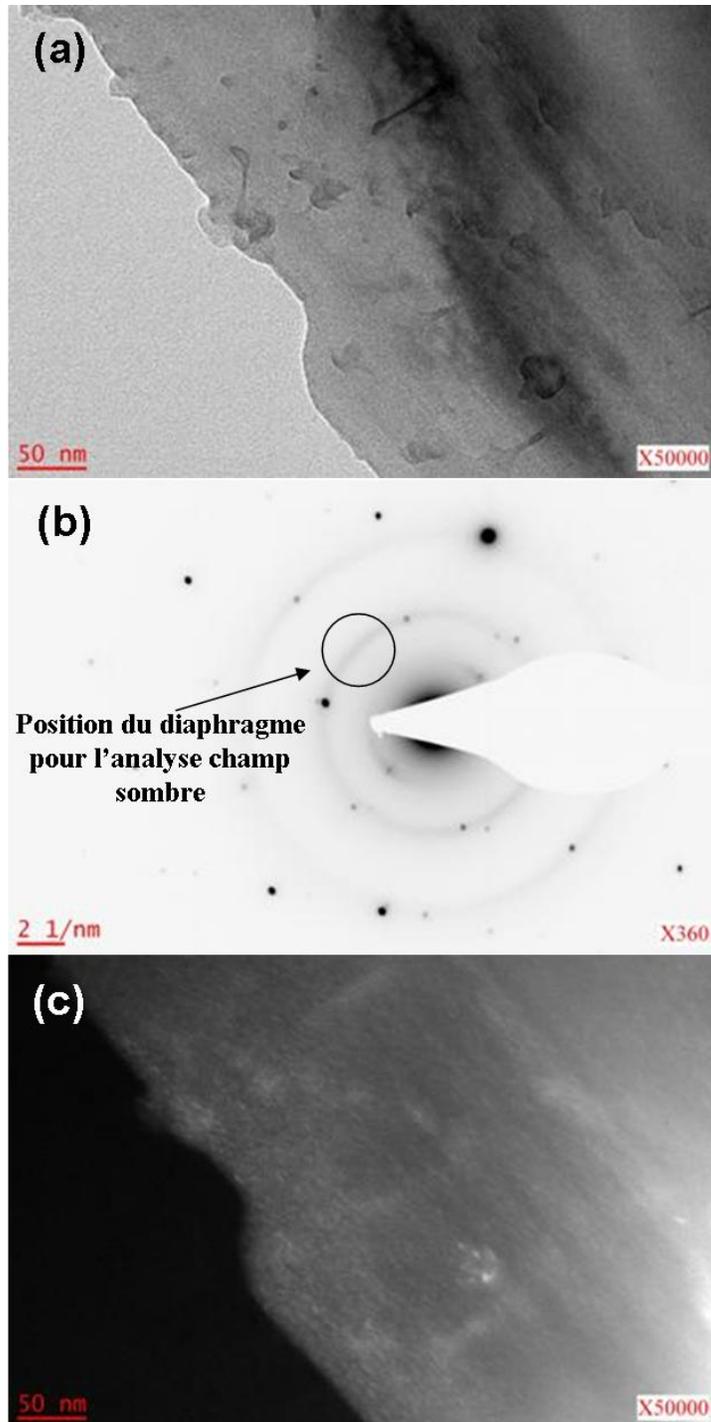


Figure 91: Orientation du pyrocarbone de l'échantillon CVD 800°C 15 h à 4 l h⁻¹
(a) image en champ clair d'un bord (b) cliché DEAS où est montré comment réaliser une image (10) en fond noir sans contribution des réflexions (100) du graphite (c) image en champ sombre (10).

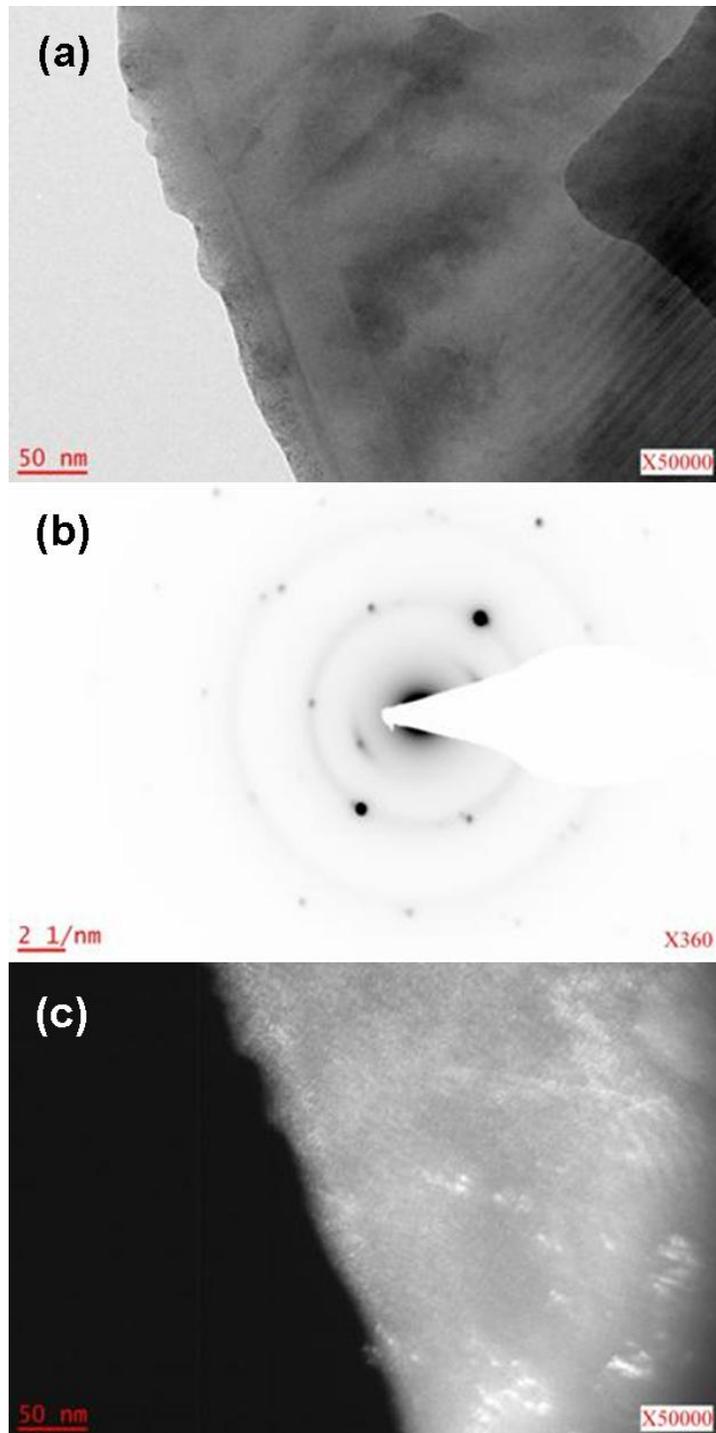


Figure 92: Orientation du pyrocarbone de l'échantillon CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹ (a) image en champ clair d'un bord (b) cliché DEAS (c) image en champ sombre (10).

Pour conforter les déductions tirées des images en fond noir (002) et (10) du pyrocarbone, une analyse en haute résolution a été menée. Etant donnée la faible

épaisseur du dépôt et la présence massive de suies, l'échantillon **CVD 1050°C 30 mins à 40 l h⁻¹** n'a pas pu être étudié. L'analyse en franges de réseau (002) confirme les résultats précédents (cf. figures 93, 94). Un schéma est donné en figure 95 représentant l'orientation préférentielle, moyenne des cristallites du pyrocarbone vis-à-vis du graphite. Grâce aux images en fond noir (002), il est possible de connaître l'épaisseur moyenne du dépôt de pyrocarbone sur les bords des échantillons **CVD 800°C 15 h à 4 l h⁻¹** et **CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹**. Pour l'échantillon **CVD 800°C 15 h à 4 l h⁻¹**, elle est de ~34 nm ; pour l'échantillon **CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹** elle est de ~51 nm. Concernant l'échantillon **CVD 1050°C 30 mins à 40 l h⁻¹**, la mesure n'a pas pu être réalisée vu les faibles quantités de PyC présentes.

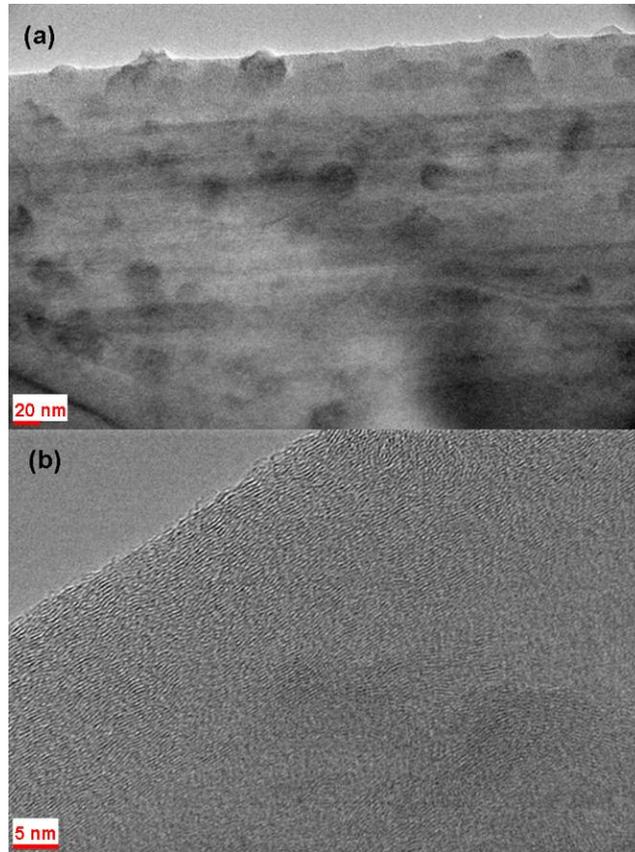


Figure 93: Franges d'interférence (002) du pyrocarbone présent sur un bord d'une particule de l'échantillon CVD 800°C 15 h à 4 l h⁻¹ (a) grandissement faible (b) grandissement élevé.

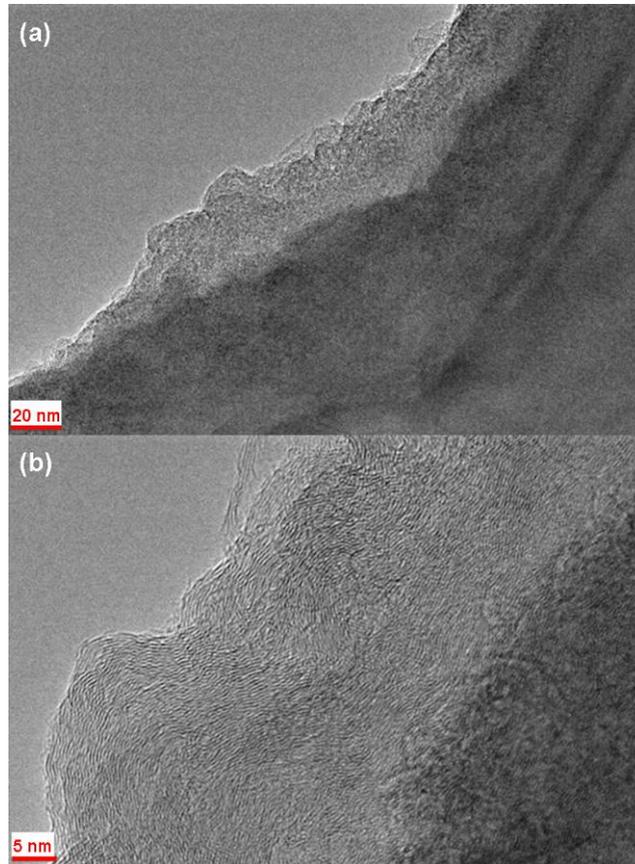


Figure 94: Franges d'interférence (002) du pyrocarbone présent sur un bord d'une particule de l'échantillon CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹ (a) grandissement faible (b) grandissement élevé.

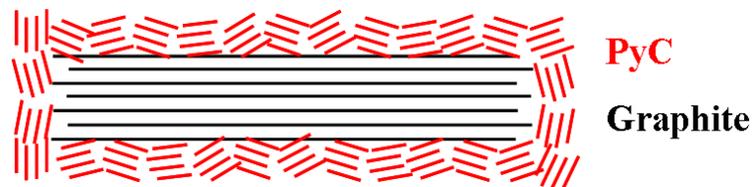


Figure 95: Orientation moyenne des cristallites du pyrocarbone par rapport au graphite.

Microstructure du pyrocarbone formé à différentes températures de craquage de propylène et différents débits

Comme expliqué en annexe 7, l'imagerie en champ sombre offre la possibilité de connaître les dimensions des cristallites du pyrocarbone. Pour réduire les chances de superposition des domaines lumineux, les plans (11) doivent être choisis. Toutefois, la faible intensité des domaines lumineux en fond noir (11) observée ne

permet pas de réaliser de mesure fiable. Au contraire, l'image en fond noir des plans (002) met en évidence des domaines aisément distinguables. Malheureusement, les chances de superposition des domaines lumineux sont alors plus élevées (cf. annexe 7). Celles-ci sont d'autant plus élevées que les cristallites en position de Bragg (002), situés sur les bords des particules de graphite, sont orientés préférentiellement. Par conséquent, les valeurs de dimension des cristallites de pyrocarbone, déterminées par fond noir (002), sont probablement surestimées. Les figures 96, 97, 98 montrent comment tirer d'une image en fond noir (002) le La et Lc des cristallites du pyrocarbone recouvrant le bord des particules du graphite. Pour l'échantillon **CVD 800°C 15 h à 4 l h⁻¹**, le La est de $2,2 \pm 0,2$ nm et le Lc de $1,6 \pm 0,3$ nm. Pour l'échantillon **CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹**, le La est de $2,2 \pm 0,4$ nm et le Lc de $1,1 \pm 0,3$ nm. Donc, les domaines de cohérence du pyrocarbone formé à 800 ou 950°C sont similaires.

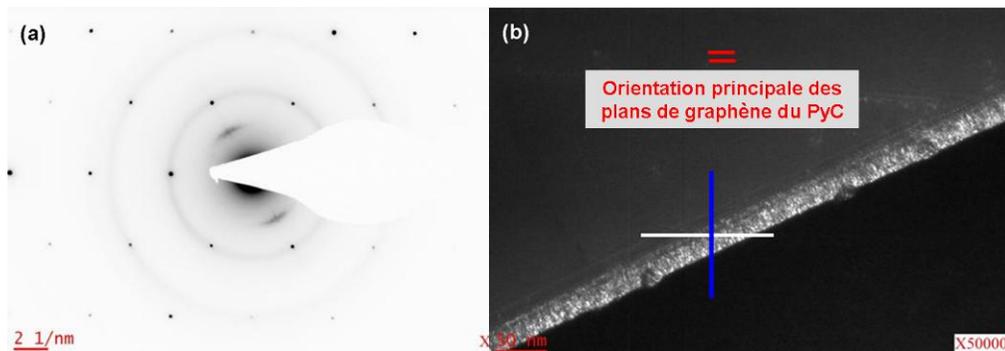


Figure 96: Détermination des dimensions des cristallites de PyC par champ sombre (a) cliché de diffraction d'un bord de particule de l'échantillon CVD 800°C 15 h à 4 l h⁻¹ (b) fond noir (002) associé ; connaissant la rotation du diagramme de diffraction par rapport à l'image pour le grandissement de 50000, l'orientation principale des cristallites de carbone (lignes rouges symbolisant les plans de graphène perpendiculaires au plan de la feuille) est déterminée (l'ouverture du diaphragme utilisé implique une tolérance azimutale de $\pm 25^\circ$: cf. annexe 7) ; la ligne blanche représente la ligne de profil d'intensité, représentée en figure 97, dans la direction principale des plans de graphène du PyC (mesure du La); la ligne bleue représente la ligne de profil d'intensité, représentée en figure 98, dans la direction principale, perpendiculaire aux plans de graphène du PyC (mesure du Lc).

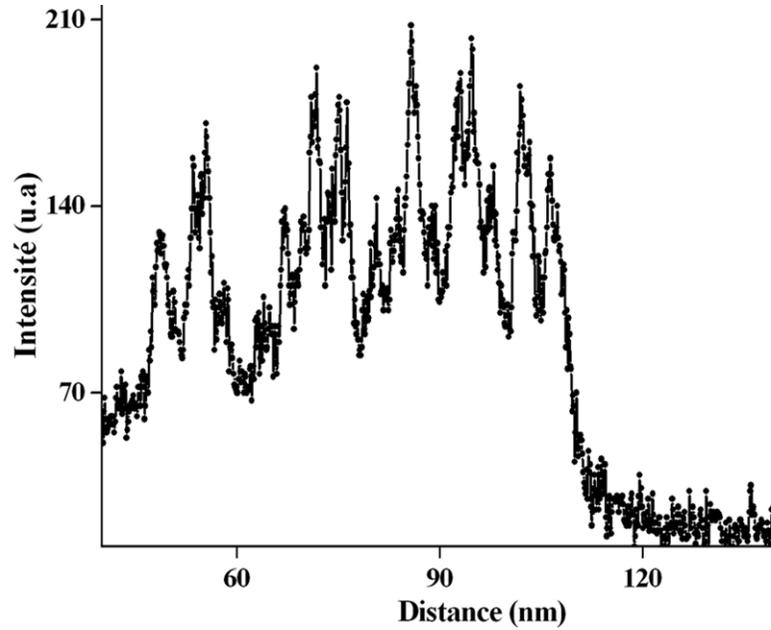


Figure 97: Profil d'intensité de la ligne blanche de la figure 96(b) de direction égale à celle des plans graphitiques des cristallites du pyrocarbone, l'analyse des pics les mieux définis donne un L_a approximativement égal à 2 nm.

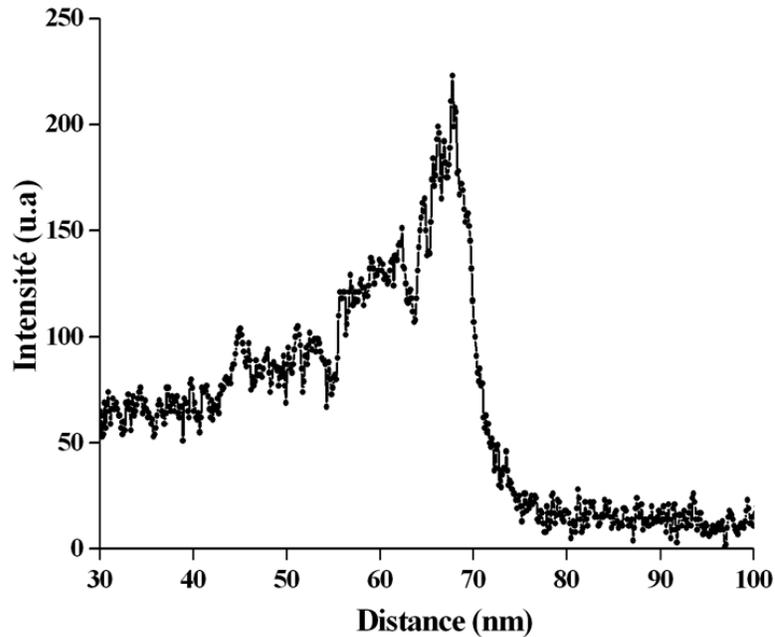


Figure 98: Profil d'intensité de la ligne bleue de la figure 96(b) de direction perpendiculaire aux plans graphitiques des cristallites du pyrocarbone, l'analyse des pics les mieux définis donne un L_c approximativement égal à 1,4 nm.

5.1.2 Anisotropie azimutale du pyrocarbone

Le degré d'orientation azimutale des cristallites de pyrocarbone est mesuré en ajustant le profil d'intensité de l'arc (002) en fonction de l'azimut par une gaussienne (cf. exemple en figure 99). L'angle d'orientation (OA), définie par la largeur à mi-hauteur de celle-ci, est un index de l'état d'orientation préférentielle des cristallites. Plus l'OA est petit plus le dépôt de PyC est anisotrope. L'échantillon **CVD 800°C 15 h à 4 l h⁻¹** est caractérisé par un angle d'orientation de $29 \pm 3^\circ$, le **CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹** par un de $44 \pm 13^\circ$. Quelques clichés DEAS des deux pyrocarbones présents sur les bords des particules du graphite sont donnés en figures 100 et 101. Le PyC de l'échantillon **CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹** a une anisotropie hétérogène. Au contraire, l'anisotropie du PyC de **CVD 800°C 15 h à 4 l h⁻¹** est homogène et élevée. Ses franges de réseau (002) sont orientées préférentiellement suivant le contour des particules (cf. figure 102). De plus, elles montrent que le dépôt est compact et parfois très anisotrope (cf. figure 102 (c)). Au contraire, les franges de réseau (002) du PyC de l'échantillon **CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹**, à partir d'une certaine épaisseur de dépôt, sont disposées chaotiquement (cf. figure 103). On remarque aussi la présence de pores (cf. figure 103 (c)).

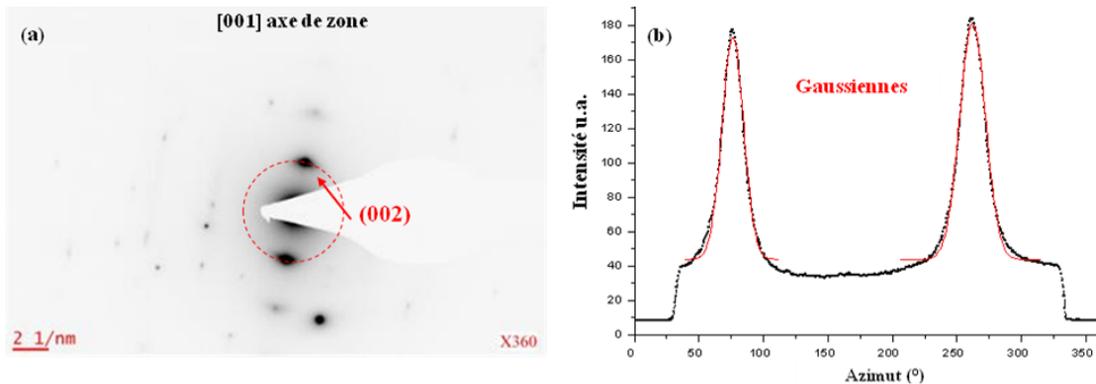


Figure 99: Détermination de l'anisotropie azimutale du PyC (a) cliché DEAS d'un dépôt de PyC (b) profil de l'intensité de l'arc (002) en fonction de l'azimut ; les pics observés sont ajustés avec une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur donne l'OA : index de l'orientation préférentielle, azimutale des cristallites du PyC.

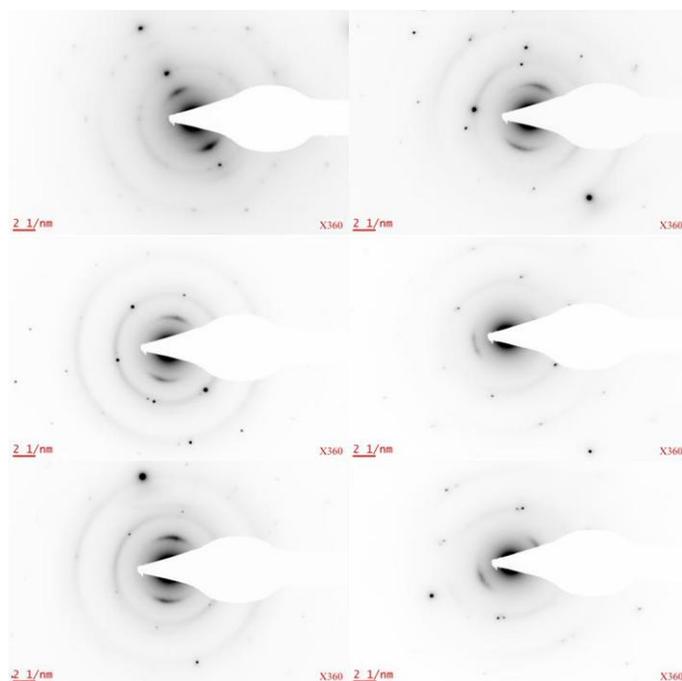


Figure 100: Quelques diagrammes DEAS du pyrocarbone situé sur les bords des particules de l'échantillon CVD 800°C 15 h à 41 h⁻¹.

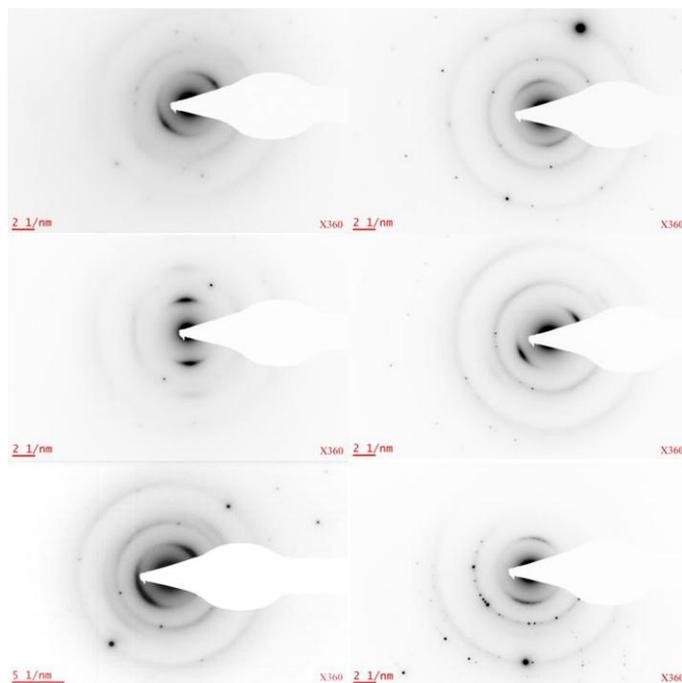


Figure 101: Quelques diagrammes DEAS du pyrocarbone situé sur les bords des particules de l'échantillon CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹.

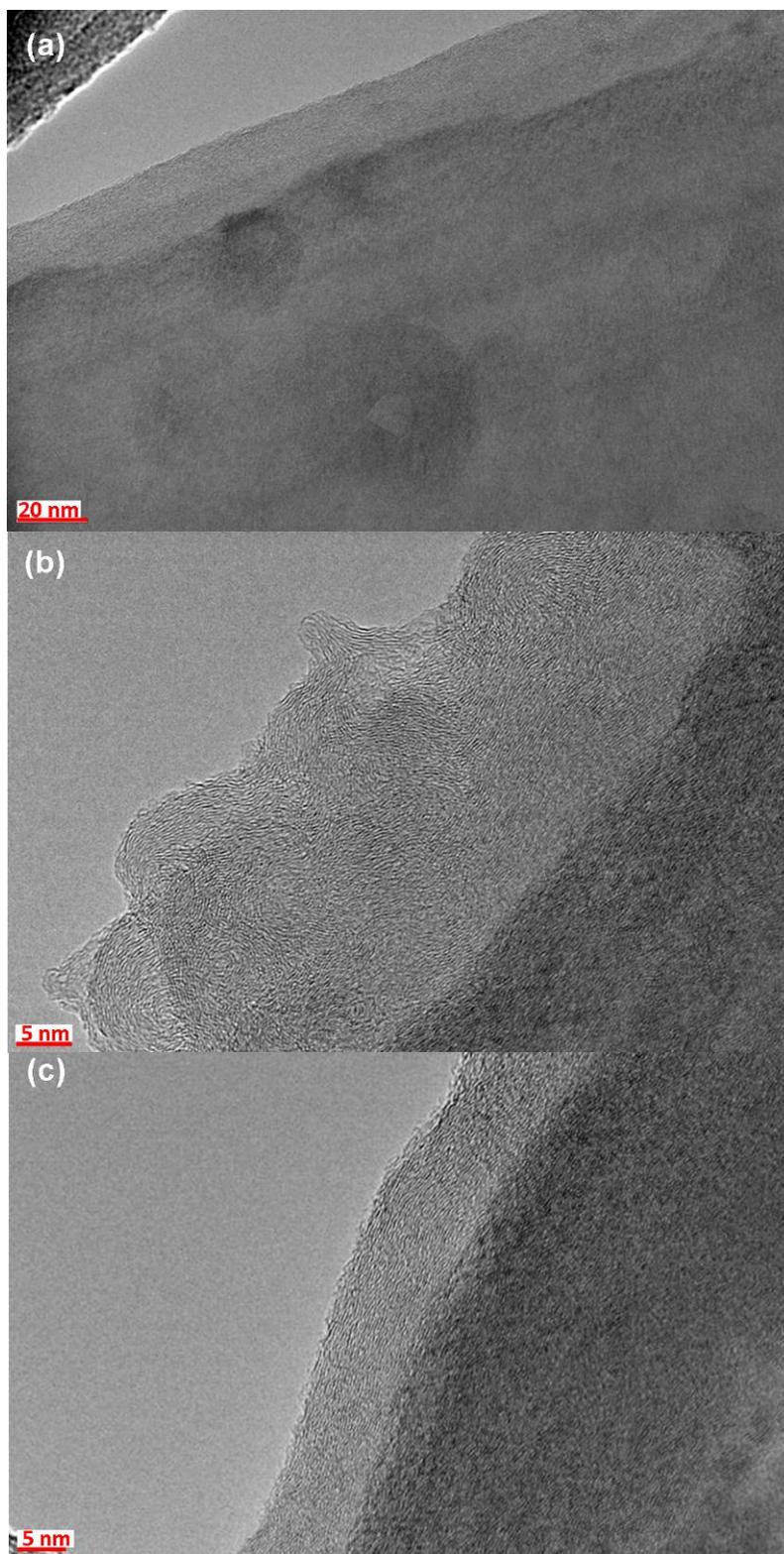


Figure 102: Trois images en franges de réseau (002) du pyrocarbone situé sur les bords des particules de l'échantillon CVD 800°C 15 h à 4 l h⁻¹.

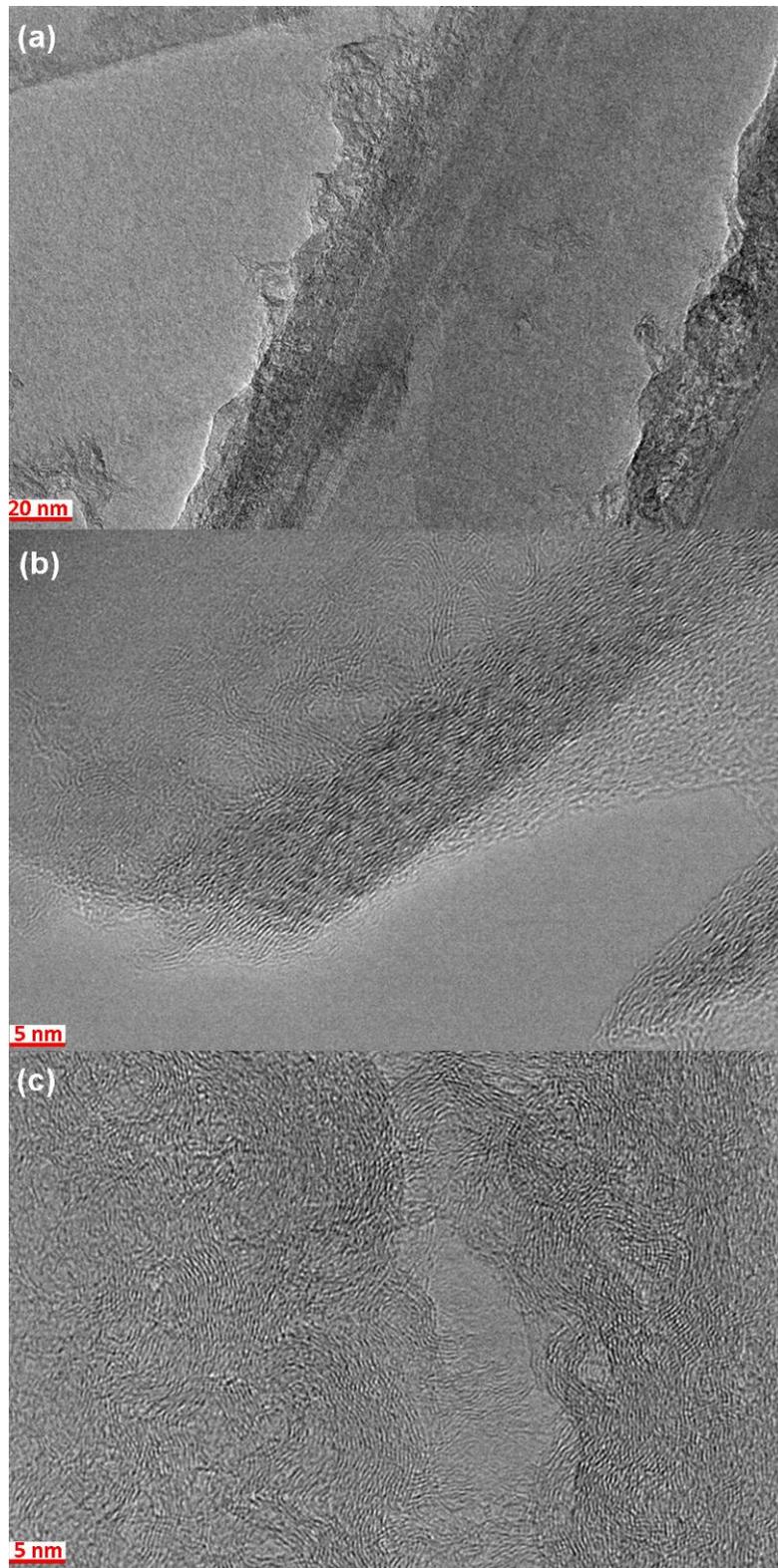


Figure 103: Trois images en franges de réseau (002) du pyrocarbone situé sur les bords des particules de l'échantillon CVD 950°C 4 h à 201 h⁻¹.

5.2 Influence du dépôt de pyrocarbone en surface d'un graphite hautement cristallin sur le premier cycle de charge d'une cellule à ions lithium

5.2.1 Capacité irréversible et décharge spécifique du premier cycle d'intercalation

Le graphite **SLX50HT** nu exfolie dramatiquement. Après dépôt de pyrocarbone, dans la plupart des cas, l'exfoliation n'apparaît plus. Le tableau 24 donne les valeurs de capacité irréversible du premier cycle des échantillons appartenant aux familles suivantes : **CVD 800**, **CVD 950** et **CVD 1050**. Les valeurs de capacité irréversible de tous les essais effectués sont listées. Elles présentent parfois au sein d'un même échantillon une grande dispersion. Ce sont les familles **CVD 950** et **CVD 1050** qui possèdent le comportement électrochimique le plus hétérogène. Par exemple, parmi quatre essais, l'échantillon **CVD 1050°C 10 mins à 40 l h⁻¹** exfolie une fois. A l'opposé, le graphite **SLX50HT** revêtu de pyrocarbone formé à 800°C est caractérisé par une meilleure reproductibilité des performances électrochimiques.

Les figures 104 et 105 représentent respectivement la capacité irréversible et la capacité de décharge moyennes pour chaque échantillon en fonction de la teneur en carbone (pyrocarbone et suie). Il est constaté que le pyrocarbone de basse température (famille **CVD 800**) possède les meilleures performances électrochimiques : capacité irréversible qui oscille autour de 8 % et capacité de décharge proche d'un graphite sans carbone (**SLX50**). Comme le dépôt de pyrocarbone de haute température (950 et 1050°C) est hétérogène, il est impossible aujourd'hui d'évoquer l'anisotropie du PyC **CVD 800** comme la cause de ces bons résultats. Par ailleurs, la capacité de décharge des échantillons ayant une forte teneur en suie est la plus faible. Par conséquent, il est primordial de veiller à inhiber leur formation lors du dépôt CVD. A l'avenir, un réacteur à lit fluidisé, garantissant une meilleure homogénéité, et l'application de pression réduite, diminuant la quantité de suies formées, sont conseillés. La réalisation d'une anode à haute performance est alors possible : l'obtention sporadique de capacités irréversibles extrêmement basses (4-6 %) en atteste.

SLX50HT revêtu de PyC	Taux de carbone (%)	Cirr 1 ^{er} cycle (%)
CVD 800°C 9 h à 4 l h ⁻¹	1,6	9, 10, 9, 7, 7, 8
CVD 800°C 11 h à 4 l h ⁻¹	2,1	9, 7, 8, 7, 9
CVD 800°C 15 h à 4 l h ⁻¹	2,2	12, 8, 8
CVD 950°C 30 mins à 20 l h ⁻¹	0,5	13, 7, 44
CVD 950°C 1 h à 20 l h ⁻¹	1,6	13, 17, 9, 15
CVD 950°C 4 h à 20 l h ⁻¹	11,5	11, 10, 11, 4, 5, 6, 13
CVD 950°C 5 h à 20 l h ⁻¹	17	7, 5, 6, 10, 25, 15
CVD 1050°C 10 mins à 40 l h ⁻¹	3,7	17, 10, 12, 53
CVD 1050°C 30 mins à 40 l h ⁻¹	10,2	15, 10, 13, 8

Tableau 24: Valeurs de capacité irréversible (Cirr) du premier cycle des échantillons de graphite SLX50HT revêtu de pyrocarbone ; les valeurs de tous les essais sont représentées, celles de couleur rouge signifient qu'il y a exfoliation (présence du plateau caractéristique à 0,5 V vs. le potentiel du couple Li⁺/Li).

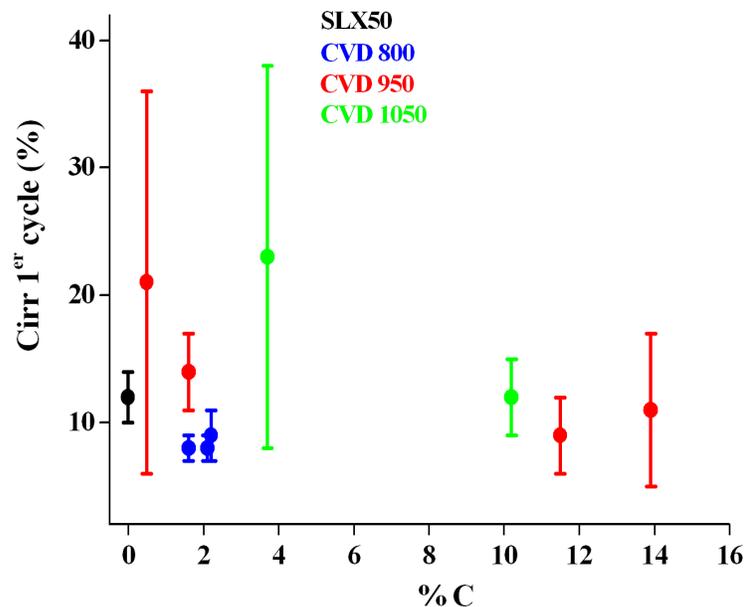


Figure 104: Capacité irréversible du premier cycle de charge, à 10 mA g^{-1} dans l'électrolyte 1M LiPF_6 , EC:DMC (1:1 en masse), des échantillons appartenant aux familles : CVD 800, CVD 950, CVD 1050 en fonction de leur teneur en carbone.

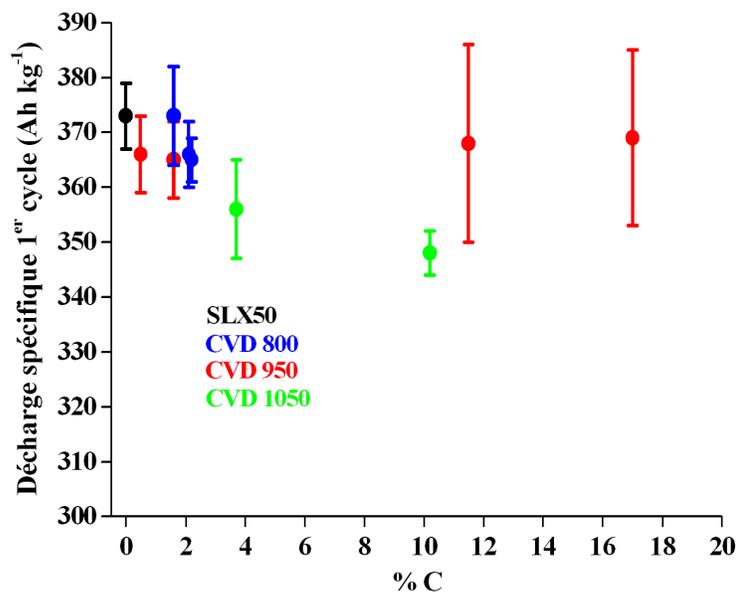


Figure 105: Décharge spécifique du premier cycle d'intercalation, à 10 mA g^{-1} dans l'électrolyte 1M LiPF_6 , EC:DMC (1:1 en masse), des échantillons appartenant aux familles : CVD 800, CVD 950, CVD 1050 en fonction de leur teneur en carbone.

Les courbes galvanostatiques de charge–décharge du premier cycle d’intercalation de lithium, où la capacité irréversible est significativement plus petite que celle du graphite **SLX50** (graphite n’exfoliant pas), révèlent une allure caractéristique. La figure 106 donne le premier cycle d’intercalation de l’échantillon **CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹** pour un essai particulier où la capacité irréversible est de 4 %. Il apparaît clairement que la charge consommée lors de la formation de la SEI à 0,8 V (vs. le potentiel de Li⁺/Li) est plus petite. Or, d’après le modèle de Besenhard, la couche passive formée sur les plans de bord du graphite résulte de la co-intercalation de solvant. Par conséquent, ceci appuie l’idée que le dépôt de pyrocarbone joue le rôle de barrière à la co-intercalation de solvant. De plus, en l’absence d’exfoliation marquée (plateau à 0,5 V), la capacité irréversible dépend donc principalement du degré de co-intercalation à 0,8 V. En résumé, c’est la co-intercalation de solvant à 0,8 V et *a fortiori* à 0,5 V qui contrôle la perte de charge spécifique du premier cycle d’insertion de lithium.

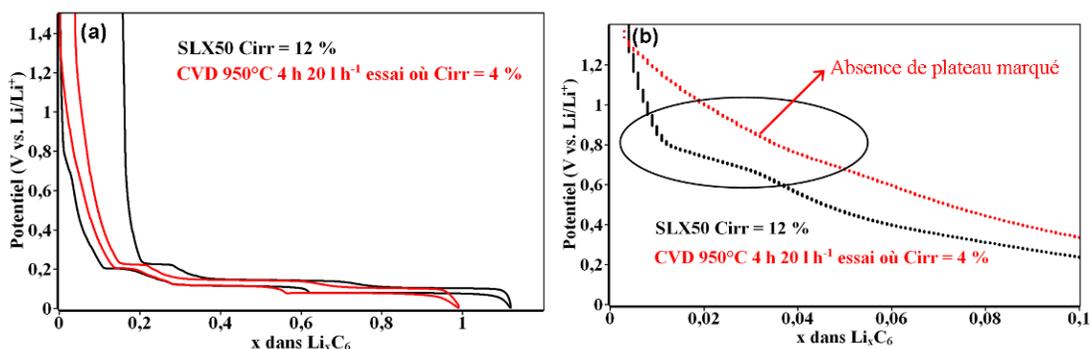


Figure 106: Diminution de la co-intercalation de solvant à 0,8 V (vs. le potentiel de Li⁺/Li) par dépôt de pyrocarbone (a) courbes galvanostatiques du premier cycle d’intercalation de lithium, à 10 mA g⁻¹ dans l’électrolyte 1M LiPF₆, EC:DMC (1:1 en masse), du graphite SLX50 et du graphite SLX50HT revêtu de pyrocarbone : CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹ (essai où la capacité irréversible est particulièrement basse : 4 %) (b) zoom de la courbe correspondant à la charge autour du potentiel de 0,8 V montrant un plateau pour le graphite SLX50 et au contraire une décroissance régulière de potentiel pour l’échantillon CVD 950°C 4 h à 20 l h⁻¹.

5.3 Conclusions

Le comportement électrochimique dans une cellule à ions lithium d'une électrode composée de particules de graphite hautement cristallin enrobées de pyrocarbone turbostratique a été étudié :

- Les dépôts réalisés à haute température (950 et 1050°C) comportent des suies. Les échantillons de la famille **CVD 1050** en possèdent le plus.
- Le pyrocarbone recouvre les particules de graphite selon une orientation particulière. Sur les plans de bord du graphite, les plans de graphène des cristallites du PyC sont perpendiculaires à ceux du graphite : orientation orthogonale. Sur les plans de base du graphite, les plans de graphène des cristallites du PyC sont parallèles à ceux du graphite : orientation face à face.
- La variation de la température de craquage du propylène et de son débit permet de contrôler l'anisotropie du dépôt de pyrocarbone. Par exemple, le PyC obtenu à 800°C est plus anisotrope que celui formé à 950°C.
- Les échantillons de la famille **CVD 800** présentent les meilleures performances électrochimiques à faible densité de courant (10 mA g⁻¹) pour le premier cycle d'intercalation du lithium dans l'électrolyte 1M LiPF₆, EC:DMC (1:1 en masse). En effet, ils présentent la plus faible capacité irréversible (8 %), la plus grande valeur de décharge spécifique (370 Ah kg⁻¹) et la plus grande reproductibilité. La présence de suie dans les échantillons de la famille **CVD 950** et **CVD 1050** n'autorise pas d'invoquer la grande anisotropie du PyC formé à 800°C comme la cause de ces résultats.
- Les courbes galvanostatiques des échantillons de graphite revêtu de pyrocarbone se distinguent de celles d'un graphite nu non enclin à l'exfoliation comme le **SLX50**. En effet, le plateau à 0,8 V (vs. le potentiel de Li⁺/Li), correspondant à la première décomposition de l'électrolyte, est peu marqué voire inexistant. Ceci supporte l'idée que le PyC recouvrant les plans de bord des particules de graphite joue le rôle de barrière à la co-intercalation de solvant.

Le dépôt de pyrocarbone à la surface des particules du graphite **SLX50HT** permet de diminuer significativement la co-intercalation de solvant. Si le dépôt était plus homogène, des capacités irréversibles de premier cycle de valeur inférieure à

8 % pourraient être atteintes de manière reproductible. L'utilisation d'un lit fluidisé et de pression réduite est requise afin d'améliorer l'homogénéité du dépôt et de diminuer la quantité de suies formées au cours de la CVD. En dernier lieu, l'effet de l'anisotropie du dépôt pourra être étudié.

Conclusions

Conclusions

Les batteries à ions lithium sont aujourd'hui très répandues et font l'objet de nombreuses études visant à améliorer leurs performances. L'optimisation du graphite en tant qu'électrode négative nécessite une meilleure compréhension des problèmes interfaciaux que pose l'instabilité inévitable de l'électrolyte en présence de lithium. Lors du premier cycle d'insertion de lithium dans le graphite, il apparaît une perte spécifique de charge : la capacité irréversible, due à la décomposition de l'électrolyte. Celle-ci entraîne la formation d'une couche passive : la SEI (« Solid Electrolyte Interphase »). En jouant le rôle d'isolant électrique, elle met fin aux réactions de décomposition de l'électrolyte. De plus, cette couche de passivation protège le graphite de l'exfoliation qui conduit à la ruine de la batterie. L'exfoliation, fréquente dans un électrolyte contenant du carbonate de propylène en concentration élevée, résulte de la co-intercalation de solvant. Pour un électrolyte contenant du carbonate d'éthylène comme 1M LiPF₆ EC/DMC (1:1, en masse), ce phénomène catastrophique a lieu sous l'effet subtil de certains paramètres du graphite. Les défauts de surface, de volume (phase rhomboédrique), de taille des particules semblent jouer. La tendance généralement observée est le plus grand penchant à l'exfoliation des graphites les plus cristallins ayant peu de défauts de surface, une faible teneur en phase rhomboédrique, une grande taille de particule. Cependant, aucune loi précise n'a pu être établie pour prédire la tendance à l'exfoliation des graphites dans l'électrolyte standard : 1M LiPF₆ EC/DMC (1:1, en masse). Par ailleurs, notre groupe a montré que la baisse de l'ASA d'un graphite par traitement thermique augmentait le penchant à l'exfoliation (Novák, Ufheil et al. 2007; Ng, Vix-Guterl et al. 2009). Deux domaines de réactivité ont été corrélés à la tendance à l'exfoliation : les graphites ayant une ASA inférieure à celle du graphite **SLX50** initial exfolient systématiquement tandis que les échantillons caractérisés par une ASA supérieure n'exfolient pas. La généralisation de cette loi au graphite **SLX50** ou à d'autres graphites requiert une étude systématique, complète. En particulier, l'effet de la chimie de surface dans chacun de ces domaines de réactivité doit être mis en lumière. En l'absence d'exfoliation, l'identification des propriétés qui déterminent la capacité irréversible n'est pas claire. Comme

l'augmentation de la surface spécifique implique nécessairement celle de la couche SEI et donc la hausse de la capacité irréversible du premier cycle, certains l'invoquent comme le paramètre pertinent (Winter, Novak et al. 1998; Joho, Rykart et al. 2001). D'autres disent que pour les carbones désordonnés c'est l'ASA qui conditionne la perte spécifique de charge et non la S_{BET} (Béguin, Chevallier et al. 2005). Il est déclaré que les sites les plus réactifs sont le siège d'une décomposition préférentielle d'électrolyte. Ici, l'hétérogénéité de la surface, négligée dans la méthode BET, est prise en compte. Les sites actifs dans les carbones désordonnés comportent souvent des complexes oxygénés de surface pouvant piéger le lithium et/ou être des sites préférentiels de nucléation de la couche SEI (Xing et Dahn 1997; Béguin, Chevallier et al. 2005). Certains auteurs prétendent que les fonctions de surface de type acide carboxylique sont favorables à la formation d'une couche SEI stable en surface du graphite, ce qui diminuerait la capacité irréversible du premier cycle (Peled, Menachem et al. 1996; Menachem, Peled et al. 1997). En bref, la large palette des propriétés susceptibles d'influencer le premier cycle d'insertion du lithium requiert une étude fine où l'effet de la variation isolée de chaque paramètre sur la capacité irréversible et la tendance à l'exfoliation doit être systématiquement examiné.

Un moyen efficace de prévenir l'exfoliation est le dépôt pyrolytique de carbone par CVD. La couche turbostratique de carbone sur les plans de bord entrave la co-intercalation de solvant. Il existe une étroite relation entre la densité du pyrocarbone et son anisotropie : les dépôts les plus denses sont les plus anisotropes. Comme la densité du pyrocarbone est susceptible *a priori* d'affecter le penchant à la co-intercalation de solvant, l'influence de son anisotropie doit être évaluée.

Les résultats marquants de cette thèse sont :

- Les complexes de surface oxygénés n'influencent pas la tendance à l'exfoliation du graphite hautement cristallin : **SLX50** dans l'électrolyte 1M LiPF_6 EC/DMC (1:1, en masse) lors du premier cycle de charge. En l'absence d'exfoliation, ils n'ont aucun effet sur la capacité irréversible. Seuls les complexes hydrogénés jouent un rôle particulier vis-à-vis de la décomposition de l'électrolyte : ils sont à l'origine d'une légère exfoliation.

- Une faible teneur en sites actifs, à savoir pour le **SLX50** : $ASA < 0,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, est responsable d'une exfoliation systématique, indépendante de la nature et quantité de complexes de surface oxygénés.
- La valeur seuil d'ASA contrôlant l'exfoliation du **SLX50** ne peut être généralisée à d'autres graphites.
- Une forte teneur en atomes de bord zigzag du graphite **SLX50** semble induire une légère exfoliation.
- La capacité irréversible du premier cycle en l'absence d'exfoliation dépend linéairement de la surface spécifique et non de l'ASA.
- Les dislocations basales de Shockley devraient théoriquement inhiber la co-intercalation de solvant.
- Le dépôt pyrolytique de carbone à la surface des particules d'un graphite enclin à l'exfoliation (**SLX50HT**) permet d'éviter ce phénomène nuisible. De plus, plusieurs essais galvanostatiques montrent l'obtention de capacités irréversibles remarquablement basses : $< 8 \%$. Malheureusement, pour un matériau donné, ces bonnes performances ne se sont pas reproductibles. L'hétérogénéité du dépôt est certainement responsable. L'allure des courbes galvanostatiques de ces essais est caractéristique : le plateau correspondant à la formation de la SEI (à $0,8 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) est presque inexistant. Ceci confirme l'idée que la couche de pyrocarbone sur les plans de bord empêche la co-intercalation de solvant.
- L'influence de l'anisotropie du dépôt de pyrocarbone sur la capacité irréversible n'est pas connue en raison de la présence de suie pour les dépôts les moins anisotropes.

Le rôle joué par les plans de bord des particules de graphite, constituant l'électrode négative des batteries à ions lithium, est crucial. On note qu'une faible réactivité du graphite, dont l'évaluation repose sur le concept d'ASA, produit fréquemment une plus grande sensibilité à la co-intercalation de solvant. Aucune loi quantitative, universelle fondée sur l'ASA n'a pu être établie pour prédire le penchant à l'exfoliation d'un graphite de granulométrie et de surface spécifique données, dans l'électrolyte standard $1\text{M LiPF}_6 \text{ EC/DMC (1:1, en masse)}$. Pour expliquer cet échec, il faut ajouter aux ambiguïtés inhérentes à l'ASA (mesure de réactivité vis-à-vis de

l'oxygène, absence de distinction des sites de bord comme par exemple les atomes de bord à deux voisins zigzag et bras de chaise) la difficulté de normaliser la teneur en sites actifs par la surface externe. Or, c'est l'évolution de l'ASA pour un nombre donné de carbones de bord qui indique une variation de réactivité. Donc, pour interpréter la baisse de l'ASA d'une poudre de graphite comme une diminution de réactivité, il faut être certain que le nombre d'atomes de bord n'ait pas varié, ce qui est équivalent à une invariance de la surface externe. Par conséquent, comparer la densité de sites actifs : ASA/S_{BET} de deux graphites pour en déduire une différence de réactivité est souvent contestable puisque la surface BET est rarement la surface externe.

Lorsqu'il n'y a pas d'exfoliation, la capacité irréversible dépend linéairement de la surface spécifique. Pour un graphite ayant des plans de bord dont la nature empêche la co-intercalation massive de solvant, c'est en toute logique la surface des particules de graphite en contact avec l'électrolyte qui conditionne la quantité d'électrolyte décomposé et donc la perte spécifique de charge.

Au lieu de modifier laborieusement les propriétés des plans de bord pour réduire la co-intercalation de solvant, il est préférable de les obturer physiquement avec du carbone pyrolytique. En effet, certains essais du graphite **SLX50HT** revêtu de pyrocarbone se distinguent par des valeurs de capacité irréversible remarquablement basses (la plus basse étant 4 %). Toutefois, le manque de reproductibilité de ces performances pose problème. Sa résolution est un impératif futur. L'emploi d'un lit fluidisé qui devrait améliorer l'homogénéité du dépôt doit être envisagé.

Références

- Abe, T., Y. Mizutani, et al. (2001). "Effect of co-intercalated organic solvents in graphite on electrochemical Li intercalation." *Synthetic Metals* 125(2): 249-253.
- Aurbach, D. (2002). *The Role of Surface Films on Electrodes in Li-Ion Batteries. Advances in Lithium Ion Batteries*, Walter A. van Schalkwijk and Bruno Scrosati: 7.
- Aurbach, D., M. D. Levi, et al. (1997). "Failure and Stabilization Mechanisms of Graphite Electrodes." *The Journal of Physical Chemistry B* 101(12): 2195-2206.
- Béguin, F., F. Chevallier, et al. (2005). "Correlation of the irreversible lithium capacity with the active surface area of modified carbons." *Carbon* 43(10): 2160-2167.
- Beguin, F., R. Setton, et al. (1979). "The reversible intercalation of tetrahydrofuran in some graphite-alkali metal lamellar compounds." *Materials Science and Engineering* 40(2): 167-173.
- Bernal, J. D. (1924). "The Structure of Graphite." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* 106(740): 749-773.
- Besenhard, J. O. and H. P. Fritz (1974). "Cathodic reduction of graphite in organic solutions of alkali and NR_4^+ salts." *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 53: 329-333.
- Besenhard, J. O., M. Winter, et al. (1995). "Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes." *Journal of Power Sources* 54(2): 228-231.
- Billaud, D. and F. X. Henry (2002). "Structural studies of the stage III lithium-graphite intercalation compound." *Solid State Communications* 124(8): 299-304.
- Billaud, D., F. X. Henry, et al. (1996). "Revisited structures of dense and dilute stage II lithium-graphite intercalation compounds." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57(6-8): 775-781.

- Biscoe, J. and B. E. Warren (1942). "An X-Ray Study of Carbon Black." *Journal of Applied Physics* 13(6): 364-371.
- Boehm, H. P. and R. W. Coughlin (1964). "Enthalpy difference of hexagonal and rhombohedral graphite." *Carbon* 2(1): 1-6.
- Bokros, J. C (1969). *Properties of Pyrolytic Carbon. Chemistry and Physics of Carbon.* J. Philip L. Walker. 5: 1.
- Bokros, J. C. and R. J. Price (1966). "Deformation and fracture of pyrolytic carbons deposited in a fluidized bed." *Carbon* 3(4): 503-504, IN19-IN26, 505-519.
- Bonnetain, L. and G. Hoynant (1965). *Oxydation des graphites aux températures moyennes.* Les Carbones. A. Pacault, Masson & Cie. 2: 313-323.
- Bonnetain, L., P. Touzain, et al. (1977). "Composés d'insertion ternaires graphite-métal alcalin Lourd-Benzène." *Materials Science and Engineering* 31: 45-51.
- Bouchard, E., J. Lavenac, et al. (2001). "Pyrocarbon Deposits on a Graphite Surface Observed by STM." *Chemical Vapor Deposition* 7(3): 125-130.
- Bourrat, X., B. Trouvat, et al. (2000). "Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light." *J. Mater. Res.* 15: 92.
- Broussely, M., P. Biensan, et al. (1999). "Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries." *Electrochimica Acta* 45(1-2): 3-22.
- Brunauer, S., P. H. Emmett, et al. (1938). "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." *Journal of the American Chemical Society* 60(2): 309-319.
- Buqa, H., A. Würsig, et al. (2005). "Behaviour of highly crystalline graphites in lithium-ion cells with propylene carbonate containing electrolytes." *Journal of Power Sources* 146(1-2): 134-141.
- Buqa, H., A. Würsig, et al. (2006). "SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources* 153(2): 385-390.

Chambrion, P., T. Suzuki, et al. (1997). "XPS of Nitrogen-Containing Functional Groups Formed during the C⁺NO Reaction." *Energy & Fuels* 11(3): 681-685.

Dahn, J. R. (1991). "Phase diagram of LixC6." *Physical Review B* 44(17).

Daumas, N. and A. Hérold (1969). "Sur les relations entre la notion de stade et les mécanismes réactionnels dans les composés d'insertion du graphite." *C. R. Acad. Sc. Paris* 268C: 373.

Delavignette, P. and S. Amelinckx (1962). "Dislocation patterns in graphite." *Journal of Nuclear Materials* 5(1): 17-66.

Dey, A. N. and B. P. Sullivan (1970). "The Electrochemical Decomposition of Propylene Carbonate on Graphite." *Journal of The Electrochemical Society* 117(2): 222-224.

Dufour, A. (1903). "Sur la silice fondue et l'anhydride borique fondu." *J. Phys. Theor. Appl.* 2(1): 498-507.

Dupel, P., X. Bourrat, et al. (1995). "Structure of pyrocarbon infiltrated by pulse-CVI." *Carbon* 33(9): 1193-1204.

Figueiredo, J. L., M. F. R. Pereira, et al. (1999). "Modification of the surface chemistry of activated carbons." *Carbon* 37(9): 1379-1389.

Flandrois, S., A. Février, et al. (1994). Anode de carbone pour générateur électrochimique rechargeable au lithium et son procédé de fabrication. French Patent 94/08291

Gasparoux, H. (1967). "Modification des propriétés magnétiques du graphite par création de sequences rhomboédriques." *Carbon* 5(5): 441-451.

Guerard, D. and A. Herold (1975). "Intercalation of lithium into graphite and other carbons." *Carbon* 13(4): 337-345.

Guerin, K., A. Fevrier-Bouvier, et al. (2000). "On the irreversible capacities of disordered carbons in lithium-ion rechargeable batteries." *Electrochimica Acta* 45(10): 1607-1615.

Han, Y.-S. and J.-Y. Lee (2003). "Improvement on the electrochemical characteristics of graphite anodes by coating of the pyrolytic carbon using tumbling chemical vapor deposition." *Electrochimica Acta* 48(8): 1073-1079.

Hardwick, L. J., H. Buqa, et al. (2007). "Behaviour of highly crystalline graphitic materials in lithium-ion cells with propylene carbonate containing electrolytes: An in situ Raman and SEM study." *Electrochimica Acta* 52(15): 4884-4891.

Heerschap, M., P. Delavignette, et al. (1964). "Electron microscope study of interlamellar compounds of graphite with bromine, iodine monochloride and ferric chloride." *Carbon* 1(3): 235-238, IN1-IN14, 239-243.

Heidenreich, R. D., W. M. Hess, et al. (1968). "A test object and criteria for high resolution electron microscopy." *Journal of Applied Crystallography* 1(1): 1-19.

Hérolde, C. and P. Lagrange (2003). "Composés d'intercalation du graphite : des binaires aux ternaires." *Comptes Rendus Chimie* 6(4): 457-465.

Herstedt, M., L. Fransson, et al. (2003). "Rate capability of natural Swedish graphite as anode material in Li-ion batteries." *Journal of Power Sources* 124(1): 191-196.

Hirsch, P. B., A. Howie, et al. (1960). "A Kinematical Theory of Diffraction Contrast of Electron Transmission Microscope Images of Dislocations and other Defects." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 252(1017): 499-529.

Howie, A. and M. J. Whelan (1961). "Diffraction Contrast of Electron Microscope Images of Crystal Lattice Defects. II. The Development of a Dynamical Theory." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 263(1313): 217-237.

Howie, A. and M. J. Whelan (1962). "Diffraction Contrast of Electron Microscope Images of Crystal Lattice Defects. III. Results and Experimental Confirmation of the Dynamical Theory of Dislocation Image Contrast." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 267(1329): 206-230.

Inaba, M., Y. Kawatate, et al. (1999). "STM study on graphite/electrolyte interface in lithium-ion batteries: solid electrolyte interface formation in trifluoropropylene carbonate solution." *Electrochimica Acta* 45(1-2): 99-105.

Inaba, M., Z. Siroma, et al. (1996). "Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy Observation of Highly Oriented Pyrolytic Graphite Surface Reactions in an Ethylene Carbonate-Based Electrolyte Solution." *Langmuir* 12(6): 1535-1540.

Inaba, M., H. Yoshida, et al. (1995). "In situ raman study on electrochemical Li intercalation into graphite." *J. Electrochem. Soc.* 142(1): 20.

IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*. A. D. McNaught and A. Wilkinson, Blackwell Scientific Publications. 2nd edition (the "Gold book").

Joho, F., B. Rykart, et al. (2001). "Relation between surface properties, pore structure and first-cycle charge loss of graphite as negative electrode in lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources* 97-98: 78-82.

Kohs, W., H. J. Santner, et al. (2003). "A study on electrolyte interactions with graphite anodes exhibiting structures with various amounts of rhombohedral phase." *Journal of Power Sources* 119-121: 528-537.

Kuribayashi, I., M. Yokoyama, et al. (1995). "Battery characteristics with various carbonaceous materials." *Journal of Power Sources* 54(1): 1-5.

Lahaye, J., J. Dentzer, et al. (1991). *Carbon Gasification: The Active Site concept. Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*. J. Lahaye and P. Ehrburger, Kluwer Academic Publishers. 192: 160.

Laine, N. R., F. J. Vastola, et al. (1963). "The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction." *Journal of Physical Chemistry* 67: 2030-2034.

- Larson, A. C. and R. B. V. Dreele (1994). "General Structure Analysis System". Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
- Le Bail, A., H. Duroy, et al. (1988). "Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction." *Materials Research Bulletin* 23(3): 447-452.
- Lipson, H. and A. R. Stokes (1942). "The Structure of Graphite." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 181(984): 101-105.
- López-Honorato, E., P. J. Meadows, et al. (2009). "Fluidized bed chemical vapor deposition of pyrolytic carbon - I. Effect of deposition conditions on microstructure." *Carbon* 47(2): 396-410.
- Lutterotti, L. (2010). "Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268(3-4): 334-340.
- Masaki, Y., W. Hongyu, et al. (2000). "Effect of Carbon Coating on Electrochemical Performance of Treated Natural Graphite as Lithium-Ion Battery Anode Material." *Journal of The Electrochemical Society* 147(4): 1245-1250.
- Meadows, P. J., E. López-Honorato, et al. (2009). "Fluidized bed chemical vapor deposition of pyrolytic carbon - II. Effect of deposition conditions on anisotropy." *Carbon* 47(1): 251-262.
- Menachem, C., E. Peled, et al. (1997). "Characterization of modified NG7 graphite as an improved anode for lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources* 68(2): 277-282.
- Milazzo, G. (1969). *Electrolyse et Electrolytes. Electrochimie Tome 1*. Dunod: 28.
- Millet, J. (1965). *Préparation des carbones. Les Carbones*. A. Pacault, Masson & Cie. 1: 5-34.

- Mizutani, Y., T. Abe, et al. (2001). "Creation of nanospaces by intercalation of alkali metals into graphite in organic solutions." *Synthetic Metals* 125(2): 153-159.
- Mizutani, Y., E. Ihara, et al. (1996). "Preparation of alkali metal graphite intercalation compounds in organic solvents." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57(6-8): 799-803.
- Natarajan, C., H. Fujimoto, et al. (2001). "Reduction of the irreversible capacity of a graphite anode by the CVD process." *Carbon* 39(9): 1409-1413.
- Ng, S. H., C. Vix-Guterl, et al. (2009). "Correlations between surface properties of graphite and the first cycle specific charge loss in lithium-ion batteries." *Carbon* 47(3): 705-712.
- Novák, P., J. Ufheil, et al. (2007). "The importance of the active surface area of graphite materials in the first lithium intercalation." *Journal of Power Sources* 174(2): 1082-1085.
- Oberlin, A (1989). High-Resolution TEM studies of carbonization and graphitization. *Chemistry and Physics of Carbon*. Peter A. Thrower. 22:1.
- Oberlin, A. (2002). "Pyrocarbons." *Carbon* 40(1): 7-24.
- Otake, Y. and R. G. Jenkins (1993). "Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment." *Carbon* 31: 109-121.
- Ouseph, P. J. (2009). "Graphite dislocations induced by collision of neutral mercury droplets." *Applied Surface Science* 256(1): 96-98.
- Peled, E. (1979). "The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems - The Solid Electrolyte Interphase Model." *Journal of the Electrochemical Society* 126(12).

Peled, E., D. Bar Tow, et al. (2001). "Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the SEI built on HOPG-TOF SIMS and XPS studies." *Journal of Power Sources* 97-98: 52-57.

Peled, E., D. Golodnitsky, et al. (2004). "Effect of carbon substrate on SEI composition and morphology." *Electrochimica Acta* 50(2-3): 391-395.

Peled, E., C. Menachem, et al. (1996). "Improved graphite anode for lithium-ion batteries : chemically bonded solid electrolyte interface and nanochannel formation." *Journal of the Electrochemical Society* 143.

Persson, K., V. A. Sethuraman, et al. (2010). "Lithium Diffusion in Graphitic Carbon." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1(8): 1176-1180.

Piat, R., B. Reznik, et al. (2003). "Modeling the effect of microstructure on the elastic properties of pyrolytic carbon." *Carbon* 41(9): 1858-1862.

Puri, B. R. (1970). Surface complexes on carbon. *Chemistry and Physics of carbon*. J. Philip L. Walker. 6: 191.

Radovic, L. R. and B. Bockrath (2005). "On the Chemical Nature of Graphene Edges: Origin of Stability and Potential for Magnetism in Carbon Materials." *Journal of the American Chemical Society* 127(16): 5917-5927.

Reznik, B. and K. J. Hüttinger (2002). "On the terminology for pyrolytic carbon." *Carbon* 40(4): 621-624.

Rietveld, H. (1969). "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures." *Journal of Applied Crystallography* 2(2): 65-71.

Rodríguez-Carvajal, J. (1993). "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction." *Physica B: Condensed Matter* 192(1-2): 55-69.

Rouquerol, F., L. Luciani, et al. (2003). "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux." *Techniques de l'ingénieur*.

Saunders, G. A., A. R. Ubbelohde, et al. (1963). "The Formation of Graphite/Bromine. I. Hysteresis of Bromine Insertion Between the Carbon Hexagon Layers." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 271(1347): 499-511.

Sendt, K. and B. S. Haynes (2005). "Density Functional Study of the Reaction of Carbon Surface Oxides: The Behavior of Ketones." *The Journal of Physical Chemistry A* 109(15): 3438-3447.

Shi, H., J. Barker, et al. (1997). "Graphite structure and lithium intercalation." *Journal of Power Sources* 68(2): 291-295.

Simon, B., S. Flandrois, et al. (1999). "On the choice of graphite for lithium ion batteries." *Journal of Power Sources* 81-82: 312-316.

Snyder, S. R., W. W. Gerberich, et al. (1993). "Scanning-tunneling-microscopy study of tip-induced transitions of dislocation-network structures on the surface of highly oriented pyrolytic graphite." *Physical Review B* 47(16): 10823.

Spahr, M. E., H. Buqa, et al. (2006). "Surface reactivity of graphite materials and their surface passivation during the first electrochemical lithium insertion." *Journal of Power Sources* 153(2): 300-311.

Spahr, M. E., T. Palladino, et al. (2004). "Exfoliation of graphite during electrochemical lithium insertion in ethylene carbonate-containing electrolytes." *Journal of the Electrochemical Society* 151(9): A1383-A1395.

Spahr, M. E., H. Wilhelm, et al. (2003). "The role of graphite surface group chemistry on graphite exfoliation during electrochemical lithium insertion." *Journal of Power Sources* 119-121: 543-549.

Spahr, M. E., H. Wilhelm, et al. (2002). "Purely Hexagonal Graphite and the Influence of Surface Modifications on Its Electrochemical Lithium Insertion Properties." *J. Electrochem. Soc.* 149: A960.

Stevens, F. and T. P. Beebe Jr (1999). "Computer modeling of graphite oxidation: differences between monolayer and multilayer etching." *Computers & Chemistry* 23(2): 175-183.

Suzuki, T., T. Kyotani, et al. (1994). "Study on the carbon-nitric oxide reaction in the presence of oxygen " *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33(11): 2840-2845.

Tarascon, J.-M. and M. Armand (2001). "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries." *Nature* 414: 359-367.

Thomas, J. M (1965). Microscopic studies of graphite oxidation. *Chemistry and Physics of Carbon*. J. Philip L. Walker. 1: 121.

Thomas, J. M. and E. E. G. Hughes (1964). "Localized oxidation rates on graphite surfaces by optical microscopy." *Carbon* 1(2): 209-210.

Thomas, J. M. et C. Roscoe (1968). Nonbasal dislocations in graphite. *Chemistry and Physics of Carbon*. J. Philip L. Walker. 3: 1.

Vallerot, J.-M. (2004). *Matrice de pyrocarbone: Propriétés, structure et anisotropie optique*, Université Bordeaux I.

W. T. Read, J. (1953). *Les dislocations dans les cristaux*.

Wagner, M. R., J. H. Albering, et al. (2005). "XRD evidence for the electrochemical formation of $\text{Li}^+(\text{PC})_y\text{C}_n^-$ in PC-based electrolytes." *Electrochemistry Communications* 7(9): 947-952.

Whelan, M. J. and P. B. Hirsch (1957). "Electron diffraction from crystals containing stacking faults: I." *Philosophical Magazine* 2(21): 1121-1142.

Whelan, M. J. and P. B. Hirsch (1957). "Electron diffraction from crystals containing stacking faults: II." *Philosophical Magazine* 2(23): 1303 - 1324.

Wilhelm, H. (1999). Structure, texture et morphologie de graphites synthétiques en poudre. Etude de la conductivité électrique de mélanges comprimés MnO₂-graphite, Université Henri Poincaré.

Williamson, G. K. (1960). "Electron Microscope Studies of Dislocation Structures in Graphite." Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 257(1291): 457-463.

Winter, M., P. Novák, et al. (1998). "Graphites for lithium-ion cells: The correlation of the first-cycle charge loss with the Brunauer-Emmett-Teller surface area." Journal of the Electrochemical Society 145(2): 428-436.

Woo, K. C., W. A. Kamitakahara, et al. (1983). "Effect of In-Plane Density on the Structural and Elastic Properties of Graphite Intercalation Compounds." Physical Review Letters 50(3): 182.

Xing, W. and J. R. Dahn (1997). "Study of Irreversible Capacities for Li Insertion in Hard and Graphitic Carbons." Journal of The Electrochemical Society 144(4): 1195-1201.

Xu, K. (2004). "Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries." Chemical Reviews 104(10): 4303-4418.

Yang, R. T (1984). Etch-decoration Electron Microscopy Studies of the Gas-Carbon Reactions. Chemistry and Physics of Carbon. Peter A. Thrower. 19: 163.

Zhang, Z. G., T. Kyotani, et al. (1988). "TPD study on coal chars chemisorbed with oxygen-containing gases." Energy & Fuels 2(5): 679-684.

Zhang, Z. G., T. Kyotani, et al. (1989). "Dynamic behavior of surface oxygen complexes during oxygen-chemisorption and subsequent temperature-programmed desorption of calcium-loaded coal chars." Energy & Fuels 3(5): 566-571.

Zheng, T., J. N. Reimers, et al. (1995). "Effect of turbostratic disorder in graphitic carbon hosts on the intercalation of lithium." Physical Review B 51(2): 734.

Annexes

Annexe 1

Réseau réciproque

Soient \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} les vecteurs du réseau direct.

Les vecteurs réciproques de \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} sont \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* et \mathbf{c}^* tels que :

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{V}, \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{c}}{V}, \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{V}$$

où $V = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{c}) = \dots$ est le volume de la maille dans l'espace direct, donné par le produit mixte (cf. cours d'algèbre linéaire).

Plan réticulaire

Le plan réticulaire (hkl) du réseau direct vérifie l'équation suivante :

$$h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} = n \quad (\mathbf{1.1})$$

où h, k, l sont les indices de Miller ; a, b, c sont les normes des vecteurs de la maille ; x, y, z sont les coordonnées des nœuds appartenant au plan (hkl) et n un nombre relatif.

Relation entre espaces direct et réciproque

Orientation

➤ Le vecteur réciproque \mathbf{N}_{hkl} est perpendiculaire au plan du réseau direct : (hkl).

Démonstration

Soit le plan réticulaire (hkl).

Soient A, B, C trois nœuds du plan réticulaire (hkl) tels que : $A = (\frac{a}{h}, 0, 0)$, $B = (0, \frac{b}{k}, 0)$,

$C = (0, 0, \frac{c}{l})$. En effet, pour $n = 1$, les nœuds A, B, C appartiennent bien au plan (hkl) (cf.

(1.1)).

Comme les vecteurs \mathbf{AB} et \mathbf{BC} appartiennent au plan réticulaire (hkl) et $\mathbf{N}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, par définition du réseau réciproque, nous avons les égalités suivantes :

$$\mathbf{N}_{hkl} \cdot \mathbf{AB} = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h}\right) = (1-1) = 0$$

$$\mathbf{N}_{hkl} \cdot \mathbf{BC} = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot \left(\frac{\mathbf{c}}{l} - \frac{\mathbf{b}}{k}\right) = (1-1) = 0$$

Par conséquent, le vecteur réciproque \mathbf{N}_{hkl} , étant perpendiculaire à deux vecteurs non colinéaires \mathbf{AB} et \mathbf{BC} , est perpendiculaire au plan défini par ces vecteurs : le plan réticulaire (hkl).

Norme des rangées réciproques

➤ La norme d'une rangée réciproque $[\mathbf{hkl}]^*$ est l'inverse de la distance interplanaire des plans (hkl) du réseau direct.

La distance entre deux plans réticulaires (hkl) voisins comme le plan passant par l'origine et celui passant par A, B et C est la projection du vecteur \mathbf{OA} sur la normale au plan (cf. figure 1).

Donc,

$$d_{hkl} = \frac{\mathbf{N}_{hkl} \cdot \mathbf{OA}}{\|\mathbf{N}_{hkl}\|} = \frac{(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot \frac{\mathbf{a}}{h}}{\|\mathbf{N}_{hkl}\|} = \frac{1}{\|\mathbf{N}_{hkl}\|}$$

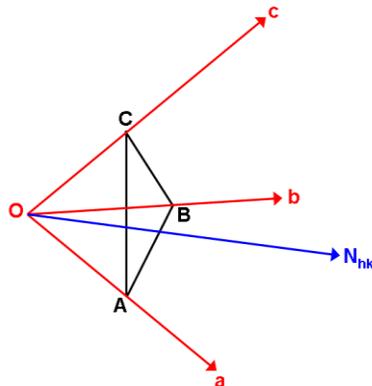


Figure 1: Représentation d'un plan (hkl) passant par A, B et C de coordonnées :

$$A = \left(\frac{a}{h}, 0, 0\right), B = \left(0, \frac{b}{k}, 0\right), C = \left(0, 0, \frac{c}{l}\right).$$

Espace réciproque du graphite hexagonal

Le groupe d'espace du graphite hexagonal est $P6_3/mmc$, N°194. Les atomes de carbone dans la maille occupent les positions suivantes :

-2b (0, 0, 1/4)

-2c (1/3, 2/3, 1/4)

D'après la table cristallographique N°194, les atomes équivalents correspondant aux symboles de Wyckoff 2b et 2c sont :

-2b (0, 0, 1/4) et (0, 0, 3/4)

-2c (1/3, 2/3, 1/4) et (2/3, 1/3, 3/4)

Le facteur de structure vérifie la relation suivante :

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{k=1}^n f_k(\mathbf{S}) e^{(2\pi i \mathbf{r}_k \cdot \mathbf{S})} \quad (1.2)$$

où \mathbf{r}_k est la position de l'atome k dans la maille : $\mathbf{r}_k = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ où $0 \leq x, y, z < 1$ et f_k le pouvoir de diffusion de l'atome k (considéré comme réel). \mathbf{S} est le vecteur de diffusion de norme égale à $2\sin(\theta)/\lambda$.

L'intensité diffractée par le plan (hkl) est proportionnelle au carré du facteur de structure.

Donc, en exploitant la présence du centre de symétrie, on trouve :

$$F_{hkl} \times F_{hkl}^* = 4f_c^2 \left[\cos^2\left(\frac{\pi l}{2}\right) + \cos^2\left(2\pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2}{3}k + \frac{1}{4}\right)\right) + 2\cos\left(\frac{\pi l}{2}\right)\cos\left(2\pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2}{3}k + \frac{1}{4}\right)\right) \right]$$

où f_c est le facteur réel de diffusion du carbone.

En normalisant par f_c^2 , on obtient la masse $\overline{F_{hkl}^2}$ de chaque réflexion (hkl) :

$$\overline{F_{hkl}^2} = 4 \left[\cos^2\left(\frac{\pi l}{2}\right) + \cos^2\left(2\pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2}{3}k + \frac{1}{4}\right)\right) + 2\cos\left(\frac{\pi l}{2}\right)\cos\left(2\pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2}{3}k + \frac{1}{4}\right)\right) \right] \quad (1.3)$$

Les masses des réflexions du graphite hexagonal sont données dans le tableau 1.

Plans (00l)	Masse	Plans (hkl)	Masse	Plans (hkl)	Masse
000	16	100	1	113	0
001	0	101	3	114	16
002	16	102	1	121	3
003	0	110	16	211	3
004	16	111	0	...	
005	0	112	16		

Tableau 1: Masses de certaines réflexions (hkl) du graphite hexagonal.

L'espace réciproque du graphite hexagonal est représenté en figure 2. Ses paramètres de maille sont :

$$a^* = b^* = \frac{2\sqrt{3}}{3a} = 0,469 \text{ \AA}^{-1} \text{ et } c^* = \frac{1}{c} = 0,149 \text{ \AA}^{-1} \quad (1.4)$$

$$\alpha^* = \beta^* = 90^\circ \text{ et } \gamma^* = 60^\circ$$

Dans le cas où des particules monocristallines sont analysées, la figure réciproque, telle qu'elle est abordée ici, est pertinente. En revanche, pour l'analyse de poudre de graphite, ce n'est plus le cas. Si les cristallites dans la poudre occupent équiprobablement toutes les orientations de l'espace alors la figure réciproque est formée de sphères emboîtées, concentriques, centrées sur l'origine du réseau réciproque (Gay et Gasparoux 1965). Chaque sphère est engendrée par rotation de la masse $\overline{F_{hkl}^2}$. Le poids de cette surface sphérique est $N_{hkl} \times \overline{F_{hkl}^2}$ où N_{hkl} est le nombre de répétitions du plan par symétrie du cristal (multiplicité).

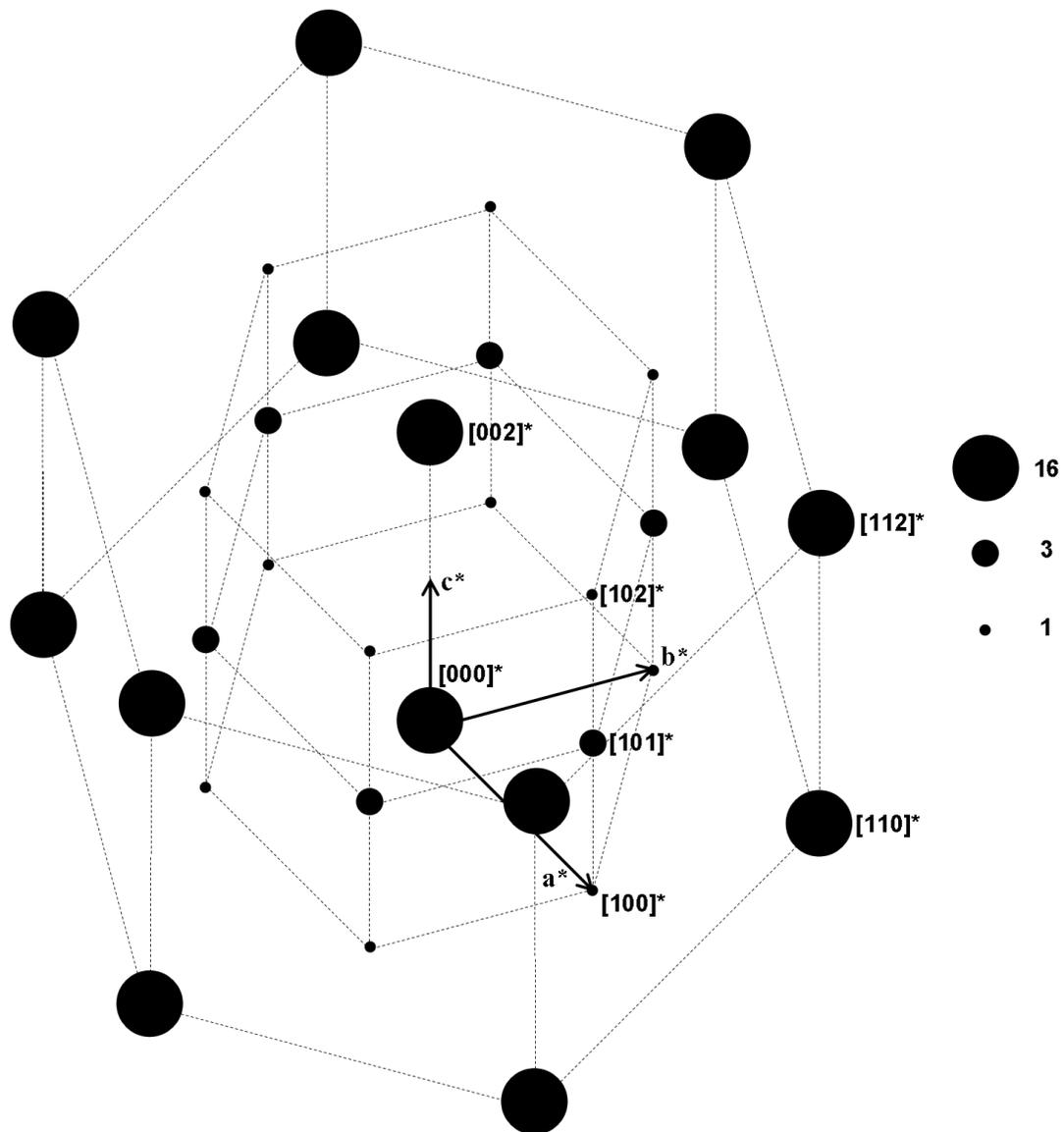


Figure 2: Masses du graphite hexagonal dans l'espace réciproque.

Espace réciproque du graphite rhomboédrique

Le groupe d'espace du graphite rhomboédrique est $R\bar{3}m$, N°166. Il a été déterminé pour la première fois par Debye et Scherrer en 1916 (Laves et Baskin 1956). Les atomes de carbone dans la maille rhomboédrique occupent les positions suivantes (vieilles valeurs (Laves et Baskin 1956) : simplification des calculs...) :

$$-2c \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6} \right)$$

D'après la table cristallographique N°166, les atomes équivalents correspondant au symbole de Wyckoff $2c$ sont :

$-2c$ ($1/6, 1/6, 1/6$) et ($-1/6, -1/6, -1/6$)

La matrice de changement de base de la maille rhomboédrique en hexagonale (centrée en ($2/3, 1/3, 1/3$) et ($1/3, 2/3, 2/3$)) est (cf. figure 3) :

$$P_{R \rightarrow H} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \text{ car } P_{R \rightarrow H} = M(\text{id})_{H,R}$$

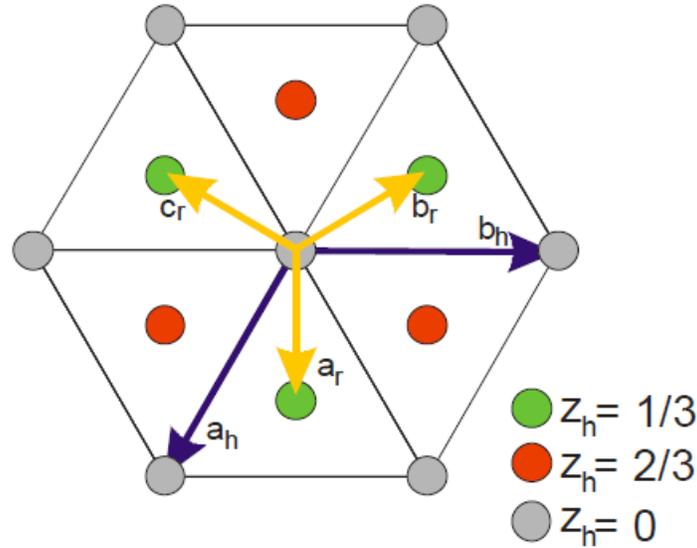


Figure 3: Maille hexagonale décrivant un réseau rhomboédrique.

La matrice $P_{R \rightarrow H}$ est inversible car son déterminant est différent de 0: $\det(P_{R \rightarrow H}) = 3$.

Soit $\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$ le vecteur correspondant à une rangée réticulaire sur la base rhomboédrique.

Soit $\begin{pmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{pmatrix}$ le vecteur correspondant à une rangée réticulaire sur la base hexagonale.

Alors,

$$\begin{pmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{pmatrix} = P_{R \rightarrow H}^{-1} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

Par conséquent, d'après (1.5), la position des atomes $2c$ dans la maille rhomboédrique deviennent dans l'hexagonale :

$-6c (0, 0, 1/6)$ et $(0, 0, -1/6)$

Il y a six nœuds dans la maille hexagonale du graphite rhomboédrique :

$-(0, 0, 1/6), (0, 0, -1/6), (2/3, 1/3, 1/2), (2/3, 1/3, 1/6), (1/3, 2/3, 5/6)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$

La masse de chaque réflexion (hkl) est :

$$\overline{F_{hkl}}^2 = 4 \left[\begin{aligned} &\cos^2\left(\frac{\pi l}{3}\right) + \cos^2\left(2\pi\left(\frac{2}{3}h + \frac{k}{3} + \frac{1}{2}\right)\right) + \cos^2\left(2\pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2}{3}k + \frac{5}{6}l\right)\right) \\ &+ 2\cos\left(\frac{\pi l}{3}\right)\cos\left(2\pi\left(\frac{2}{3}h + \frac{k}{3} + \frac{1}{2}\right)\right) + 2\cos\left(\frac{\pi l}{3}\right)\cos\left(2\pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2}{3}k + \frac{5}{6}l\right)\right) \\ &+ 2\cos\left(2\pi\left(\frac{2}{3}h + \frac{k}{3} + \frac{1}{2}\right)\right)\cos\left(2\pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2}{3}k + \frac{5}{6}l\right)\right) \end{aligned} \right] \quad (1.6)$$

Les masses des réflexions du graphite rhomboédrique sont données dans le tableau 2.

Plans (00l)	Masse	Plans (hkl)	Masse	Plans (hkl)	Masse
000	36	006	36	110	36
001	0	100	0	111	0
002	0	101	9	112	0
003	36	102	0	113	36
004	0	103	0	012	9
005	0	104	9		

Tableau 2: Masses de certaines réflexions (hkl) du graphite rhomboédrique.

L'espace réciproque du graphite rhomboédrique est représenté en figure 4. Ses paramètres de maille sont :

$$a^* = b^* = \frac{2\sqrt{3}}{3a} = 0,469 \text{ \AA}^{-1} \text{ et } c^* = \frac{1}{c} = 0,0996 \text{ \AA}^{-1} \quad (1.7)$$

$$\alpha^* = \beta^* = 90^\circ \text{ et } \gamma^* = 60^\circ$$

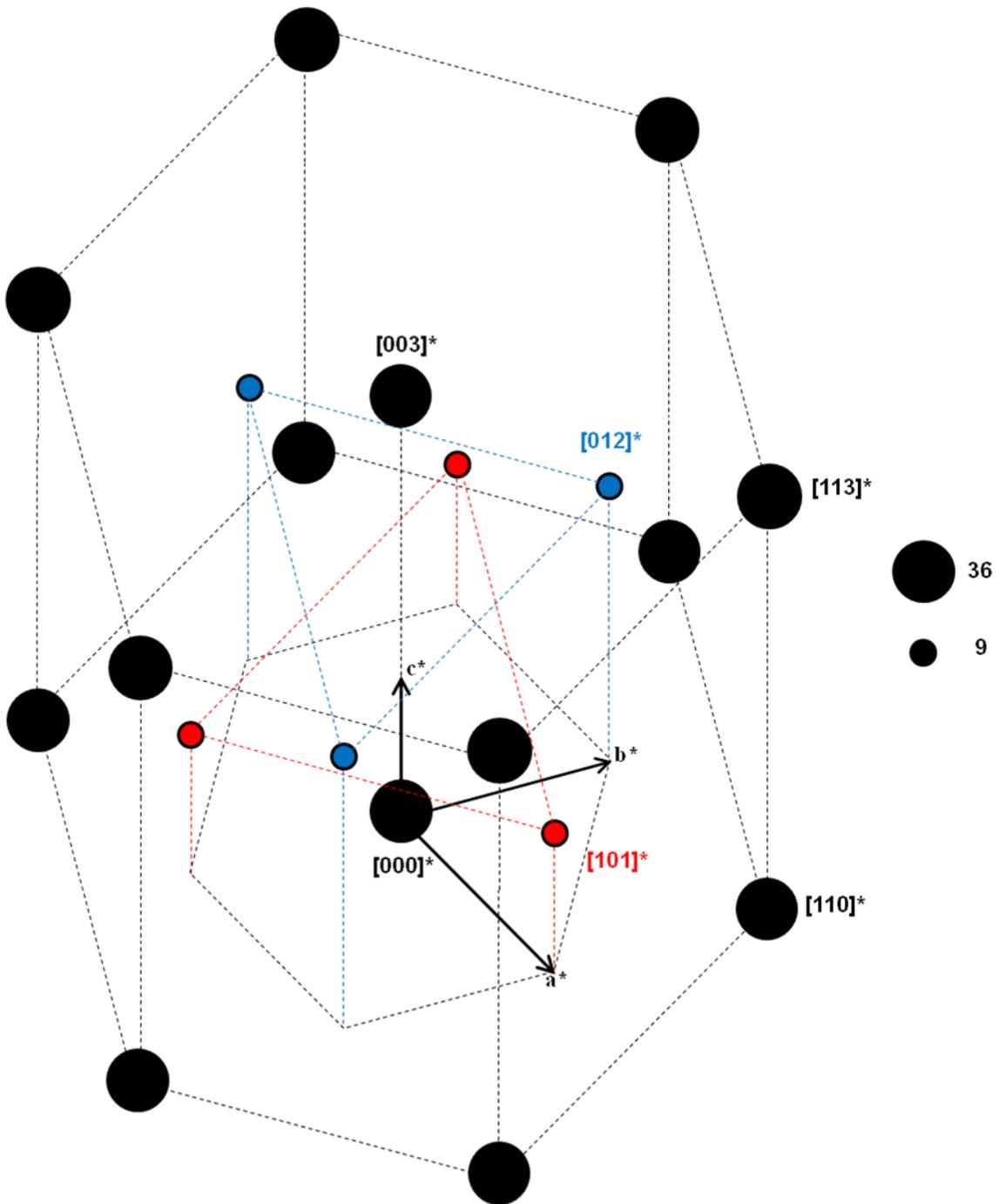


Figure 4: Masses du graphite rhomboédrique dans l'espace réciproque.

Références

Gay, R. et H. Gasparoux (1965). Explication des diagrammes de diffraction des rayons X par les carbones graphités. Les Carbones. A. Pacault, Masson & Cie. 1: 64-128.

Laves, F. et Y. Baskin (1956). "On the Formation of the Rhombohedral Graphite Modification." Zeitschrift für Kristallographie 107(5-6): 337-356.

Annexe 2

Le graphite rhomboédrique vu comme une faute d'empilement étendue

Pour montrer l'étroit lien existant entre le graphite hexagonal et le graphite rhomboédrique, il est préférable de décrire les deux formes cristallines du graphite en termes d'empilement de couches de graphène et de choisir la maille hexagonale pour décrire le réseau rhomboédrique. Chaque structure est caractérisée par une séquence donnée de plans graphitiques empilés dans la direction de l'axe c . Les empilements hexagonal et rhomboédrique peuvent être décrits par des glissements de plans de graphène voisins espacés de $c/2$ (c étant le paramètre de la maille hexagonale du graphite hexagonal). Ces glissements peuvent être décrits par deux vecteurs Δ et Δ^* du plan (\mathbf{a}, \mathbf{b}) . Les coordonnées de ces vecteurs sont $(1/3, 2/3)$ pour Δ et $(2/3, 1/3)$ pour Δ^* . Les vecteurs sont équivalents par rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe ternaire. L'empilement hexagonal (ABAB) peut être décrit par la séquence $\Delta \Delta^* \Delta$ ou symétriquement $\Delta^* \Delta \Delta^*$. La figure 1 illustre un empilement hexagonal.

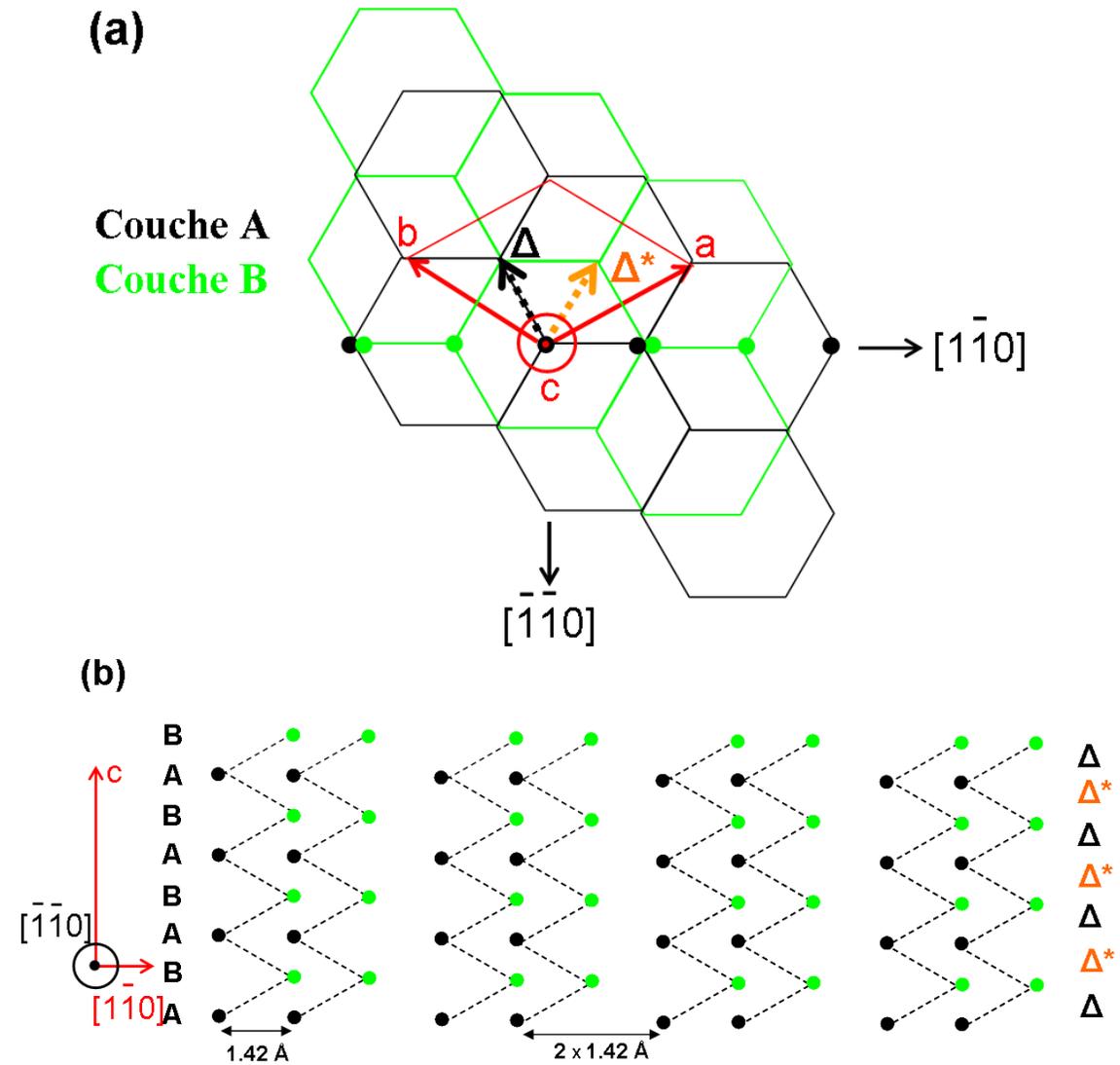


Figure 1: (a) projection de l'empilement hexagonal AB selon c (b) projection selon $[\bar{1}10]$ de la séquence ABABABAB indiquant les glissements associés Δ et Δ^* .

L'empilement rhomboédrique, (ABCA), est définie par la séquence suivante : $\Delta\Delta\Delta$ ou symétriquement $\Delta^*\Delta^*\Delta^*$. La figure 2 illustre un empilement rhomboédrique.

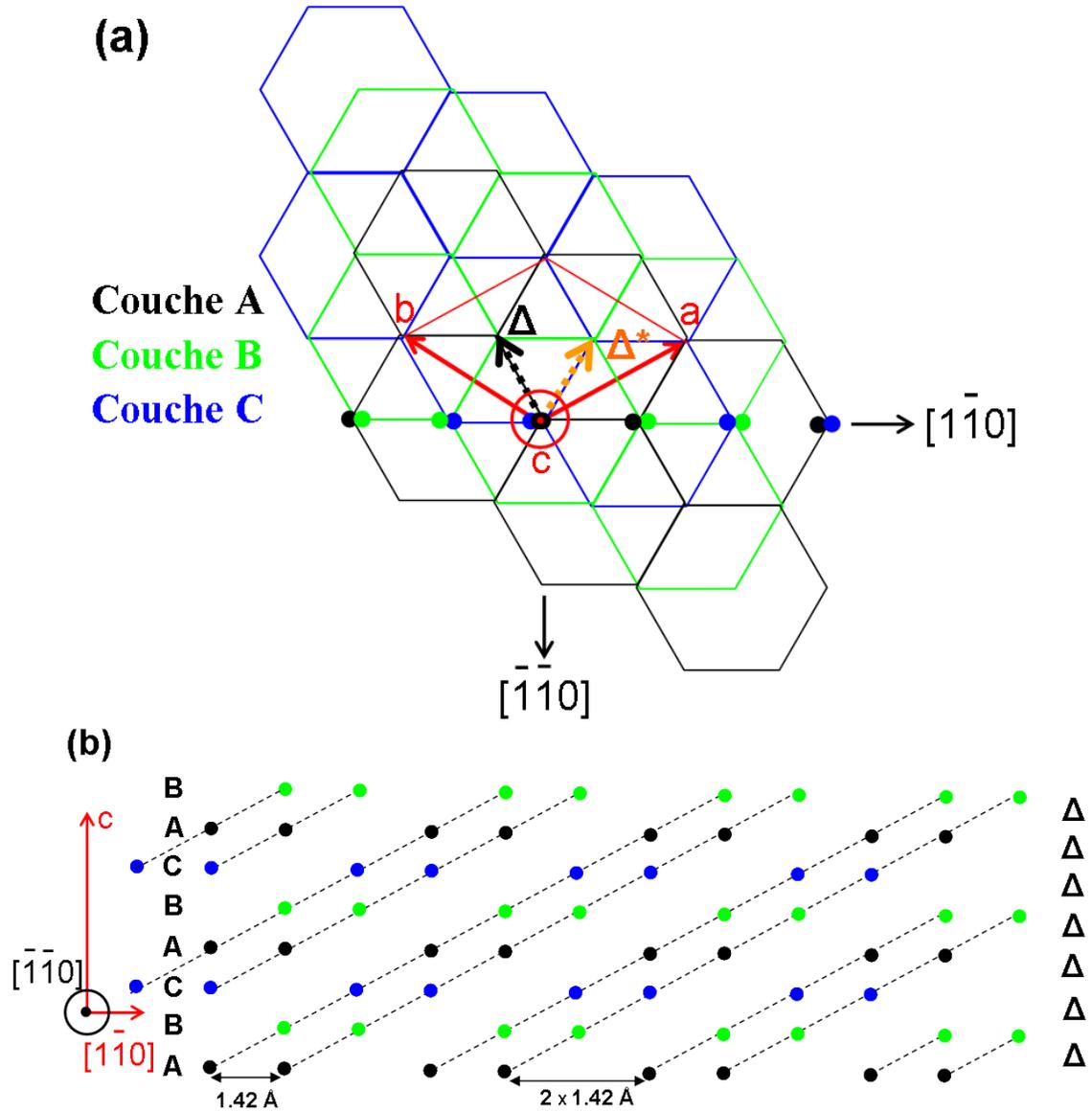


Figure 2: (a) projection de l'empilement rhomboédrique ABC selon c (b) projection selon $[\bar{1}\bar{1}0]$ de la séquence ABCABCAB indiquant les glissements associés Δ .

De cette représentation en couche de la structure du graphite hexagonal et rhomboédrique, il apparaît que le passage du graphite hexagonal en graphite rhomboédrique se fait par glissement de feuillets graphitiques. Une faute rhomboédrique est définie par la séquence suivante : $\Delta\Delta$ ou $\Delta^*\Delta^*$ (ABC ou BAC ou CAB). Un empilement rhomboédrique est définie par la séquence suivante : $\Delta\Delta\Delta$ ou $\Delta^*\Delta^*\Delta^*$ (ABCA ou BACB ou CABC). A partir d'un cristal parfaitement hexagonal, la figure 3 montre comment créer un empilement rhomboédrique par glissement Δ^* d'une partie du

crystal. La partie du cristal qui glisse est encadrée en bleu pointillé. Ce glissement modifie une seule séquence de plans de graphène premiers voisins (en violet). Celle-ci est caractérisée par deux glissements Δ^* équivalents à un glissement Δ (cf. les vues selon \mathbf{c} des différents empilements de la figure 3). Cette loi est symétrique puisque $2\Delta \Leftrightarrow \Delta^*$.

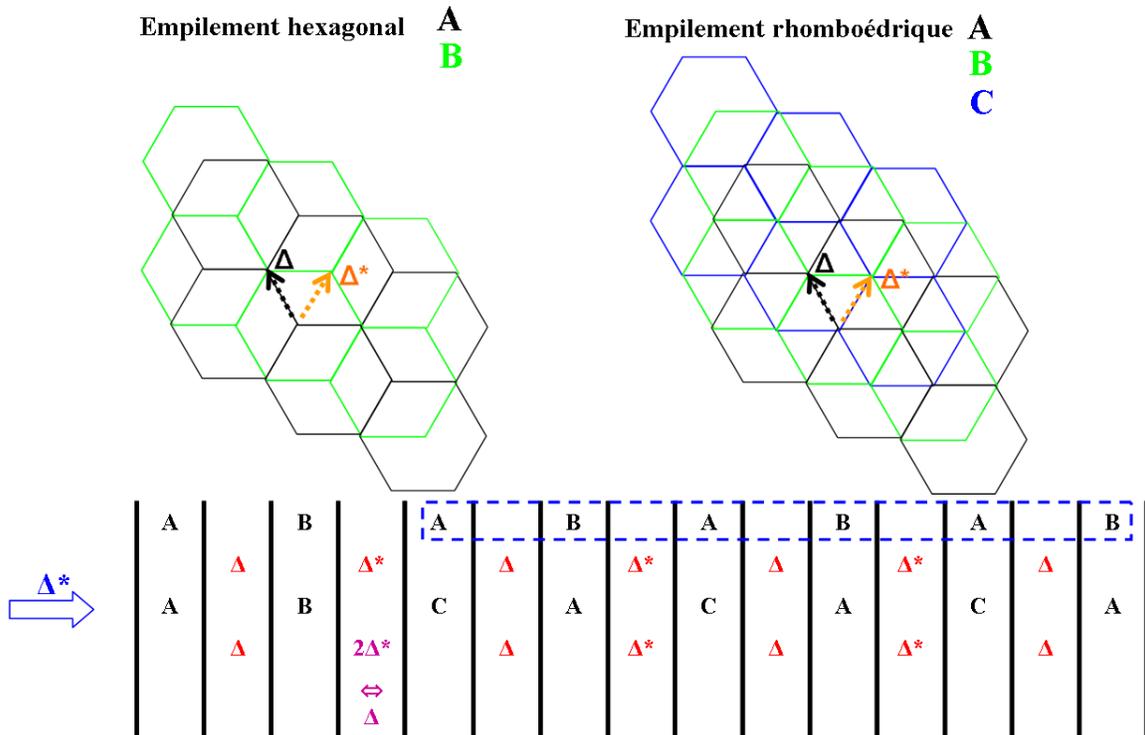


Figure 3: Glissement Δ^* d'une partie de cristal (encadrée en bleu pointillé) parfaitement hexagonal pour obtenir un empilement rhomboédrique, la séquence de plans de graphène premiers voisins qui change est en violet.

Si le glissement Δ^* de la partie bleue du cristal (cf. figure 3) est remplacé par Δ , la séquence suivante serait obtenue : ABBCBCBC. Ceci est défavorable énergiquement en raison de la présence d'une séquence BB. Les glissements produisant une séquence entre plans de graphène premiers voisins $\Delta^*\Delta$ ou $\Delta\Delta^*$ seront considérés comme interdits. En effet, $\Delta\Delta^* \Leftrightarrow 0$ ou $\Delta^*\Delta \Leftrightarrow 0$ induisent une séquence AA ou BB (cf. les vues selon \mathbf{c} des différents empilements de la figure 3). Une faute d'empilement rhomboédrique étendue est définie par une succession ininterrompue de glissements Δ^* ou Δ adjacents dont le nombre est supérieur ou égal à trois. Lorsqu'un seul glissement est appliqué à un cristal de graphite parfaitement hexagonal, une faute d'empilement étendue à 3Δ ou $3\Delta^*$ est nécessairement formée (cf. figure 3 pour une faute à 3Δ). La probabilité de formation

d'une faute étendue à $n\Delta^*$ ou $n\Delta$ par glissement aléatoire de feuillets graphitiques (avec la condition restrictive où toute séquence AA est interdite) est donnée ci-après.

Probabilité de formation d'une faute d'empilement étendue à $n\Delta$ ou $n\Delta^*$ par glissement aléatoire de partie de cristal

Principe

Soit un cristal de graphite parfaitement hexagonal comportant $2n + 1$ couches de graphène (cf. figure 4), $n \in \mathbb{N} \setminus \{0,1\}$

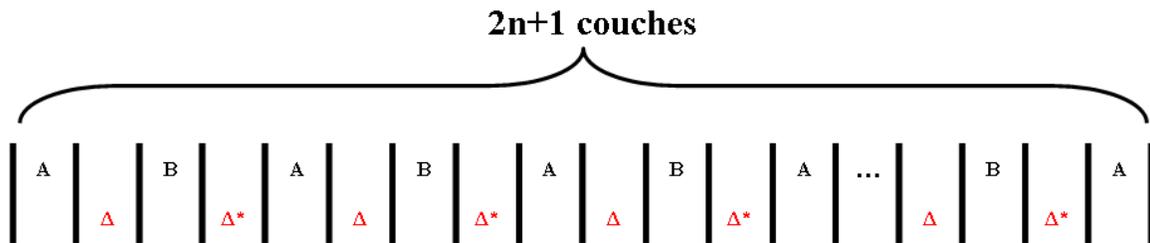


Figure 4: Cristal hexagonal de graphite à $2n + 1$ couches.

La séquence induite implique l'existence de $n\Delta$ et $n\Delta^*$ glissements. Lorsqu'une partie du cristal glisse au niveau d'une couche x (A ou B), le glissement doit être tel que la séquence entre la couche qui précède x et x est : $\Delta\Delta$ ou $\Delta^*\Delta^*$. En effet, les glissements produisant une séquence entre plans de graphène premiers voisins $\Delta^*\Delta$ ou $\Delta\Delta^*$ ont été considérés comme interdits. De cette restriction, il apparaît que la probabilité de former une faute d'empilement à 3Δ ou $3\Delta^*$, par un glissement unique d'une partie de cristal, est égale à 1.

Expression de la probabilité de formation d'une faute rhomboédrique étendue à $(3 + 2(k-1))\Delta$ ou Δ^ adjacents, à la suite de $k \in \mathbb{N} \setminus \{0,1\}$ glissements réalisés sur un cristal à $2n + 1$ couches*

Soit $k \in \mathbb{N} \setminus \{0,1\}$ le nombre de glissements appliqués à différentes parties d'un cristal de graphite parfaitement hexagonal, comportant $2n + 1$ couches empilées dont la séquence est régie par une stricte alternance de glissements Δ et Δ^* .

En considérant les séquences Δ de couches voisines (respectivement Δ^*), sachant un nombre donné de glissements Δ^* (respectivement Δ), les probabilités conditionnelles de formation de faute rhomboédrique étendue sont :

- $P(3\Delta) = 1$ car un glissement Δ^* , appliqué au niveau d'une couche située à Δ^* par rapport à la précédente, génère nécessairement un empilement rhomboédrique $\Delta\Delta\Delta$ et le glissement Δ^* , appliqué au niveau d'une couche située à Δ par rapport à la précédente, est par hypothèse interdit.

- $P(5\Delta/3\Delta) = \frac{2}{n-1}$ car sachant qu'un premier glissement a été réalisé pour donner la séquence $\Delta\Delta\Delta$, le second glissement, pour former une faute à 5Δ , doit nécessairement être appliqué aux positions voisines de cette dernière (au nombre de deux). La figure 5 représente cette nécessité.

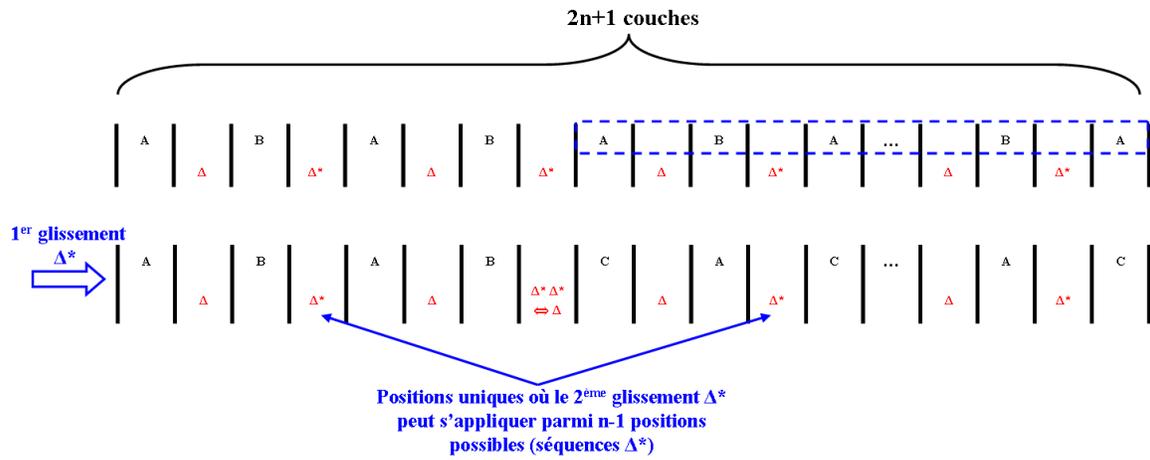


Figure 5: Positions possibles du second glissement pour obtenir une faute étendue à 5Δ .

$$- P(7\Delta/5\Delta) = \frac{2}{n-2}$$

Par induction,

$$P((3+2(k-1))\Delta / (3+2(k-2))\Delta) = \frac{2}{n-k+1} \text{ avec } k \in \mathbb{N} \setminus \{0,1\} \text{ et } n \neq k-1$$

En conséquence, la probabilité de former une faute rhomboédrique étendue à $(3+2(k-1))\Delta$, après k glissements aléatoires du cristal, avec comme condition restrictive que tout glissement générant une séquence AA n'est pas possible, est :

$$P((3+2(k-1))\Delta) = P((3+2(k-1))\Delta / (3+2(k-2))\Delta) \times P((3+2(k-2))\Delta / (3+2(k-3))\Delta) \times \dots \times P(5\Delta/3\Delta) \times P(3\Delta) =$$

$$\frac{2}{n-k+1} \times \frac{2}{n-k+2} \times \dots \times \frac{2}{n-1} \times 1$$

Donc,

$$P((3 + 2(k - 1))\Delta) = \frac{2}{n - k + 1} \times \frac{2}{n - k + 2} \times \dots \times \frac{2}{n - 1} \quad (2.1)$$

Pour un graphite sous forme de poudre (obtenue par broyage), l'épaisseur courante (selon l'axe c) de cristallite monocristallin est supérieure à 300 nm. Il existe des poudres de graphite commercial comportant de 5 à 40 % de graphite rhomboédrique caractérisé par un domaine de cohérence de l'ordre de la centaine d'angströms (Chehab, Guérin et al. 2000). Pour un empilement de 301 couches (100,5 nm), d'après l'équation (2.1), la probabilité de formation d'une faute étendue à 15Δ (5 empilements rhomboédriques adjacents, cohérents : abc abc abc abc abc a, soit un domaine de cohérence de $\sim 50\text{\AA}$), par application de 7 glissements, est : 9×10^{-14} . Par conséquent, il semble improbable, voire impossible, de former une faute d'empilement rhomboédrique étendue par glissement aléatoire de parties de cristal parfaitement hexagonal. Le mécanisme de formation du graphite rhomboédrique par broyage demeure inconnu.

Références

Chehab, S., K. Guérin, et al. (2000). "Magnetic properties of mixed graphite containing both hexagonal and rhombohedral forms." *Eur. Phys. J. B* 13(2): 235-243.

Annexe 3

Nombre de violations de la règle de l'empilement ABA pour une faute d'empilement rhomboédrique dispersée

Est définie une faute d'empilement rhomboédrique parfaitement dispersée un empilement de plans de graphène où l'existence de deux fautes rhomboédriques adjacentes, cohérentes est prohibée. Par conséquent, les séquences de faute rhomboédrique se limitent strictement à 3Δ ou $3\Delta^*$. De plus, la teneur en phase rhomboédrique ne peut pas excéder 50 %. En effet, pour cette concentration, il y a alternance entre empilement hexagonal et rhomboédrique, ce qui représente un alliage ordonné de phases. Par exemple, pour la séquence suivante : ABCACABC, on compte deux empilements rhomboédriques (ABCA et CABC) et deux empilements hexagonaux (CAC et ACA). Cette séquence est obtenue à la suite de deux glissements de la séquence suivante : ABABABAB (cf. figure 1). Pour rappel, la partie du cristal qui glisse est encadrée en bleu.

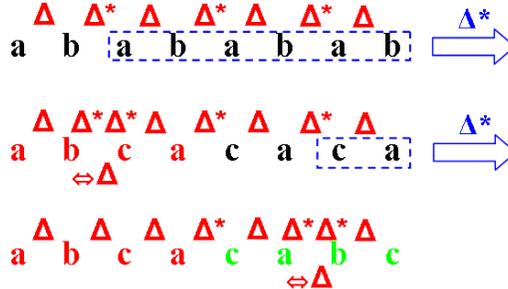


Figure 1: Série de glissements pour obtenir une alternance entre empilement rhomboédrique et empilement hexagonal.

Chaque séquence $\Delta\Delta\Delta$ produit deux violations à la règle de l'empilement ABA (cf. figure 2).



Figure 2: Un empilement rhomboédrique à l'origine de deux violations à la règle de l'empilement ABA (crochets rouges).

La figure 3 montre une série de glissements pour aboutir à 7 empilements rhomboédriques dispersés. On remarque que : $N_R = N_G$ où N_R est le nombre d'empilements rhomboédriques et N_G le nombre de glissements opérés. Ceci n'est vrai que si chaque glissement effectué crée un empilement rhomboédrique. Par conséquent, tous les glissements produits doivent être effectués à des positions différentes (selon la direction \mathbf{c}), espacées de $2c$ (avec c paramètre de la maille hexagonale du graphite hexagonal). La figure 3 illustre cela clairement. Les 7 empilements rhomboédriques dispersés correspondent à la séquence suivante :

$\Delta\Delta\Delta \Delta^* \Delta\Delta\Delta \Delta^* \Delta\Delta\Delta \Delta^* \Delta\Delta\Delta \Delta^* \Delta\Delta\Delta \Delta^* \Delta\Delta\Delta \Delta^* \Delta\Delta\Delta$ ou

$\Delta^*\Delta^*\Delta^* \Delta \Delta^*\Delta^*\Delta^* \Delta \Delta^*\Delta^*\Delta^* \Delta \Delta^*\Delta^*\Delta^* \Delta \Delta^*\Delta^*\Delta^* \Delta \Delta^*\Delta^*\Delta^* \Delta \Delta^*\Delta^*\Delta^*$



Figure 3: Création de 7 empilements rhomboédriques dispersés.

Comme la séquence $\Delta\Delta\Delta$ produit deux violations à la règle de l'empilement ABA (cf. figure 2), le nombre de violations (N_V) nécessaires à la formation de N_R empilements rhomboédriques dispersés est : $N_V = 2N_R$ (3.1)

Nombre de violations de la règle de l'empilement ABA pour une faute d'empilement rhomboédrique étendue

Est définie une faute d'empilement rhomboédrique étendue comme une séquence d'empilement de plans de graphène où les empilements rhomboédriques sont adjacents et cohérents. Autrement dit, les glissements définissant une séquence rhomboédrique sont une succession ininterrompue de Δ ou de Δ^* . Alors, dans le cristal, les phases hexagonale et rhomboédrique sont séparées. La figure 4 montre une série de glissements pour aboutir à 9 empilements rhomboédriques adjacents et cohérents.

	N_R	N_G
a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b	0	0
a b c a c a c a c a c a c a c a c a c a c a c a c a	1	1
a b c a b c b c b c b c b c b c b c b c b c b c b c	1	2
a b c a b c a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b	2	3
a b c a b c a b c a c a c a c a c a c a c a c a c a c a	3	4
a b c a b c a b c a b c b c b c b c b c b c b c b c b c	3	5
a b c a b c a b c a b c a b a b a b a b a b a b a b a b	4	6
a b c a b c a b c a b c a b c a c a c a c a c a c a c a	5	7
a b c a b c a b c a b c a b c a b c b c b c b c b c b c	5	8
a b c a b c a b c a b c a b c a b c a b a b a b a b a b	6	9
a b c a b c a b c a b c a b c a b c a b c a c a c a c a	7	10
a b c a b c a b c a b c a b c a b c a b c a b c b c b c b c	7	11
a b c a b c a b c a b c a b c a b c a b c a b c a b a b a b	8	12
a b c a b c a b c a b c a b c a b c a b c a b c a b c a c a	9	13
a b c a b c a b c a b c a b c a b c a b c a b c a b c a b c	9	14

Figure 4: Création de 9 empilements rhomboédriques adjacents et cohérents.

Dans le cas précis, où tous les glissements sont opérés à des positions différentes (selon la direction c), espacées de c (avec c paramètre de la maille hexagonale du graphite hexagonal), on trouve par induction :

$$\text{Soit } N_G \in \mathbb{N}, \forall N_G \geq 2 \quad N_R(N_G) = \begin{cases} 2k-1 & \text{si } N_G = 3k-1 \\ 2k & \text{si } N_G = 3k \\ 2k+1 & \text{si } N_G = 3k+1 \end{cases} \quad \text{avec } k \in \mathbb{N} \text{ et } k \geq 1 \quad (3.2)$$

La relation simple (3.1), reliant le nombre de violations de l'empilement ABA, dans le cas d'une faute dispersée, au nombre d'empilements rhomboédriques, ne peut plus s'appliquer dans le cas d'une faute rhomboédrique étendue. La figure 5 montre qu'une faute rhomboédrique étendue requiert un nombre de violations de l'empilement ABA supérieur à une dispersée pour un nombre d'empilements rhomboédriques strictement supérieur à 1.

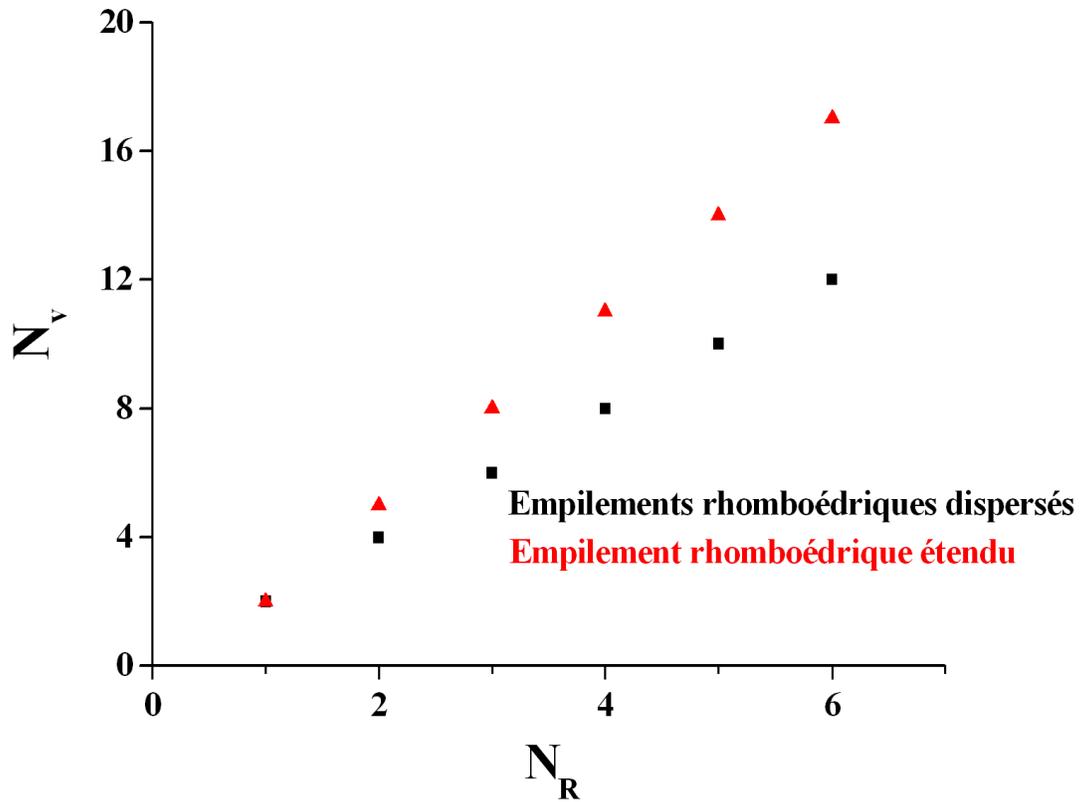


Figure 5: Nombre de violations de la règle de l'empilement ABA en fonction du nombre d'empilements rhomboédriques dans les cas où ils sont dispersés ou adjacents, cohérents.

Annexe 4

Intensité des pics de diffraction d'un cristal parallélépipédique

L'amplitude d'une onde diffusée dans la direction du vecteur d'onde \mathbf{s} ($\|\mathbf{s}\| = \frac{1}{\lambda}$) par un cristal de maille définie par \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 , de forme parallélépipédique de côtés M_i ($i = 1, 2, 3$ et $M_i = p_i \|\mathbf{a}_i\|$ avec $p_i \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$), est donnée par (le facteur de Debye-Waller prenant en compte les vibrations thermiques d'un cristal est ignoré) :

$$G(\mathbf{S}) = F(\mathbf{S}) \cdot \sum_{u=0}^{p_1-1} e^{(2\pi i u \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S})} \cdot \sum_{v=0}^{p_2-1} e^{(2\pi i v \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S})} \cdot \sum_{w=0}^{p_3-1} e^{(2\pi i w \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{S})} \quad (4.1)$$

où \mathbf{S} est le vecteur de diffusion : $\|\mathbf{S}\| = \|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0\| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ (\mathbf{s}_0 étant le vecteur d'onde du rayon incident), $F(\mathbf{S})$ le facteur de structure : $F(\mathbf{S}) = \sum_{k=1}^n f_k(\mathbf{S}) e^{(2\pi i \mathbf{r}_k \cdot \mathbf{S})}$ (\mathbf{r}_k étant la position de l'atome k dans la maille : $\mathbf{r}_k = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ où $0 \leq x, y, z < 1$ et f_k le pouvoir de diffusion de l'atome k : facteur réel) et u, v, w représentent les translations de la maille selon $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ et \mathbf{a}_3 respectivement. Les trois sommes de l'équation (4.1) forment une suite géométrique de raison égale à $e^{(2\pi i \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S})}$ $i = 1, 2, 3$. D'où,

$$G(\mathbf{S}) = F(\mathbf{S}) \cdot \frac{e^{(2\pi i p_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S})} - 1}{e^{(2\pi i \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S})} - 1} \cdot \frac{e^{(2\pi i p_2 \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S})} - 1}{e^{(2\pi i \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S})} - 1} \cdot \frac{e^{(2\pi i p_3 \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{S})} - 1}{e^{(2\pi i \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{S})} - 1} \quad (4.2)$$

L'intensité est proportionnelle au produit $G(\mathbf{S}) \cdot G(\mathbf{S})^*$. Comme

$$\frac{(e^{i p_i x} - 1)(e^{-i p_i x} - 1)}{(e^{i x} - 1)(e^{-i x} - 1)} = \frac{1 - \cos(p_i x)}{1 - \cos(x)} = \frac{\sin^2\left(\frac{p_i x}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{x}{2}\right)} \quad \text{où } x = 2\pi \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S}$$

D'où,

$$G(\mathbf{S}) \cdot G(\mathbf{S})^* = F(\mathbf{S}) \cdot F(\mathbf{S})^* \cdot \frac{\sin^2(\pi p_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S})}{\sin^2(\pi \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S})} \cdot \frac{\sin^2(\pi p_2 \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S})}{\sin^2(\pi \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S})} \cdot \frac{\sin^2(\pi p_3 \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{S})}{\sin^2(\pi \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{S})} \quad (4.3)$$

La figure 1 représente la fonction $y = \frac{\sin^2(Nx)}{\sin^2(x)}$ pour $N = 10$ et $N = 15$. Plus N est grand,

plus les pics sont grands et fins.

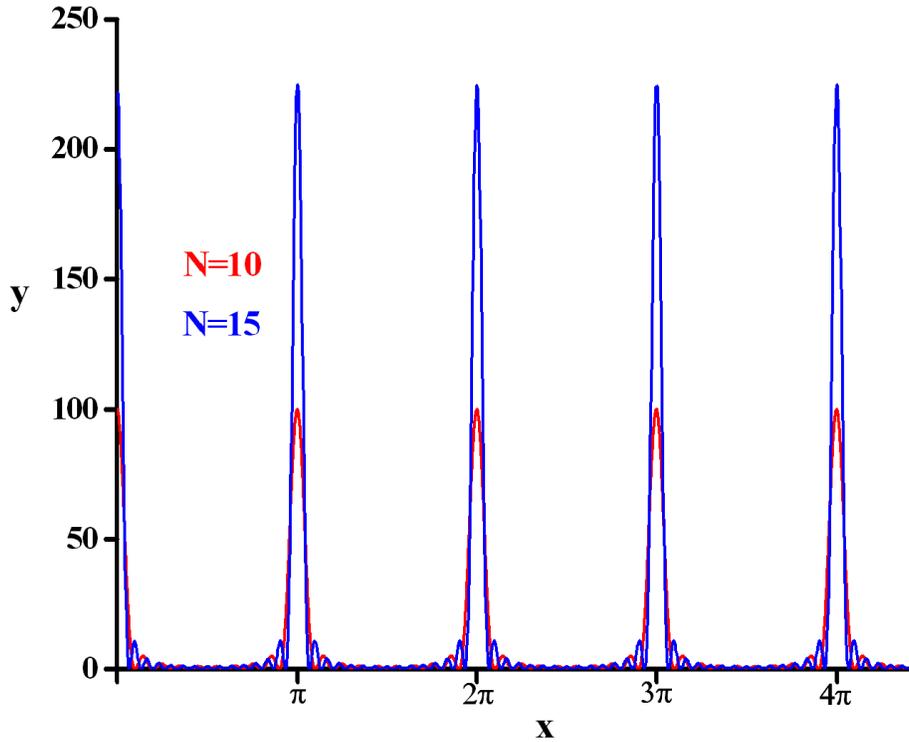


Figure 1: Représentation de la fonction $y = \frac{\sin^2(Nx)}{\sin^2(x)}$.

La fonction y possède des maxima aux points suivants : $x = k\pi$ où $k \in \mathbb{Z}$. Ces maxima sont égaux à N^2 . En effet, nous avons vu que :

$$\sum_{n=0}^{p_i-1} e^{(2\pi i n \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S})} = \frac{e^{(2\pi i p_i \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S})} - 1}{e^{(2\pi i \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S})} - 1}$$

Si on place l'origine au milieu du cristal, on obtient pour p_i impair :

$$\sum_{n=-(p_i-1)/2}^{(p_i-1)/2} e^{(2\pi i n \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S})} = 1 + \sum_{n=1}^{(p_i-1)/2} 2 \cos(2\pi n \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S})$$

D'où, sachant que $x = 2\pi \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S}$

$$\frac{\sin^2\left(\frac{p_i x}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{x}{2}\right)} = 1 + 2 \times \sum_{n=1}^{(p_i-1)/2} 2 \cos(2\pi n \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S}) + \left[\sum_{n=1}^{(p_i-1)/2} 2 \cos(2\pi n \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S}) \right]^2 \quad (4.4)$$

Les vecteurs de diffusion correspondant aux maxima d'intensité (les pics de diffraction) vérifient simultanément les équations de Laue:

$$\begin{aligned}
\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S} &= h' \\
\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S} &= k' \text{ avec } h', k', l' \in Z \quad (4.5) \\
\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{S} &= l'
\end{aligned}$$

on obtient, d'après (4.4) :

$$\frac{\sin^2\left(\frac{p_i X}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{X}{2}\right)} = 1 + 4 \times \left(\frac{p_i - 1}{2}\right) + 4 \times \left(\frac{p_i - 1}{2}\right)^2 = p_i^2$$

Alors, l'intensité d'un pic de diffraction est :

$$I \propto F(hkl)^2 \times p_1^2 \times p_2^2 \times p_3^2 \quad (4.6)$$

Relâchement de la loi de Bragg

Le relâchement de la loi de Bragg peut être représenté par un vecteur \mathbf{e} (« deviation vector », « excitation error ») qui est défini comme suit :

$$\mathbf{g} + \mathbf{e} = \mathbf{S} \quad (4.7)$$

où \mathbf{g} est un vecteur réciproque, \mathbf{S} le vecteur de diffusion (de norme égale à $\frac{2 \sin \theta}{\lambda}$) et \mathbf{e} le vecteur de déviation. La figure 2 représente les nœuds réciproques d'un cristal mince, allongés dans la direction de faible épaisseur, dont la face de grande surface est orientée perpendiculairement au faisceau incident. Le vecteur \mathbf{e} y est représenté, lorsqu'il est non nul, la condition de Bragg est relâchée.

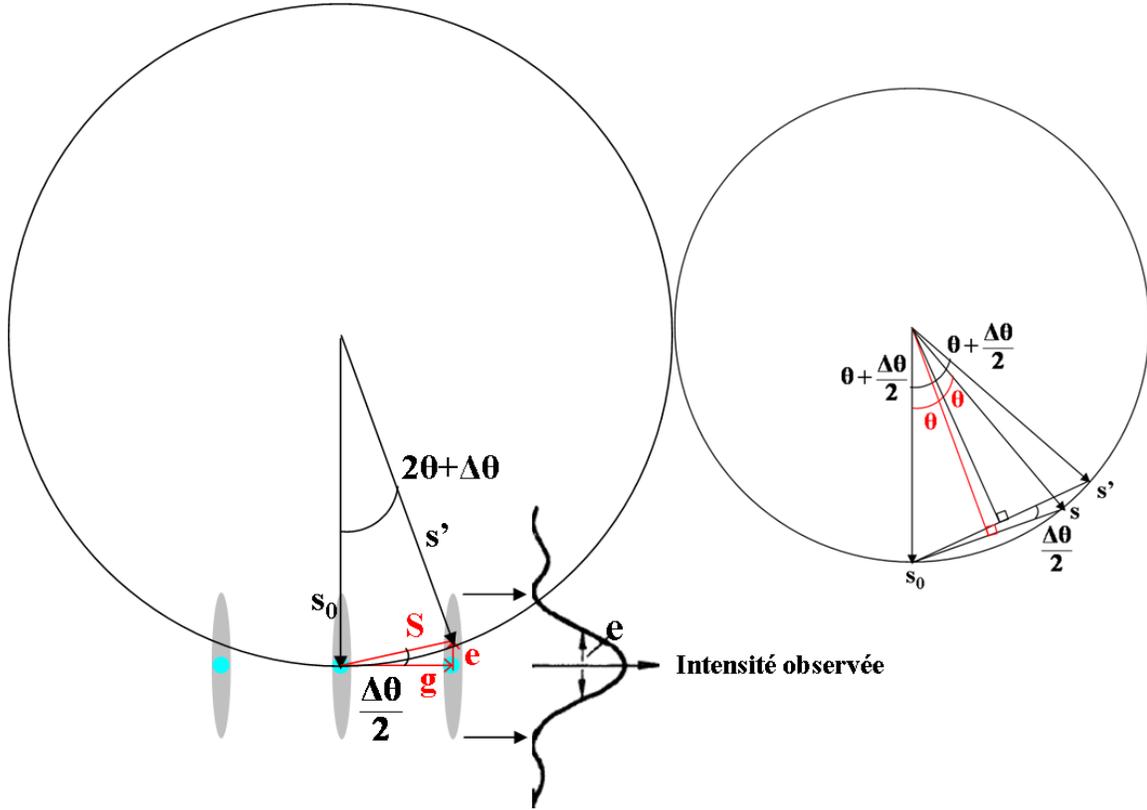


Figure 2: Représentation sur la sphère d'Ewald du relâchement de la condition de Bragg grâce au vecteur erreur e . 2θ est l'angle de Bragg, g est le vecteur réciproque, s_0 est le vecteur d'onde (de norme $1/\lambda$) du faisceau incident, s celui du diffracté lorsque la condition de Bragg est exactement remplie et s' lorsqu'il y a diffraction pour un angle différent de 2θ , noté ici $2\theta + \Delta\theta$. Le profil d'intensité le long d'un nœud réciproque est donné et expliqué ci-après.

En substituant \mathbf{S} dans les arguments des exponentielles de l'équation (4.1) par son expression dans (4.7), on obtient :

$$\begin{aligned}
 G(\mathbf{S}) &= F(\mathbf{S}) \cdot \sum_{u=0}^{p_1-1} e^{(2\pi i u \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S})} \cdot \sum_{v=0}^{p_2-1} e^{(2\pi i v \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S})} \cdot \sum_{w=0}^{p_3-1} e^{(2\pi i w \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{S})} \\
 &= F(\mathbf{S}) \cdot \sum_{u=0}^{p_1-1} e^{(2\pi i u \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{g} + \mathbf{e}))} \cdot \sum_{v=0}^{p_2-1} e^{(2\pi i v \mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{g} + \mathbf{e}))} \cdot \sum_{w=0}^{p_3-1} e^{(2\pi i w \mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{g} + \mathbf{e}))} \\
 &= F(\mathbf{S}) \cdot \sum_{u=0}^{p_1-1} e^{(2\pi i u \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{e})} \cdot \sum_{v=0}^{p_2-1} e^{(2\pi i v \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{e})} \cdot \sum_{w=0}^{p_3-1} e^{(2\pi i w \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{e})}
 \end{aligned}$$

car $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{g} = \text{entier}$

D'où, l'intensité est proportionnelle à :

$$G(\mathbf{S}) \cdot G(\mathbf{S})^* = F(\mathbf{S}) \cdot F(\mathbf{S})^* \cdot \frac{\sin^2(\pi p_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{e})}{\sin^2(\pi \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{e})} \cdot \frac{\sin^2(\pi p_2 \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{e})}{\sin^2(\pi \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{e})} \cdot \frac{\sin^2(\pi p_3 \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{e})}{\sin^2(\pi \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{e})} \quad (4.8)$$

Lorsque le produit scalaire $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{e}$ est égal à 0, un maximum est observé. Le premier minimum est obtenu en déterminant la valeur de $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{e}$ qui annule le numérateur sans annuler le dénominateur : soit

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{e} = \frac{1}{p_i} \quad (4.9)$$

D'où, la demi-largeur des pics de diffraction suivant la direction \mathbf{a}_i^* est égale à l'inverse de la longueur du côté M_i du cristal de forme parallélépipédique. Ainsi, la longueur d'un nœud oblong dans la direction de \mathbf{a}_i^* est $2/p_i$. Pour le graphite, la demi-largeur des réflexions (hk0) est égale à l'inverse du La et celle des réflexions (00l) à l'inverse du Lc. Pour le La, les plans (110) sont en général préférés aux (100) car deux directions dans le plan (\mathbf{a} , \mathbf{b}) du feuillet sont alors considérées. Le profil des pics de diffraction peut être ajusté avec une gaussienne :

$$\frac{\sin^2(Nx)}{\sin^2(x)} \rightarrow N^2 \exp\left(-\frac{N^2}{\pi} x^2\right)$$

La gaussienne a même maximum (N^2) et sensiblement la même intégrale que la fonction

$$y = \frac{\sin^2(Nx)}{\sin^2(x)}.$$

Scherrer a déterminé l'effet de taille d'un cristal cubique sur la largeur des pics de diffraction (Warren 1969). La valeur de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction dont le profil est ajusté avec une fonction gaussienne est donnée par :

$$B(2\theta) = \frac{2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \lambda}{Na \cos \theta} \quad (4.10)$$

où $B(2\theta)$ est exprimée en radians et Na représente la longueur du côté du cube.

L'équation de Scherrer est :

$$B(2\theta) = \frac{0,94\lambda}{L \cos \theta} \quad (4.11)$$

où L est la longueur du côté du cube.

La constante dans l'équation de Scherrer (0,94) est proche de 1. Elle dépend de la forme du cristal. En général, cette constante n'a pas grande importance. En effet, les cristallites d'une poudre ont en général une large distribution de taille. De plus, leur forme est rarement uniforme.

Références

Warren, B. E (1969). Particle size broadening, X-ray diffraction. Dover publication, Inc., New York.

Annexe 5

Espace réciproque du carbone turbostratique

Les couches graphitiques du carbone turbostratique sont approximativement parallèles et équidistantes mais tournées les unes par rapport aux autres aléatoirement autour de l'axe c (Biscoe et Warren 1942). Par conséquent, dans ce cas, les nœuds réciproques $\langle hk \rangle^*$ sont des tiges de longueur infinie. Le long de celles-ci, l'intensité diminue depuis le milieu de la tige (réflexion de Bragg exacte) jusqu'à son extrémité. Lorsque les feuillets ont une taille limitée (cas récurrent), les tiges s'élargissent et deviennent des cylindres si leur forme est circulaire, des parallélépipèdes si leur forme est parallélépipédique... Considérons ici que chaque plan de graphène a la forme d'un parallélogramme puis examinons qualitativement le profil d'intensité de la réflexion (hk) en fonction du vecteur de diffusion. D'après la figure 1, pour les vecteurs de diffusion proches de celui correspondant à la réflexion exacte de Bragg : $\mathbf{S}_0 = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*$, on observera un profil d'intensité représentant essentiellement celui de l'intensité dans la direction transversale du nœud. Donc, au voisinage de \mathbf{S}_0 c'est l'effet de taille des cristallites qui domine. Au contraire, lorsque le vecteur de diffusion est très grand par rapport à \mathbf{S}_0 , le profil d'intensité est celui du nœud dans la direction de l'axe \mathbf{a}_3^* . Finalement, pour établir de manière rigoureuse le profil d'intensité d'une réflexion (hk) de poudre de carbone turbostratique, il faut calculer, pour chaque S où l'intensité est significative, la sommation de toutes les intensités du domaine diffus de chaque barreau (hk) intercepté par la sphère de rayon S .

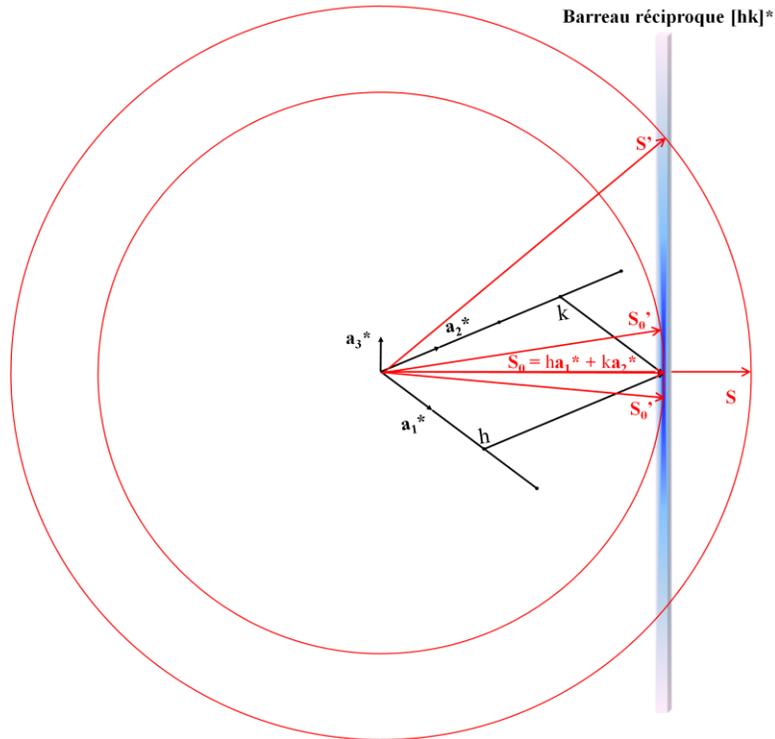


Figure 1: Représentation de l'intersection entre le nœud réciproque (hk) infini selon l'axe a_3^* , de forme parallélépipédique et les sphères de rayon égal à la norme du vecteur de diffusion S ($S = 2\sin(\theta)/\lambda$). Les vecteurs a_1^* et a_2^* sont ceux de la translation du réseau dans une feuille de graphène tandis que le vecteur a_3^* leur est perpendiculaire et a pour norme l'inverse de la distance séparant deux plans graphitiques, voisins. En diffraction sur poudre, S a même direction, seule la norme varie. De plus, l'espace réciproque est constitué de sphères emboîtées (cf. annexe 1). Par conséquent, toutes les tiges (hk) de l'ensemble des cristallites de carbone turbostratique affectant équiprobablement toutes les orientations de l'espace sont tangentes aux sphères des réflexions (hk) de rayon égal à S_0 , passant par les centres des tiges. Pour connaître l'intensité d'une réflexion (hk) de la poudre turbostratique pour un S donné, il faut calculer la contribution de chaque tige passant par l'extrémité du vecteur S . Pour cela, il est plus simple de faire tourner celui-ci suivant un cercle de rayon égal à la norme de S (vecteurs S_0' et S' sur le dessin), centré sur l'origine de l'espace réciproque. On remarque que le profil d'intensité, pour les vecteurs de diffusion S proches de S_0 , traduit essentiellement la taille finie des plans de graphène tandis que, pour les $S \gg S_0$, il exprime le caractère turbostratique du carbone.

La diffraction des rayons X par une structure turbostratique a été déterminée par Warren (Warren 1941). Soient \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 les vecteurs de translation du réseau d'un plan graphitique et \mathbf{a}_3 un vecteur qui leur est perpendiculaire et de norme égale à la distance interfeuillet. La position d'un atome m par rapport à un atome n est donnée par le vecteur :

$$\mathbf{R}_m^n = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 + \mathbf{R}_n + \delta_{m3} \mathbf{a}_1 + \varepsilon_{m3} \mathbf{a}_2 \quad (5.1)$$

où \mathbf{R}_n est le vecteur des atomes de type n dans la base choisie et δ , ε sont des variables réels, aléatoires.

D'où, sachant qu'il y a deux atomes par maille (ordre bidimensionnel), l'amplitude de l'onde diffusée est :

$$G(\mathbf{S}) = \sum_{n=1}^2 f_n(\mathbf{S}) e^{(2\pi i \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{S})} \cdot \sum_{u=0}^{m_1-1} e^{(2\pi i u \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S})} \cdot \sum_{v=0}^{m_2-1} e^{(2\pi i v \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S})} \cdot \sum_{w=0}^{m_3-1} e^{(2\pi i (w \mathbf{a}_3 + \delta_w \mathbf{a}_1 + \varepsilon_w \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{S})} \quad (5.2)$$

où \mathbf{S} est le vecteur de diffusion : $\|\mathbf{S}\| = \|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0\| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ (\mathbf{s}_0 étant le vecteur d'onde du rayon incident et \mathbf{s} celui du rayon diffusé), le facteur de Debye-Waller prenant en compte les vibrations thermiques du cristal est ignoré, f_n est le pouvoir de diffusion de l'atome n : facteur réel. \mathbf{r}_n est la position de l'atome n dans la maille bidimensionnelle : $\mathbf{r}_n = x\mathbf{a} + y\mathbf{b}$ où $0 \leq x, y < 1$. Le facteur de structure du carbone turbostratique pour les plans (hk) est :

$$F_{(hk)}(\mathbf{S}) = \sum_{n=1}^2 f_n(\mathbf{S}) e^{(2\pi i \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{S})} \\ = fc(\mathbf{S}) \left[e^{(2\pi i \times \frac{2}{\lambda} \sqrt{(\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)} z)} + e^{(2\pi i \times (\frac{1}{3}h + \frac{2}{3}k + \frac{2}{\lambda} \sqrt{(\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)} z))} \right] \\ = fc(\mathbf{S}) e^{(2\pi i \times \frac{2}{\lambda} \sqrt{(\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)} z)} \left[1 + e^{(2\pi i \times (\frac{1}{3}h + \frac{2}{3}k))} \right] \quad (5.3)$$

où fc est le facteur de diffusion du carbone, θ_0 est l'angle de la réflexion de Bragg exacte et z la position de l'atome selon l'axe \mathbf{a}_3 (arbitraire).

A proximité de la réflexion de Bragg, d'après l'équation (5.3), on a :

$$F_{(hk)}(\mathbf{S}) = f_c(\mathbf{S}) \left(1 + e^{2\pi i \times \left(\frac{1}{3}h + \frac{2}{3}k \right)} \right)$$

L'intensité est proportionnelle au produit $G(\mathbf{S}) \cdot G(\mathbf{S})^*$. Donc,

$$I \propto G(\mathbf{S}) \cdot G(\mathbf{S})^* = F^2 \frac{\sin^2(\pi m_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S})}{\sin^2(\pi \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S})} \frac{\sin^2(\pi m_2 \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S})}{\sin^2(\pi \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S})} \cdot \sum_{w=0}^{m_3-1} e^{(2\pi i(w \mathbf{a}_3 + \delta_w \mathbf{a}_1 + \varepsilon_w \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{S})} \cdot \sum_{w=0}^{m_3-1} e^{(-2\pi i(w \mathbf{a}_3 + \delta_w \mathbf{a}_1 + \varepsilon_w \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{S})}$$

Les réflexions (00l) ne sont pas affectées par la structure turbostratique, elles prennent la forme :

$$I(00l) \propto G(\mathbf{S}) \cdot G(\mathbf{S})^* = F^2 \cdot \frac{\sin^2(\pi m_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S})}{\sin^2(\pi \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S})} \cdot \frac{\sin^2(\pi m_2 \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S})}{\sin^2(\pi \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S})} \cdot \frac{\sin^2(\pi m_3 \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{S})}{\sin^2(\pi \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{S})} \quad (5.4)$$

Les réflexions (hk) sont affectées par la structure turbostratique, elles prennent la forme pour $n = m_3$ couches :

$$I(hk) \propto G(\mathbf{S}) \cdot G(\mathbf{S})^* = F^2 \frac{\sin^2(\pi m_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S})}{\sin^2(\pi \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S})} \frac{\sin^2(\pi m_2 \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S})}{\sin^2(\pi \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S})} \cdot (\cos \alpha_1 + \cos \alpha_2 + \dots + \cos \alpha_n + i(\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2 + \dots + \sin \alpha_n)) \cdot (\cos \alpha_1 + \cos \alpha_2 + \dots + \cos \alpha_n - i(\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2 + \dots + \sin \alpha_n))$$

où α_j avec $j = \{1, \dots, n\}$ est une variable aléatoire, réelle. Le produit p des deux derniers termes du membre de droite a la forme suivante :

$$p = 2 \cos \alpha_i \cos \alpha_j + 2 \sin \alpha_i \sin \alpha_j + \cos^2 \alpha_n + \sin^2 \alpha_n \quad \text{où } i \neq j \text{ et } i, j, n, m \in \{1, 2, \dots, n\}$$

Pour n grand, nous pouvons appliquer le théorème de la moyenne d'une fonction continue, on trouve :

$$\bar{p} = n$$

Donc, pour n suffisamment grand, on a :

$$I(hk) \propto G(\mathbf{S}) \cdot G(\mathbf{S})^* = F^2 \frac{\sin^2(\pi m_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S})}{\sin^2(\pi \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S})} \cdot \frac{\sin^2(\pi m_2 \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S})}{\sin^2(\pi \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S})} \cdot n \quad (5.5)$$

Warren (Warren et Bodenstein 1966) a donné le profil d'une réflexion (hk) pour une couche de carbone turbostratique en forme de disque :

$$I(\text{unité d'électrons}) = F^2 \left(\frac{\pi R^2}{A} \right)^2 \times \left[\frac{2J_1(2\pi qR)}{2\pi qR^2} \right]^2 \quad (5.6)$$

où F est le facteur de structure, R le rayon du disque, A l'aire de la maille dans le plan $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$, J_1 la fonction de Bessel d'ordre 1 et q la norme du vecteur réciproque appartenant

au plan (\mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^*) dont l'origine appartient à la tige réciproque (hk) et dont les coordonnées sont réelles.

Partant de l'équation (5.6), Warren établit le profil de la puissance par unité de cercle de diffraction (la puissance étant l'intensité intégrée sur une surface) d'une couche de carbone turbostratique sous forme de poudre. Le calcul est difficile... Disons seulement que le profil s'exprime sous la forme suivante :

$$P'_{hk}(2\theta) = K \frac{F^2 \chi\left(\frac{4R(\sin \theta - \sin \theta_0)}{\lambda}\right)}{\sin \theta \sqrt{\sin \theta + \sin \theta_0}} \quad (5.7)$$

où K est une constante et χ une intégrale compliquée d'une fonction tabulée (fonction de Struve).

Les fonctions $\chi\left(\frac{4R(\sin \theta - \sin \theta_0)}{\lambda}\right)$, $\gamma\left(\frac{4R(\sin \theta - \sin \theta_0)}{\lambda}\right)$ sont représentées en figure 2.

Cette dernière est la fonction déterminée par Wilson qui a traité de manière générale le problème des structures turbostratiques (Wilson 1949). On remarque que le maximum d'intensité ne correspond pas à la réflexion de Bragg exacte. Il faut donc veiller à ne pas interpréter la position du maximum de la réflexion comme une contraction de maille.

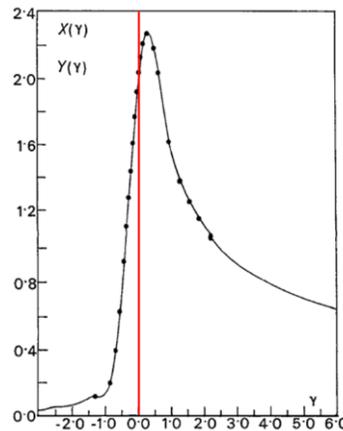


Figure 2: Représentation des fonctions $\chi(\gamma)$ (points), $\gamma(\gamma)$ (trait plein) en fonction de γ avec $\gamma = \frac{4R(\sin \theta - \sin \theta_0)}{\lambda}$, la ligne rouge correspond à la réflexion de Bragg exacte, adapté de (Warren et Bodenstein 1966).

Références

Biscoe, J. and B. E. Warren (1942). "An X-Ray Study of Carbon Black." *Journal of Applied Physics* 13(6): 364-371.

Warren, B. E. (1941). "X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices." *Physical Review* 59(9): 693.

Warren, B. E. and P. Bodenstein (1966). "The shape of two-dimensional carbon black reflections." *Acta Crystallographica* 20(5): 602-605.

Wilson, A. (1949). "X-ray diffraction by random layers: ideal line profiles and determination of structure amplitudes from observed line profiles." *Acta Crystallographica* 2(4): 245-251.

Annexe 6

Théorie d'Abbe de formation de l'image en microscopie optique

En utilisant un montage classique en optique, les franges d'interférence à l'infini (première transformée de Fourier) peuvent être ramenées au plan focal image (plan d'Abbe) d'une lentille convergente (Rouzaud 1984) (cf. figure 1). L'espace objet dans le plan de l'image optique (plan de Gauss) est ensuite restitué par interférence de tous les faisceaux diffractés qui se recouvrent exactement dans l'espace. Cette deuxième transformée de Fourier donne une image agrandie de l'objet. Cette image n'est exacte que si les phases initiales des ondelettes diffractées sont conservées.

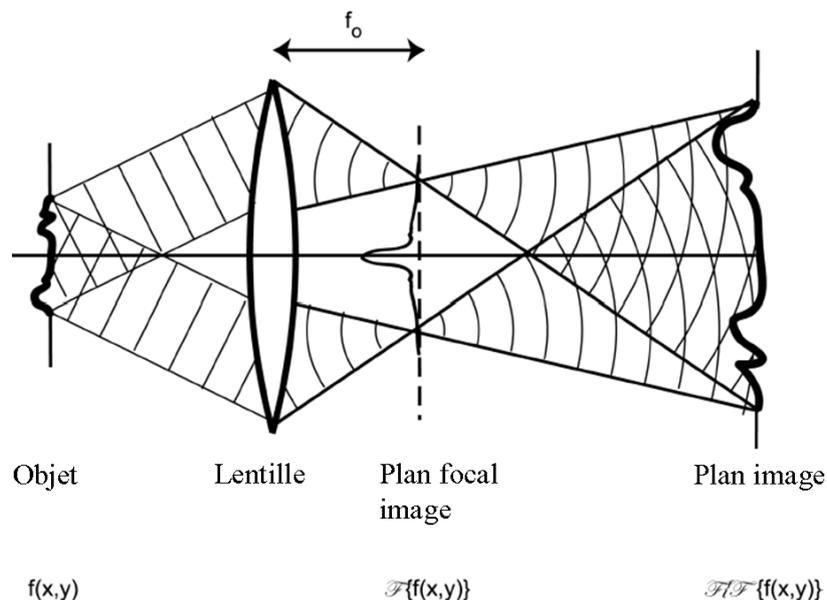


Figure 1: Théorie d'Abbe de formation de l'image.

Le microscope électronique en transmission

Longueur d'onde

Pour une revue complète des fonctions offertes par le MET, le lecteur est invité à consulter l'ouvrage de Williams et Carter (Williams et Carter 1996). D'après les idées de Louis de Broglie sur la dualité onde-corpuscule, l'électron peut être considéré comme une onde. La longueur d'onde est reliée à la quantité de mouvement à travers la constante de Planck selon l'équation (6.1) :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (6.1)$$

Depuis le repos, celui-ci peut être mis en mouvement par l'application d'une différence de potentiel. L'énergie cinétique est égale à l'énergie potentielle selon l'équation (6.2) :

$$eV = \frac{mv^2}{2} \quad (6.2)$$

où m est la masse de l'électron et v sa vitesse.

La quantité de mouvement est donnée par l'équation (6.3) en substituant v par sa valeur donnée par (6.2) :

$$p = mv = \sqrt{2meV} \quad (6.3)$$

Enfin, l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (6.4)$$

peut être utilisée pour connaître la longueur d'onde de l'électron en fonction de la différence de potentiel. Elle n'est valable que dans le cas où les effets relativistes sont négligés (Williams et Carter 1996). Pour une tension de 200 kV, on trouve en appliquant (6.4) une longueur d'onde égale à : $\lambda = 0,00275 \text{ nm}$ avec

$$\begin{aligned} h &= 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s} \\ m(e^- \text{ au repos}) &= 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg} \\ |\text{Charge}(e^-)| &= 1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \end{aligned}$$

Williams et Carter (Williams et Carter 1996) donnent en tenant compte des effets relativistes :
 $\lambda = 0,00251 \text{ nm}$

La résolution en MET

Les phénomènes de diffraction limitent le pouvoir séparateur du microscope en donnant d'un point objet une tache de diffraction. L'image d'un trou parfaitement circulaire donne un disque lumineux entouré d'anneaux concentriques alternativement clairs et sombres ; cette figure de diffraction est la tache d'Airy. La résolution théorique du microscope, dans le cas d'une source incohérente, est donnée par :

$$d = \frac{0,61\lambda}{\beta} \quad (6.5)$$

où d est le pouvoir séparateur de diffraction de l'objet considéré, λ la longueur d'onde et β le demi-angle d'ouverture du cône de lumière pénétrant dans l'objectif. Comme la source de lumière n'est pas totalement incohérente dans un MET, l'équation (6.5) n'est pas valable strictement. Néanmoins, elle permet de calculer un ordre de grandeur. Dans les conditions

habituelles : $V = 200 \text{ kV}$ et un demi-angle d'ouverture voisin de $\beta = 2,4 \times 10^{-3} \text{ rad}$ (Magnan 1961), d est voisin de $0,7 \text{ nm}$.

Modes image et diffraction

En mode image, la lentille intermédiaire sélectionne le plan image de la lentille objectif comme objet tandis qu'en mode diffraction elle sélectionne le plan focal image comme objet. En mode image, quand aucun diaphragme n'est inséré au niveau du plan focal image, les rayons diffractés se recombinaient avec les transmis (cf. figure 2 : MET simplifié...).

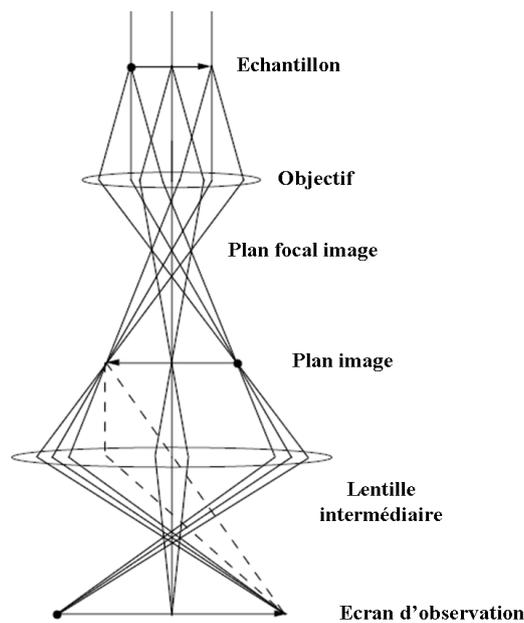


Figure 2: Mode image en MET, adapté de (Fultz et Howe 2002).

En sélectionnant les rayons non déviés (faisceau direct) par l'insertion d'un diaphragme au niveau du plan focal image (cf. figure 3(a)), les rayons diffractés, bloqués par celui-là ne se recombinaient plus avec les rayons transmis. Il en résulte une image plus contrastée. On parle alors de contraste par diffraction. Ce mode d'imagerie est le champ clair. En sélectionnant un faisceau diffracté particulier, on obtient en clair les zones où le ou les cristallites sont en position de Bragg et en sombre ceux ne satisfaisant pas à la loi de Bragg. Cette technique est appelée le champ sombre (cf. figure 3(b)). Comme le rayon diffracté n'est pas parallèle à l'axe optique, la résolution en champ sombre, classique est plus faible que celle du champ clair car l'aberration sphérique y est plus marquée. Néanmoins, contrairement à la méthode illustrée par la figure 3(b), l'inclinaison du rayon incident telle que son diffracté soit parallèle à l'axe optique permet de s'affranchir de l'aberration de sphéricité de la lentille objectif.

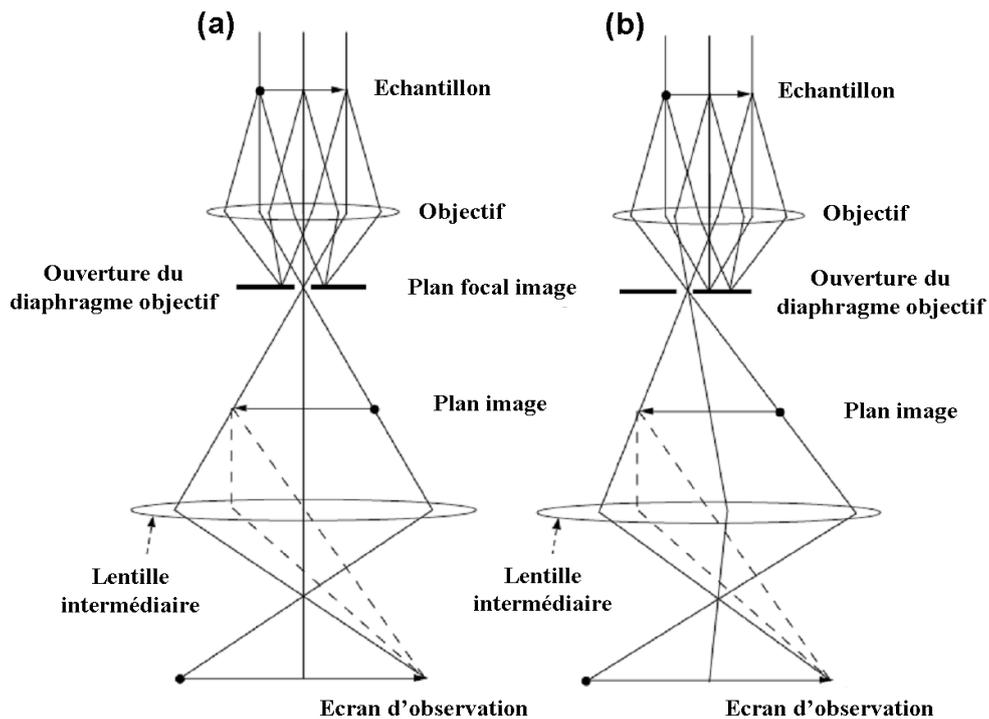


Figure 3: Différents modes d'imagerie en MET : (a) champ clair (b) champ sombre, adapté de (Fultz et Howe 2002).

En insérant un diaphragme au niveau du plan image de la lentille objectif (cf. figure 4), il est possible d'effectuer un cliché de Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (DEAS). Des zones de diamètre égal au micron peuvent ainsi être analysées. Au-dessous de cette taille, des zones voisines non sélectionnées peuvent contribuer au cliché de diffraction à cause de l'aberration de sphéricité (Williams et Carter 1996).

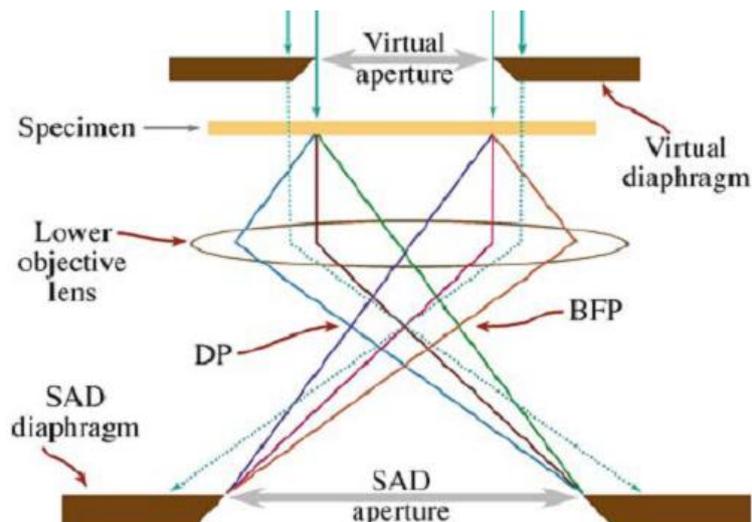


Figure 4: Trajet des rayons en Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (DEAS), l'insertion d'un diaphragme dans le plan image de l'objectif crée un diaphragme virtuel dans le plan de l'échantillon, de (Williams et Carter 1996).

La diffraction des électrons

Nous avons vu que la longueur d'onde des électrons est petite ($\sim 0,003$ nm). La sphère d'Ewald de rayon $1/\lambda$ (très grand) peut alors être approximée par un plan. Les angles de Bragg sont petits ($\theta \sim 1^\circ$). Par conséquent, les conditions de Bragg sont satisfaites lorsque le faisceau d'électrons est parallèle aux plans réticulaires. Les cristaux analysés par MET sont peu épais (100 nm d'épaisseur maximale) afin d'assurer la transmission d'électrons à travers l'échantillon. Il en résulte un relâchement de la loi de Bragg. En effet, les nœuds réciproques du cristal mince sont allongés dans la direction de faible épaisseur. Plus le cristal est fin, plus ces nœuds seront allongés, plus la condition de Bragg sera relâchée. L'écart à la condition stricte de Bragg dépend de la valeur de l'allongement des nœuds réciproques. La théorie cinématique présentée en annexe 4 l'explique. Néanmoins, il faut avoir à l'esprit que seule la théorie dynamique est rigoureusement valable. Dans le cadre de la diffraction des électrons, celle-ci est particulièrement pertinente. En effet, les angles de Bragg étant petits, il y a de fortes chances que les rayons secondaires soient rediffractés. Par conséquent, l'exploitation quantitative des intensités observées par application de la théorie cinématique n'est pas possible en général.

L'analyse en champ sombre de carbone et de graphite permet de déterminer des tailles de cristallite à condition qu'elles soient supérieures à la résolution imposée par le rayon de l'ouverture du diaphragme objectif. Ce rayon doit être tel qu'il permette de discriminer les réflexions du graphite. D'après l'annexe 7, pour une longueur d'onde de $\lambda=0,00275$ nm, lorsqu'il est égal à $10 \mu\text{m}$ dans l'espace direct (soit $1,3 \text{ nm}^{-1}$ dans l'espace réciproque, la distance focale de la lentille objectif étant $2,84$ mm), la discrimination est bonne. Par application de l'équation (6.5), pour un diaphragme d'ouverture de rayon égal à $10 \mu\text{m}$, le pouvoir de résolution est de $0,5$ nm. L'imagerie en fond noir offre aussi la possibilité, sous certaines conditions, de connaître l'orientation des cristallites de carbone (cf. annexe 7).

Franges d'interférence d'une famille de plans {hkl}

Si l'objet analysé est suffisamment mince pour être assimilé à un objet de phase (objet transparent qui a pour seul effet d'introduire un déphasage), en faisant interférer le faisceau transmis $[000]^*$ avec un faisceau $[hkl]^*$ (les autres rayons étant bloqués par le diaphragme objectif) et en défocalisant la lentille objectif de telle manière que le contraste soit le meilleur, un système de franges est formé qui donne l'orientation, l'espacement (d_{hkl}) et la longueur des plans réticulaires (Rouzaud 1984). La distance interréticulaire mesurée (d_{hkl}) n'a de sens que

si la limite de résolution lui est inférieure (résolution de Scherzer (Williams et Carter 1996)). Pour le microscope du laboratoire (Philips modèle CM 200), la limite de résolution est 0,27 nm. Par conséquent, pour le graphite, seules les franges des plans (002) peuvent être résolues. La figure 5 donne les franges d'interférence (002) d'une particule de graphite. Par transformée de Fourier (cf. figure 5(b)), on mesure une distance interplan moyenne de 0,33 nm qui est bien celle qui sépare les plans de graphène du graphite (au pourcent près). Comme l'axe de zone est systématiquement la direction [001] à cause de la forme lamellaire du graphite, seules les zones pliées où les plans (002) sont parallèles à l'axe optique (illumination axiale) peuvent être analysées.

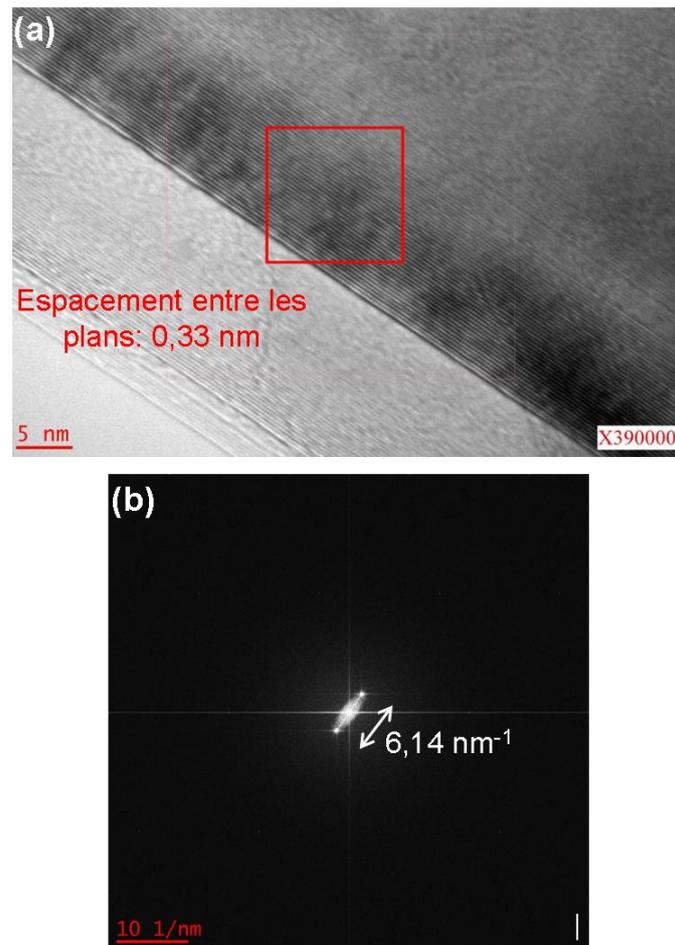


Figure 5: (a) Franges d'interférence (002) (b) Transformée de Fourier 2D de la zone encadrée.

Franges de Moiré

Deux réseaux de lignes désorientés produisent des franges de Moiré (cf. figure 6). Si la désorientation est faible, l'espacement entre les franges est bien plus grand que la distance

entre les lignes. Ceci est démontré mathématiquement ci-après. Cette technique permet indirectement de résoudre les plans réticulaires de cristaux (Bassett, Menter et al. 1958).

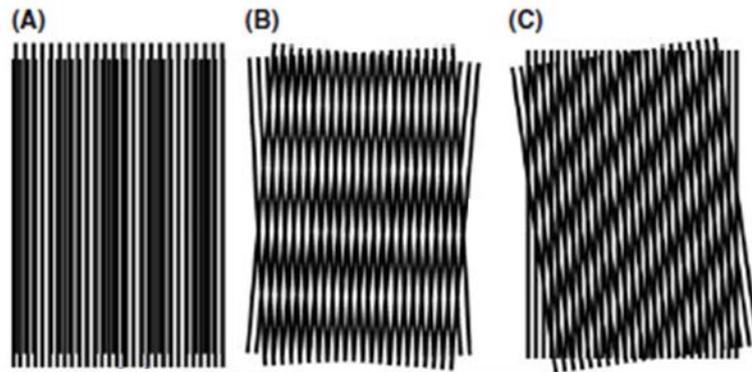


Figure 6: Franges de Moiré: (a) de translation (b) de rotation (c) mixte, de (Williams et Carter 1996).

Les franges de Moiré sont formées par interférence des rayons diffractés de norme réciproque et/ou de direction différentes. Considérons le cas de Moiré de translation de deux réseaux de plans réticulaires parallèles de distance interplan différente. Les vecteurs réciproques \mathbf{g} perpendiculaires aux plans sont représentés en figure 7.



Figure 7: Relation entre franges de Moiré de translation des plans 1, 2 et leurs vecteurs réciproques, de (Williams et Carter 1996).

D'après la figure 7, la distance entre les franges de Moiré de translation est :

$$d_{\text{franges}} = \frac{1}{|\Delta \mathbf{g}|} = \frac{1}{|\mathbf{g}_2 - \mathbf{g}_1|} = \frac{1}{\frac{1}{d_2} - \frac{1}{d_1}} = \frac{d_2 d_1}{d_1 - d_2} \quad (6.6)$$

Par conséquent, d'après l'équation (6.6), les franges de Moiré de translation sont résolues si et seulement si les distances interréticulaires d_1 et d_2 sont voisines.

Considérons le cas de Moiré de rotation. Les vecteurs réciproques \mathbf{g} , de norme identique, tournés de β , perpendiculaires aux plans sont représentés en figure 8.

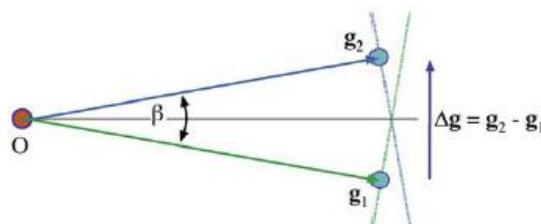


Figure 8: Relation entre franges de Moiré de rotation des plans 1, 2 tournés de β et leurs vecteurs réciproques, de (Williams et Carter 1996).

D'après la figure 8, la distance entre les franges de Moiré de rotation est :

$$d_{\text{franges}} = \frac{1}{|\Delta \mathbf{g}|} = \frac{1}{|\mathbf{g}_2 - \mathbf{g}_1|} = \frac{1}{2g \sin(\frac{\beta}{2})} = \frac{d}{2 \sin(\frac{\beta}{2})} \quad (6.7)$$

Par conséquent, d'après l'équation (6.7), les franges de Moiré de rotation sont résolues si et seulement si la désorientation angulaire β est faible.

Considérons le cas de Moiré mixte. Les vecteurs réciproques \mathbf{g} , de norme différente, tournés de β sont représentés en figure 9.

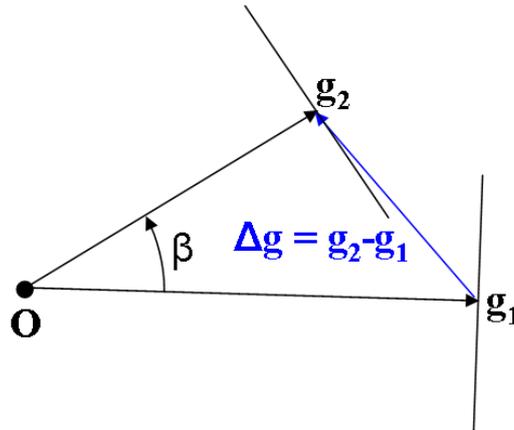


Figure 9: Relation entre franges de Moiré mixte avec rotation β des plans 1 et 2 perpendiculaires aux vecteurs réciproques \mathbf{g}_1 et \mathbf{g}_2 , respectivement.

D'après la figure 9, la distance entre les franges de Moiré mixte (théorème de Pythagore généralisé) est :

$$d_{\text{franges}} = \frac{1}{|\Delta \mathbf{g}|} = \frac{1}{|\mathbf{g}_2 - \mathbf{g}_1|} = \frac{1}{\sqrt{g_1^2 + g_2^2 - 2g_1g_2 \cos(\beta)}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 - 2d_1d_2 \cos(\beta)}{d_1^2 d_2^2}}} \quad (6.8)$$

$$= \frac{d_1 d_2}{\sqrt{d_1^2 + d_2^2 - 2d_1 d_2 \cos(\beta)}}$$

Dans le cas du graphite, les franges de Moiré sont de type rotation (plans $\{hk0\}$). Elles apparaissent en présence de faute d'empilement de rotation ou de superposition de cristaux légèrement désorientés. La figure 10 montre les franges d'un Moiré bidimensionnel provenant probablement de la désorientation de deux cristallites superposés.

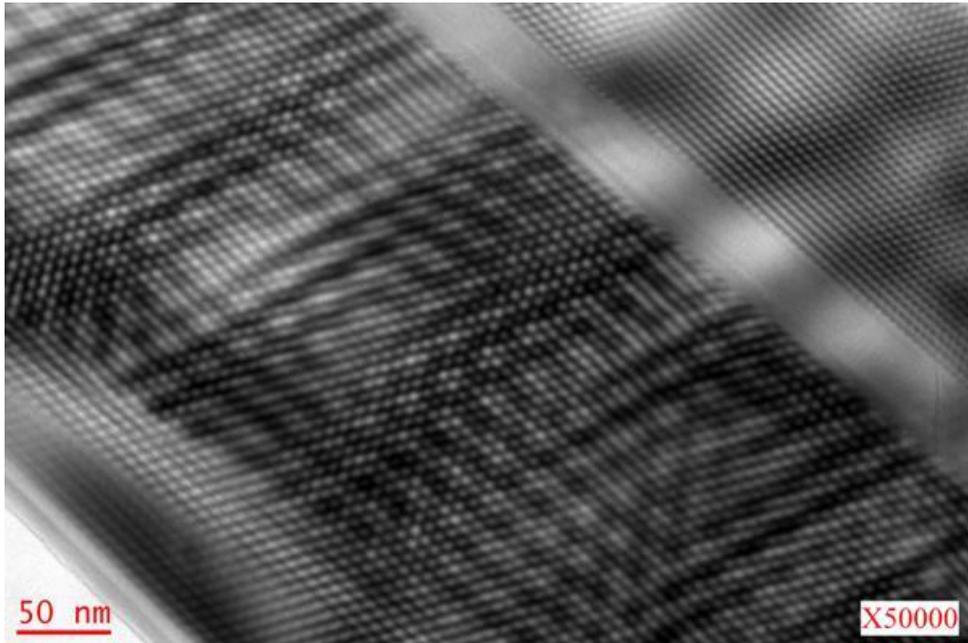


Figure 10: Moiré bidimensionnel dont l'origine est probablement la superposition de cristaux de graphite mutuellement désorientés.

Références

Bassett, G. A., J. W. Menter, et al. (1958). "Moiré Patterns on Electron Micrographs, and their Application to the Study of Dislocations in Metals." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 246(1246): 345-368.

Fultz, B. and J. M. Howe (2002). *The TEM and its Optics. Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer Berlin Heidelberg.

Magnan, C. (1961). *Théorie de l'optique électronique à l'approximation de Gauss. Traité de microscopie électronique*, Hermann, Paris. 1.

Rouzaud, J.-N. (1984). *Relations entre la microtexture et les propriétés des matériaux carbonés - Application à la caractérisation des charbons*, Université d'Orléans.

Williams, D. B. and C. B. Carter (1996). *Transmission Electron Microscopy*, Springer.

Annexe 7

Relâchement de la loi de Bragg nécessaire à la diffraction des électrons par le graphite (théorie cinématique)

Il y aura réflexion de Bragg pour des plans parfaitement parallèles au faisceau si et seulement si l'extrémité du nœud oblong touche la sphère d'Ewald. Comme celle-ci est approximativement un plan à cause de la petitesse de la longueur d'onde, cela signifie que cette condition est réalisée pour l'angle de Bragg θ (cf. figure 1). On trouve :

$$e = g\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}^2} = \frac{1}{\text{épaisseur}} \quad (7.1)$$

A 200 kV, la longueur d'onde étant : $\lambda=0,00275$ nm (cf. annexe 6), les valeurs maximales de L_c du graphite pour qu'il y ait diffraction des plans (100) et (110) sont données dans le tableau 1. Pour les plans (002), comme le faisceau doit être perpendiculaire à \mathbf{c} , c' est le L_c qui doit être calculé.

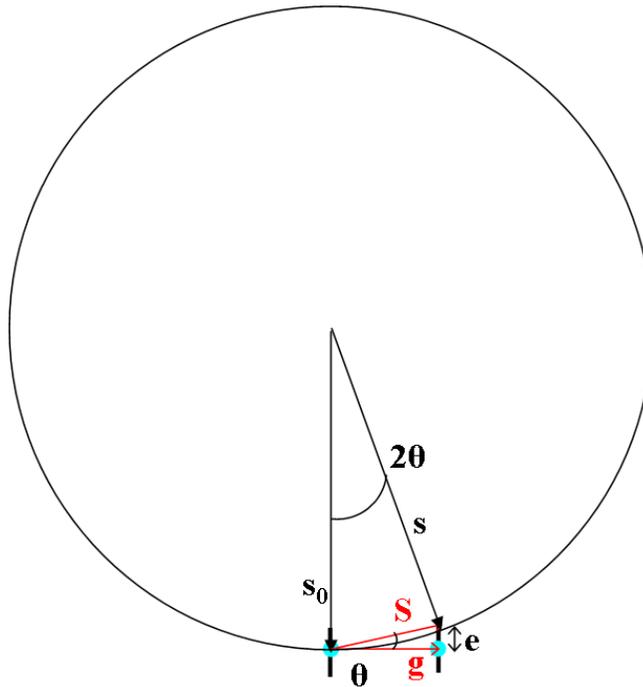


Figure 1: Relâchement de la condition de Bragg pour qu'il y ait diffraction : le nœud réciproque doit toucher la sphère d'Ewald. 2θ est l'angle de Bragg, \mathbf{g} est le vecteur réciproque, \mathbf{s}_0 est le vecteur d'onde (de norme $1/\lambda$) du faisceau incident, \mathbf{s} celui du diffracté, \mathbf{S} est le vecteur de diffusion ($\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$) et \mathbf{e} est le vecteur erreur.

Plans	d_{hkl} (Å)	Condition limite pour la diffraction
(002)	3,35	$L_{a_{max}} = 82$ nm
(100)	2,13	$L_{c_{max}} = 33$ nm
(110)	1,23	$L_{c_{max}} = 11$ nm

Tableau 1: Calcul des épaisseurs du cristal du graphite pour que les tiges réciproques [002]*, [100]* et [110]*, parallèles au faisceau électronique, touchent la sphère d'Ewald.

Indétermination en fond noir de l'inclinaison d'un cristal de graphite dont le plan basal est perpendiculaire au faisceau électronique

L'allongement des nœuds réciproques introduit une indétermination de l'orientation cristalline en champ sombre. En effet, la condition de Bragg est remplie pour différentes inclinaisons du cristal dans l'intervalle $[\alpha_{min}, \alpha_{max}]$ où le cristal est incliné entre α_{min} (sens des aiguilles d'une montre) et α_{max} (sens trigonométrique). La figure 2 pose le problème du calcul de α_{min} lorsque le faisceau est perpendiculaire au plan basal (cas récurrent où la lamelle de graphite repose à plat sur la grille d'observation). En conséquence, seuls les nœuds réciproques [100]* et [110]* touchent la sphère d'Ewald.

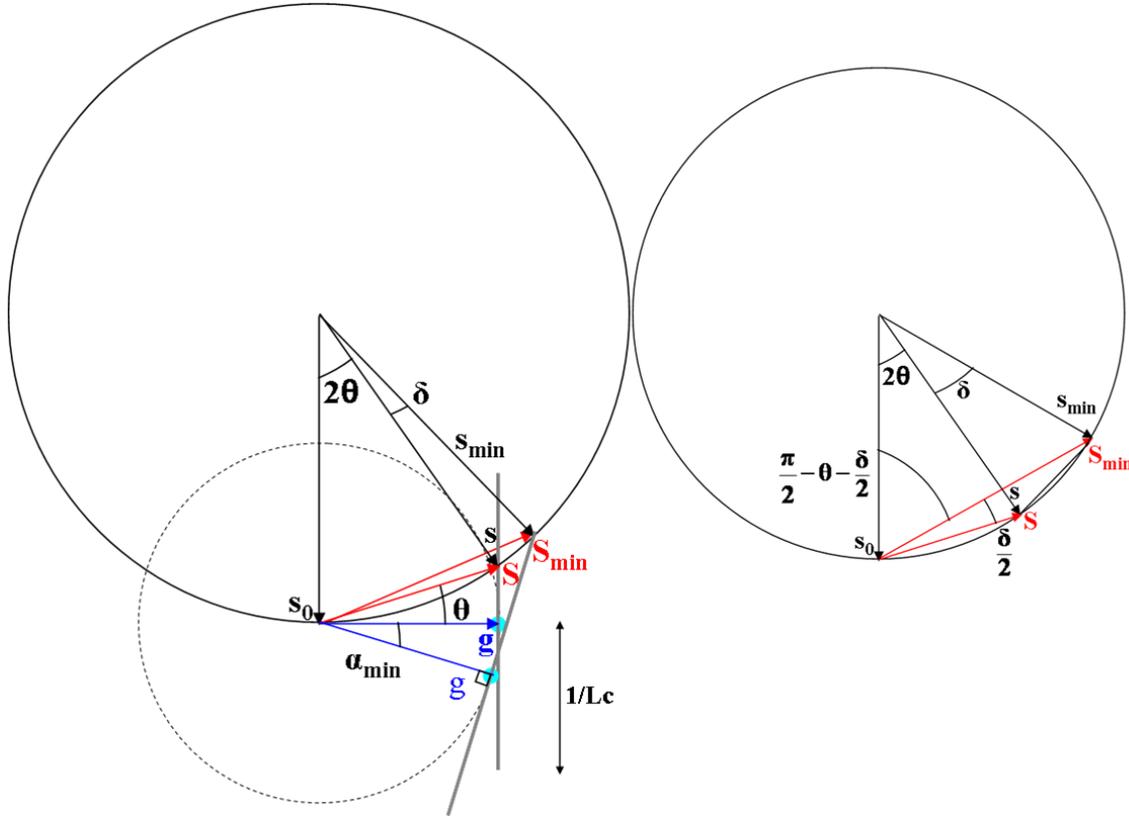


Figure 2: Représentation de l'inclinaison minimale d'un cristal de graphite, sous condition de Bragg (plans $\{hk0\}$) ; α_{\min} est l'inclinaison minimale, δ l'écart angulaire et S_{\min} le vecteur de diffusion associé à l'inclinaison minimale.

D'après la figure 2, la relation suivante est vérifiée :

$$\tan(\alpha_{\min} + \theta + \frac{\delta}{2}) = \frac{1}{Lc \times g} \quad (7.2)$$

Comme $S_{\min} = \sqrt{g^2 + \frac{1}{Lc^2}} = \frac{2 \sin(\theta + \frac{\delta}{2})}{\lambda}$ par application du théorème de Pythagore,

l'inclinaison minimale est :

$$\begin{aligned} \alpha_{\min} &= \tan^{-1}\left(\frac{1}{Lc \times g}\right) - \theta - \frac{\delta}{2} = \tan^{-1}\left(\frac{1}{Lc \times g}\right) - \theta - \sin^{-1}\left(\frac{\lambda \sqrt{g^2 + \frac{1}{Lc^2}}}{2}\right) + \theta \\ &= \tan^{-1}\left(\frac{1}{Lc \times g}\right) - \sin^{-1}\left(\frac{\lambda \sqrt{g^2 + \frac{1}{Lc^2}}}{2}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{d_{hk0}}{Lc}\right) - \sin^{-1}\left(\frac{\lambda \sqrt{d_{hk0}^2 + \frac{1}{Lc^2}}}{2}\right) \end{aligned} \quad (7.3)$$

La figure 3 pose le problème du calcul de α_{\max} .

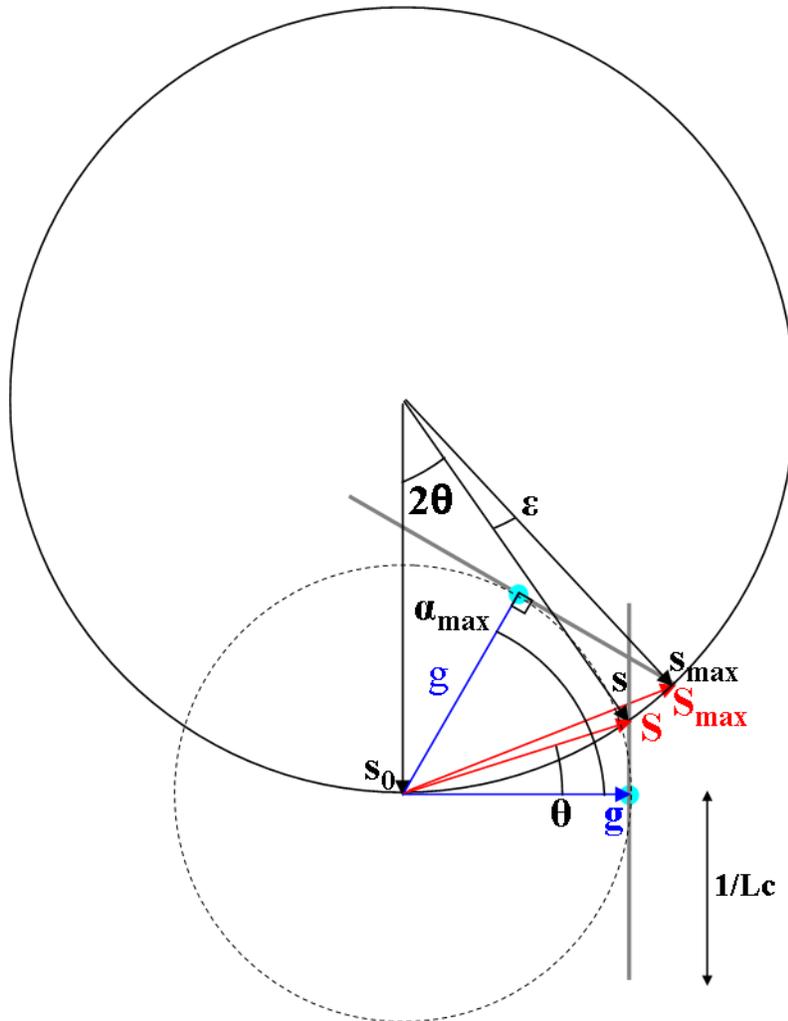


Figure 3: Représentation de l'inclinaison maximale d'un cristal de graphite, sous condition de Bragg (plans {hk0}).

La relation suivante est vérifiée :

$$\tan(\alpha_{\max} - \theta - \frac{\varepsilon}{2}) = \frac{1}{Lc \times g} \quad (7.4)$$

Comme $S_{\max} = \sqrt{g^2 + \frac{1}{Lc^2}} = \frac{2 \sin(\theta + \frac{\varepsilon}{2})}{\lambda}$ par application du théorème de Pythagore,

l'inclinaison maximale est :

$$\begin{aligned}
\alpha_{\max} &= \tan^{-1}\left(\frac{1}{Lc \times g}\right) + \theta + \frac{\varepsilon}{2} = \tan^{-1}\left(\frac{1}{Lc \times g}\right) + \theta + \sin^{-1}\left(\frac{\lambda \sqrt{g^2 + \frac{1}{Lc^2}}}{2}\right) - \theta \\
&= \tan^{-1}\left(\frac{1}{Lc \times g}\right) + \sin^{-1}\left(\frac{\lambda \sqrt{g^2 + \frac{1}{Lc^2}}}{2}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{d_{hk0}}{Lc}\right) + \sin^{-1}\left(\frac{\lambda \sqrt{\frac{1}{d_{hk0}^2} + \frac{1}{Lc^2}}}{2}\right)
\end{aligned} \quad (7.5)$$

Indétermination en fond noir de l'inclinaison d'un cristal de graphite dont le plan basal est parallèle au faisceau électronique

Lorsque le plan basal d'une particule de graphite est parallèle au faisceau électronique, les plans {001} peuvent diffractés à condition que le La soit suffisamment petit pour que les nœuds réciproques touchent la sphère d'Ewald. Ce cas est rare pour le graphite car il se présente sous la forme de lamelle mince dans la direction de l'axe **c**. Néanmoins, comme les particules de graphite ont tendance à être pliées, il est fréquent, sur les versants d'un pli, d'observer des plans de base parallèles au faisceau. Dans ce cas, l'indétermination en champ sombre de l'inclinaison de ceux-ci, est donnée par les équations suivantes :

$$\alpha_{\min} = \tan^{-1}\left(\frac{d_{001}}{La}\right) - \sin^{-1}\left(\frac{\lambda \sqrt{\frac{1}{d_{001}^2} + \frac{1}{La^2}}}{2}\right) \quad (7.6)$$

$$\alpha_{\max} = \tan^{-1}\left(\frac{d_{001}}{La}\right) + \sin^{-1}\left(\frac{\lambda \sqrt{\frac{1}{d_{001}^2} + \frac{1}{La^2}}}{2}\right) \quad (7.7)$$

Indétermination en fond noir de la position azimutale d'un cristal de graphite dont le plan basal est perpendiculaire au faisceau électronique

Pour un cristal cylindrique de graphite de petites dimensions dans le plan (**a**, **b**) (de l'ordre du nm), la forme des nœuds réciproques [**hk0**]* est cylindrique. Par conséquent, le rayon du cylindre égal à l'inverse du La induit une indétermination de la position azimutale en champ sombre pour les plans {hk0} (cf. figure 4) :

$$\sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) = \frac{1}{2La \times g} \Leftrightarrow \varphi = 2 \sin^{-1}\left(\frac{1}{2La \times g}\right) = 2 \sin^{-1}\left(\frac{d_{hk0}}{2La}\right) \quad (7.8)$$

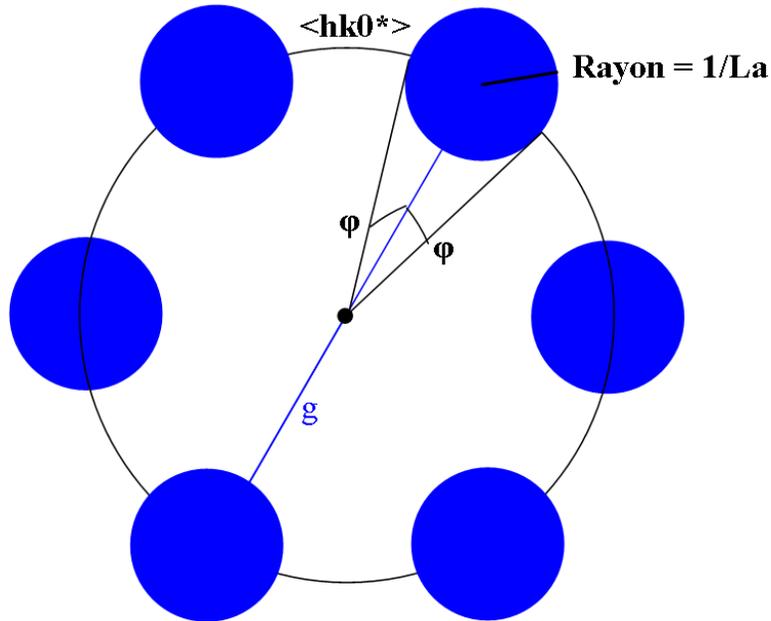


Figure 4: Incertitude sur la position azimutale d'un cristal de graphite en champ sombre pour les plans {hk0}.

Indétermination en fond noir de la position azimutale d'un cristal de graphite dont le plan basal est parallèle au faisceau électronique

Le rayon du cylindre des nœuds réciproques $[001]^*$ égal à l'inverse du La induit une indétermination de la position azimutale en champ sombre des plans $\{00l\}$ (cf. figure 5) :

$$\sin(\varphi) = \frac{1}{La \times g} \Leftrightarrow \varphi = \sin^{-1}\left(\frac{1}{La \times g}\right) = \sin^{-1}\left(\frac{d_{00l}}{La}\right) \quad (7.9)$$

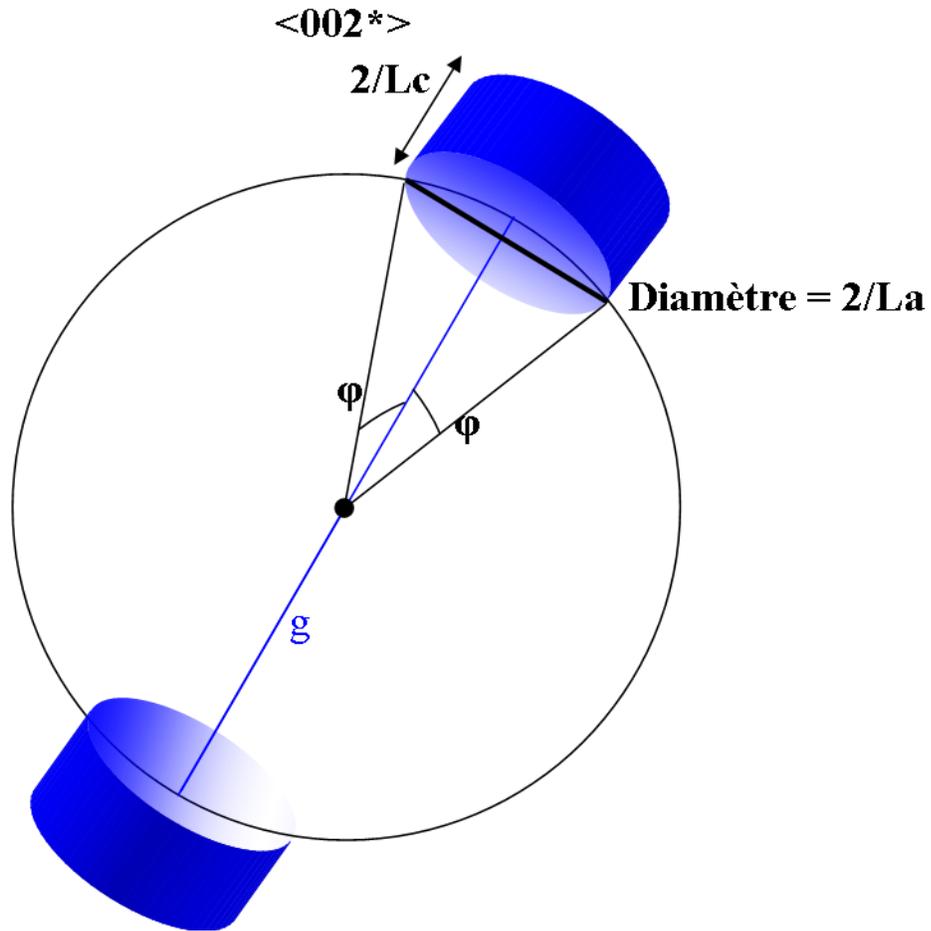


Figure 5: Incertitude sur la position azimutale d'un cristal de graphite en champ sombre pour les plans {002}.

Résolution en mode champ sombre

Inclinaisons et rotations azimutales rendues possibles par l'ouverture du diaphragme

En champ sombre, l'ouverture du diaphragme impose une tolérance angulaire de l'inclinaison et de l'azimut du cristal en position de Bragg. Déterminons celle-ci pour l'inclinaison. La figure 6 pose le problème.

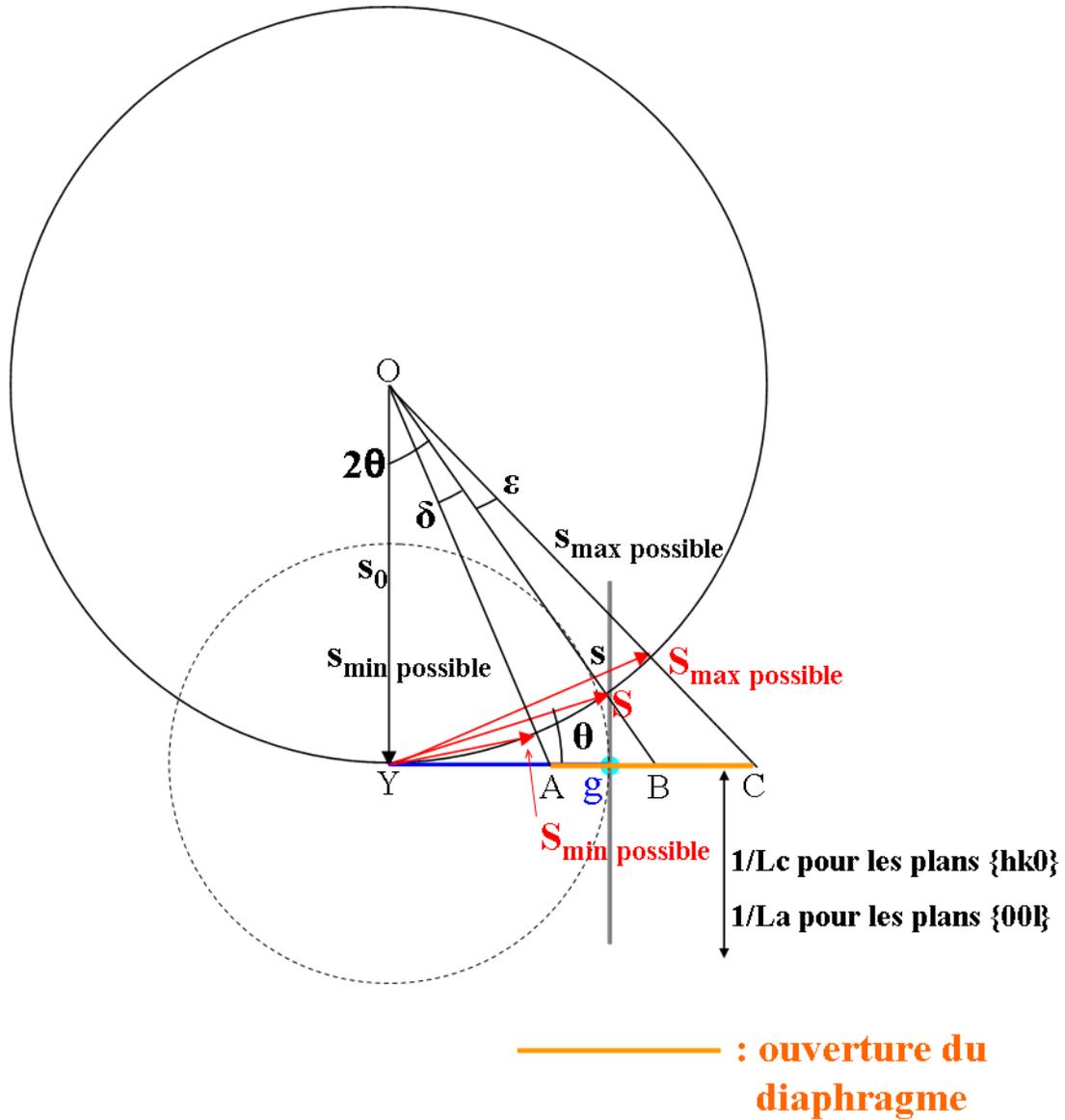


Figure 6: Inclinaison possible du cristal autorisée par l'ouverture du diaphragme en champ sombre.

Soit R le rayon de l'ouverture du diaphragme. D'après la figure précédente, les relations suivantes sont vérifiées :

$$YA \approx \frac{(2\theta - \delta)}{\lambda}, \quad YB \approx \frac{2\theta}{\lambda}, \quad YC \approx \frac{(2\theta + \varepsilon)}{\lambda}$$

Comme $YC = YB + R$ et $YA = YB - R$, la résolution des équations suivantes donne les

$$\text{valeurs de } \delta \text{ et } \varepsilon : \frac{(2\theta - \delta)}{\lambda} = \frac{2\theta}{\lambda} - R \text{ et } \frac{(2\theta + \varepsilon)}{\lambda} = \frac{2\theta}{\lambda} + R$$

Donc, $\delta = \varepsilon = R\lambda$

La tolérance angulaire d'inclinaison imposée par le diaphragme est donnée par $[\alpha_{\min}, \alpha_{\max}]$ qui vérifie les propriétés géométriques suivantes (cf. figure 7) :

$$\cos(\alpha_{\min} + \theta + \frac{\varepsilon}{2}) = \frac{g}{S_{\max}} = \frac{g}{\frac{2 \sin(\theta + \frac{\varepsilon}{2})}{\lambda}} = \frac{g\lambda}{2 \sin(\theta + \frac{\varepsilon}{2})} = \frac{g\lambda}{2 \sin(\theta + \frac{R\lambda}{2})} = \cos(\alpha_{\min} + \theta + \frac{R\lambda}{2})$$

D'où,

$$\begin{aligned} \alpha_{\min} &= \cos^{-1}\left(\frac{g\lambda}{2 \sin(\theta + \frac{R\lambda}{2})}\right) - \theta - \frac{R\lambda}{2} = \cos^{-1}\left(\frac{\lambda}{2d_{\text{hkl}} \sin(\theta + \frac{R\lambda}{2})}\right) - \theta - \frac{R\lambda}{2} \\ &\approx \cos^{-1}\left(\frac{\lambda}{2d_{\text{hkl}}(\theta + \frac{R\lambda}{2})}\right) - \theta - \frac{R\lambda}{2} \end{aligned} \quad (7.10)$$

$$\cos(\alpha_{\max} - \theta - \frac{\varepsilon}{2}) = \frac{g}{S_{\max}} = \frac{g}{\frac{2 \sin(\theta + \frac{\varepsilon}{2})}{\lambda}} = \frac{g\lambda}{2 \sin(\theta + \frac{\varepsilon}{2})} = \frac{g\lambda}{2 \sin(\theta + \frac{R\lambda}{2})} = \cos(\alpha_{\max} - \theta - \frac{R\lambda}{2})$$

D'où,

$$\begin{aligned} \alpha_{\max} &= \cos^{-1}\left(\frac{g\lambda}{2 \sin(\theta + \frac{R\lambda}{2})}\right) + \theta + \frac{R\lambda}{2} = \cos^{-1}\left(\frac{\lambda}{2d_{\text{hkl}} \sin(\theta + \frac{R\lambda}{2})}\right) + \theta + \frac{R\lambda}{2} \\ &\approx \cos^{-1}\left(\frac{\lambda}{2d_{\text{hkl}}(\theta + \frac{R\lambda}{2})}\right) + \theta + \frac{R\lambda}{2} \end{aligned} \quad (7.11)$$

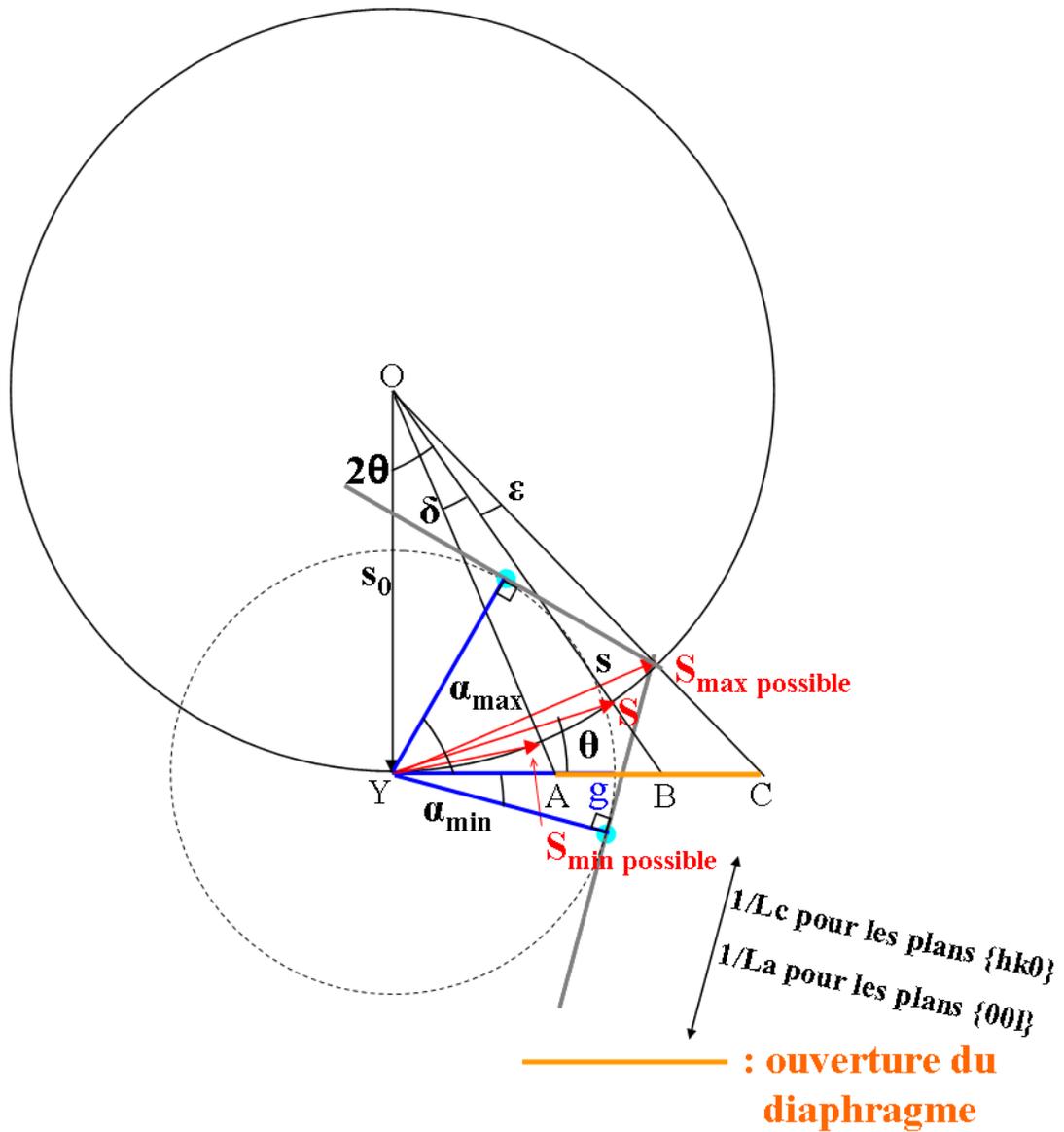


Figure 7: Inclinaison possible du cristal autorisée par l'ouverture du diaphragme en champ sombre.

Déterminons la dépendance de la tolérance azimutale du cristal à l'ouverture du diaphragme de rayon R en champ sombre. La figure 8 pose le problème.

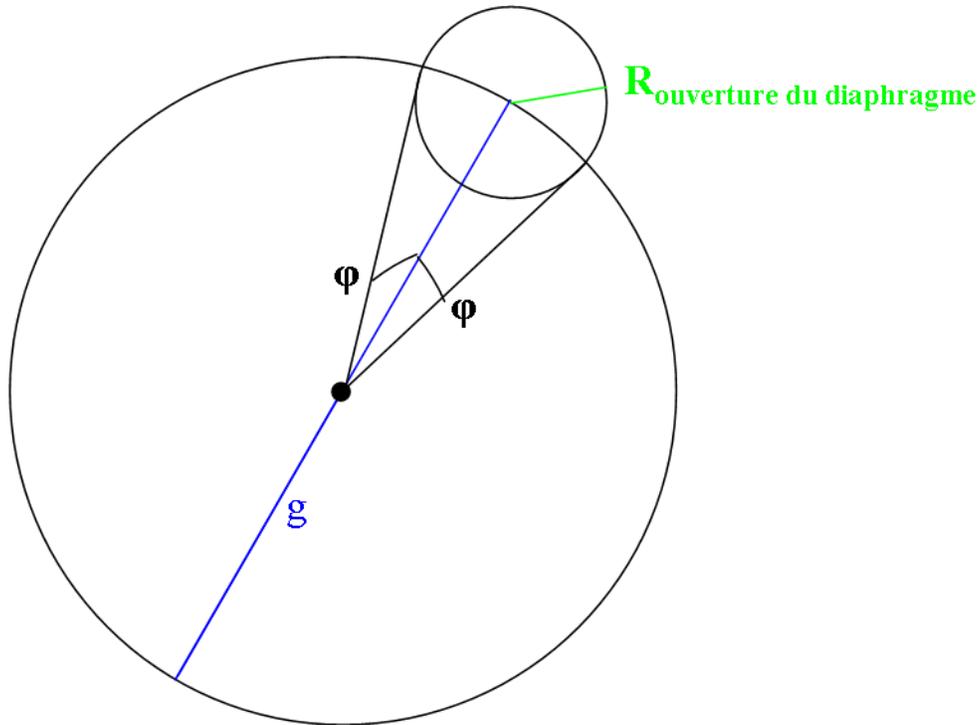


Figure 8: Désorientation azimutale du cristal permise par l'ouverture du diaphragme.

D'après la figure précédente, φ est donné par :

$$\sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) = \frac{R}{2g} \Leftrightarrow \varphi = 2 \sin^{-1}\left(\frac{R}{2g}\right) = 2 \sin^{-1}\left(\frac{Rd_{hkl}}{2}\right) \quad (7.12)$$

Incertitude de la distance interréticulaire d'un domaine brillant en champ sombre pour une réflexion g

D'après la figure 6, l'ouverture du diaphragme (de rayon R réciproque) impose que l'inverse de la distance interplan des domaines brillants en champ sombre appartienne à l'intervalle suivant [YA, YC]. Donc, la distance interplan des domaines brillants en champ sombre appartient à l'intervalle :

$$\left[\left(\frac{2\theta}{\lambda} + R\right)^{-1}, \left(\frac{2\theta}{\lambda} - R\right)^{-1} \right] \quad (7.13)$$

Justification du choix du diaphragme permettant de mesurer en champ sombre la taille d'un cristallite de graphite

Soit un petit cristal de graphite de dimensions suivantes : $L_c = 0,67$ nm et $L_a = 1$ nm et un diaphragme dont le rayon d'ouverture est $1,3$ nm⁻¹. Le tableau 2 donne les

valeurs de tolérance angulaire d'inclinaison [α_{\min} , α_{\max}] et d'azimut φ du cristal de graphite et celles des distances interréticulaires pour ce diaphragme d'ouverture centrée sur le rayon diffracté. La longueur d'onde est : $\lambda=0,00275$ nm.

Plans	Angle de Bragg (rad)	Intervalle d_{hkl} (nm)	Inclinaison permise par l'ouverture du diaphragme (°)	Rotation azimutale permise par l'ouverture du diaphragme (°)
(002)	0,0041	0,234-0,595	45-46	25
(100)	0,0065	0,166-0,292	38-40	16
(110)	0,0112	0,106-0,146	29-32	9

Tableau 2: Paramètres de résolution de l'image champ sombre pour le diaphragme utilisé.

Les valeurs d'inclinaison [α_{\min} , α_{\max}] et de rotation azimutale φ possibles du petit cristal de graphite en fond noir sont données dans les tableaux 3 et 4.

Plans	Angle de Bragg (rad)	Inclinaison permise par La (°)	Rotation azimutale permise par La (°)
(002)	0,0041	18-19	20

Tableau 3: Inclinaison et rotation azimutale possibles d'un petit cristal de graphite en champ sombre.

Plans	Angle de Bragg (rad)	Inclinaison permise par Lc (°)	Rotation azimutale permise par La (°)
(100)	0,0065	17-18	12
(110)	0,0112	10-11	7

Tableau 4: Inclinaison et rotation azimutale possibles d'un petit cristal de graphite en champ sombre.

Si on compare les valeurs de tolérance angulaire du diaphragme (cf. tableau 2) avec celles du relâchement de la condition de Bragg (cf. tableaux 3 et 4), on remarque que c'est la loi de Bragg qui est la condition limite. Par conséquent, pour un cristal avec un Lc de 0,67 nm et un La de 1 nm, en champ sombre, l'orientation des domaines lumineux est régie par le relâchement de la loi de Bragg et non l'ouverture du diaphragme. Par ailleurs, comme la résolution est inférieure aux dimensions des cristallites (elle est de 0,5 nm: cf. annexe 6) alors l'imagerie champ sombre permet de les mesurer. En conséquence, l'ouverture du diaphragme choisi est donc justifiée.

Justification du choix du diaphragme permettant de mesurer en champ sombre la taille d'un cristallite de carbone

Soit un carbone turbostratique de petites dimensions ($\ll 1 \mu\text{m}$) où les plans de graphène sont des disques. Les nœuds réciproques $\langle hk \rangle^*$ sont des cylindres infinis, parallèles à l'axe c^* (cf. annexe 5). L'allongement des nœuds réciproques $\langle hk \rangle^*$ parallèlement à l'axe c^* n'est plus identique à celui des nœuds $\langle 00l \rangle^*$ qui est défini par le L_c . Pour les réflexions (hk) , vu qu'il n'y a plus de périodicité le long de l'axe c , le L_c apparaît nul. Leur profil d'intensité est donné en annexe 5. Comme les clichés de diffraction électronique sont des coupes bidimensionnelles de l'espace réciproque, la diffraction d'un dépôt plat de carbone turbostratique où les cristallites ne sont pas inclinés, orienté de telle manière que les plans graphitiques soient parallèles au faisceau, fait apparaître la longueur de cylindres $\langle hk \rangle^*$ d'intensité mesurable (les axes a affectent équiprobablement toutes les orientations possibles de l'espace dans le plan du dépôt). En assimilant cette longueur à un $1/L_{c\text{turbostratique}}$, la tolérance d'inclinaison des plans (10) et (11) pour une particule de carbone turbostratique peut être calculée grâce aux équations (7.3) et (7.5). Ce $L_{c\text{turbostratique}}$ est $\sim 0,335 \text{ nm}$ (cf. figure 9). Dans ce cas, les valeurs d'inclinaison $[\alpha_{\text{min}}-\alpha_{\text{max}}]$ du carbone sont : $32-33^\circ$ pour le plan (10) et $19-21^\circ$ pour le plan (11). Dans ce cas, la loi de Bragg est comme précédemment la condition limite : le choix du diaphragme d'ouverture de rayon égal à $1,3 \text{ nm}^{-1}$ est justifié pour l'analyse en fond noir de carbone turbostratique.

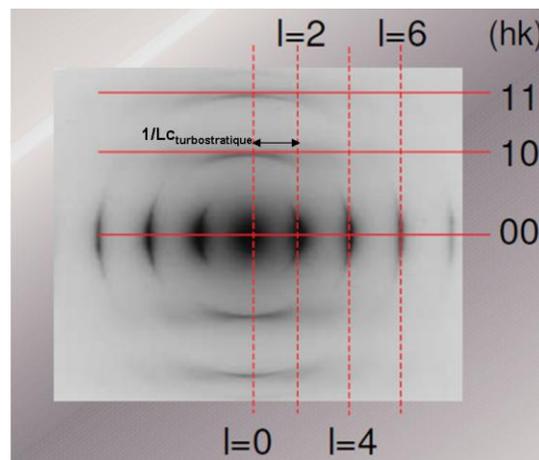


Figure 9: Diagramme en diffraction électronique de pyrocarbone turbostratique orienté de telle manière que les plans graphitiques soient parallèles au faisceau, adapté de (Bourrat).

Fraction des domaines diffractants, imagés en champ sombre

Lorsqu'une mesure de taille de cristallites est recherchée par champ sombre, il faut être assuré qu'il n'y ait pas superposition des domaines lumineux. Si ces cristallites sont orientés de manière aléatoire dans l'échantillon analysé, le diagramme de diffraction est un cliché de Debye-Scherrer semblable à ceux obtenus pour une poudre. Connaissant la taille du diaphragme objectif, la fraction de domaines lumineux pour une réflexion de Bragg donnée peut être calculée (Howie, Krivanek et al. 1972). L'inclinaison minimale (dans le sens des aiguilles d'une montre) et maximale (dans le sens trigonométrique) du cristal est approximativement égale à: $\tan^{-1}\left(\frac{d_{hkl}}{t}\right)$ où t est le Lc pour les plans (hk0) et le

La pour les plans (00l).

L'angle solide balayé par les différentes orientations du cristal (cf. figure 10) est :

$$d\Omega = \cos(\alpha)d\varphi d\alpha$$
$$\Rightarrow \Omega = 4\pi \sin\left[\tan^{-1}\left(\frac{d_{hkl}}{t}\right)\right] \quad (7.14)$$

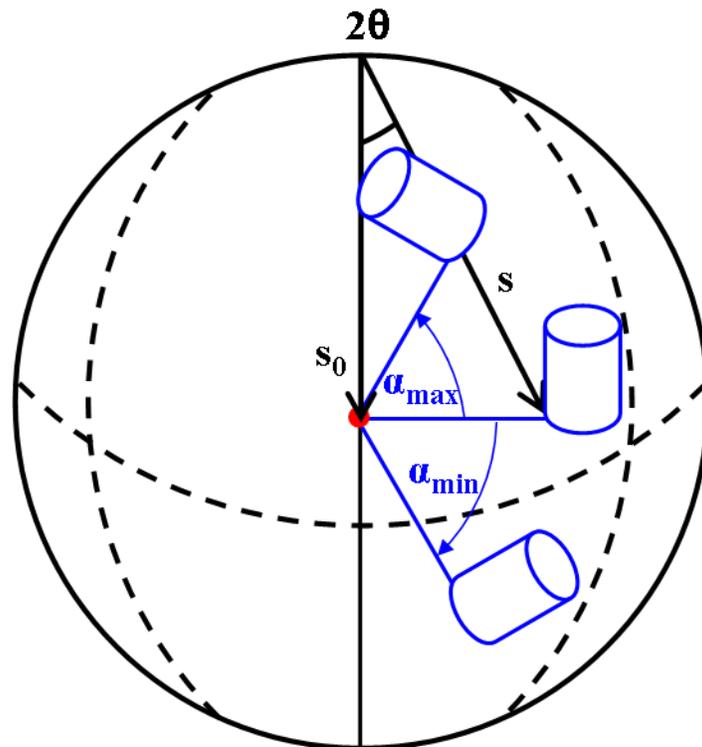


Figure 10: Angle solide sous lequel est vu un cristal en position de Bragg.

Connaissant la multiplicité du plan, la fraction de cristallites en position de Bragg qui apparaissent lumineux en fond noir (Oberlin 1989) est :

$$f = \frac{\Omega}{4\pi} \times mf_{\text{arc}} = \sin \left[\tan^{-1} \left(\frac{d_{\text{hkl}}}{t} \right) \right] \times mf_{\text{arc}} \quad (7.15)$$

où m est la multiplicité du plan et f_{arc} la fraction azimutale de l'anneau de Debye-Scherrer interceptée par l'ouverture du diaphragme. Soit T l'épaisseur de l'échantillon (dépôt de pyrocarbone par exemple) et A son aire. Le nombre de cristaux de carbone (n), de forme cylindrique, de diamètre égal au La et d'hauteur égale au Lc , est donné par l'équation suivante :

$$n = \frac{4TA}{\pi La^2 Lc} \quad (7.16)$$

Par unité d'aire, le nombre de cristaux (n'), visualisés par champ sombre, est :

$$n' = \frac{4T}{\pi La^2 Lc} \times f = \frac{4T}{\pi La^2 Lc} \sin \left[\tan^{-1} \left(\frac{d_{\text{hkl}}}{t} \right) \right] \times mf_{\text{arc}} \quad (7.17)$$

En champ sombre, il n'y a pas superposition des domaines lumineux si les surfaces (S_{hkl}) des cristaux en position de Bragg, projetées sur le plan perpendiculaire au faisceau incident, sont disjointes : soit $n' \times S_{\text{hkl}} = 1$. On choisit parmi les différentes S_{hkl} , correspondant aux différentes orientations du cristal, la surface projetée de valeur maximale. On a :

$$\frac{4TS_{\text{hkl}}}{\pi La^2 Lc} \sin \left[\tan^{-1} \left(\frac{d_{\text{hkl}}}{t} \right) \right] \times mf_{\text{arc}} = 1 \Leftrightarrow T = \frac{\pi La^2 Lc}{4S_{\text{hkl}} \sin \left[\tan^{-1} \left(\frac{d_{\text{hkl}}}{t} \right) \right] \times mf_{\text{arc}}} \quad (7.18)$$

Pour un cristallite cylindrique de graphite de $La = 1$ nm et $Lc = 0,67$ nm, en utilisant un diaphragme d'ouverture de rayon $1,3 \text{ nm}^{-1}$, qui intercepte la fraction $2\phi/2\pi$ de l'anneau de Debye-Scherrer, l'épaisseur maximale de l'échantillon, pour éviter la superposition des domaines lumineux sur les images champ sombre est :

$$\begin{aligned}
T_{(100)} &= \frac{\pi La^2Lc}{4S_{100} \max \times \sin \left[\tan^{-1} \left(\frac{d_{100}}{Lc} \right) \right] \times mf_{arc}} \\
&= \frac{4\pi La^2Lc}{4\pi La^2 \sin \left[\tan^{-1} \left(\frac{d_{100}}{Lc} \right) \right] \times mf_{arc}} \\
&= \frac{Lc}{\sin \left[\tan^{-1} \left(\frac{d_{100}}{Lc} \right) \right] \times mf_{arc}} \\
&= 4 \text{ nm}
\end{aligned}$$

$$T_{(110)} = 12 \text{ nm}$$

$$\begin{aligned}
T_{(002)} &= \frac{\pi La^2Lc}{4S_{002} \max \times \sin \left[\tan^{-1} \left(\frac{d_{002}}{La} \right) \right] \times mf_{arc}} \\
&= \frac{\pi La^2Lc}{4LaLc \times \sin \left[\tan^{-1} \left(\frac{d_{002}}{La} \right) \right] \times mf_{arc}} \\
&= \frac{\pi La}{4 \sin \left[\tan^{-1} \left(\frac{d_{002}}{La} \right) \right] \times mf_{arc}} \\
&= 9 \text{ nm}
\end{aligned}$$

En conclusion, en champ sombre, la détermination de taille de cristallite doit être réalisée par diffraction des plans (110). En effet, pour ces plans, la probabilité de superposition des domaines lumineux est la plus faible.

Références

Bourrat, X. "Pyrocarbon and SiC in HTR fuel particles." Présentation disponible sur la toile internet.

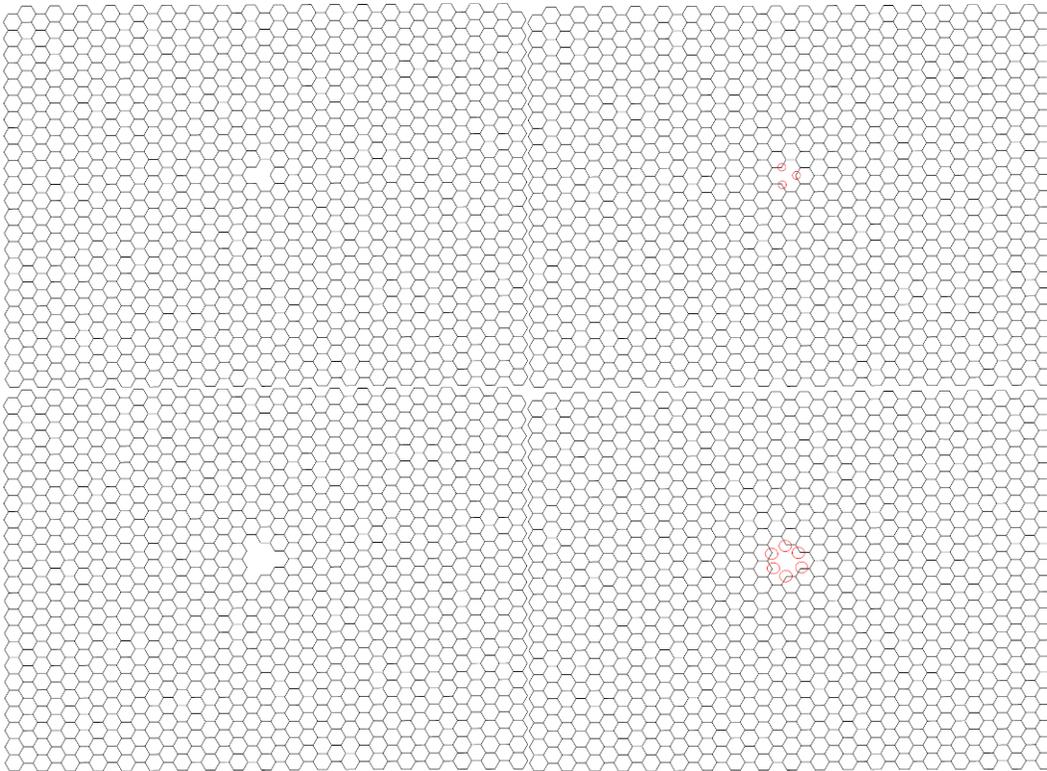
Howie, A., O. L. Krivanek, et al. (1972). "Interpretation of Electron Micrographs and Diffraction Patterns of Amorphous Materials." *Philosophical Magazine* 27: 235-255.

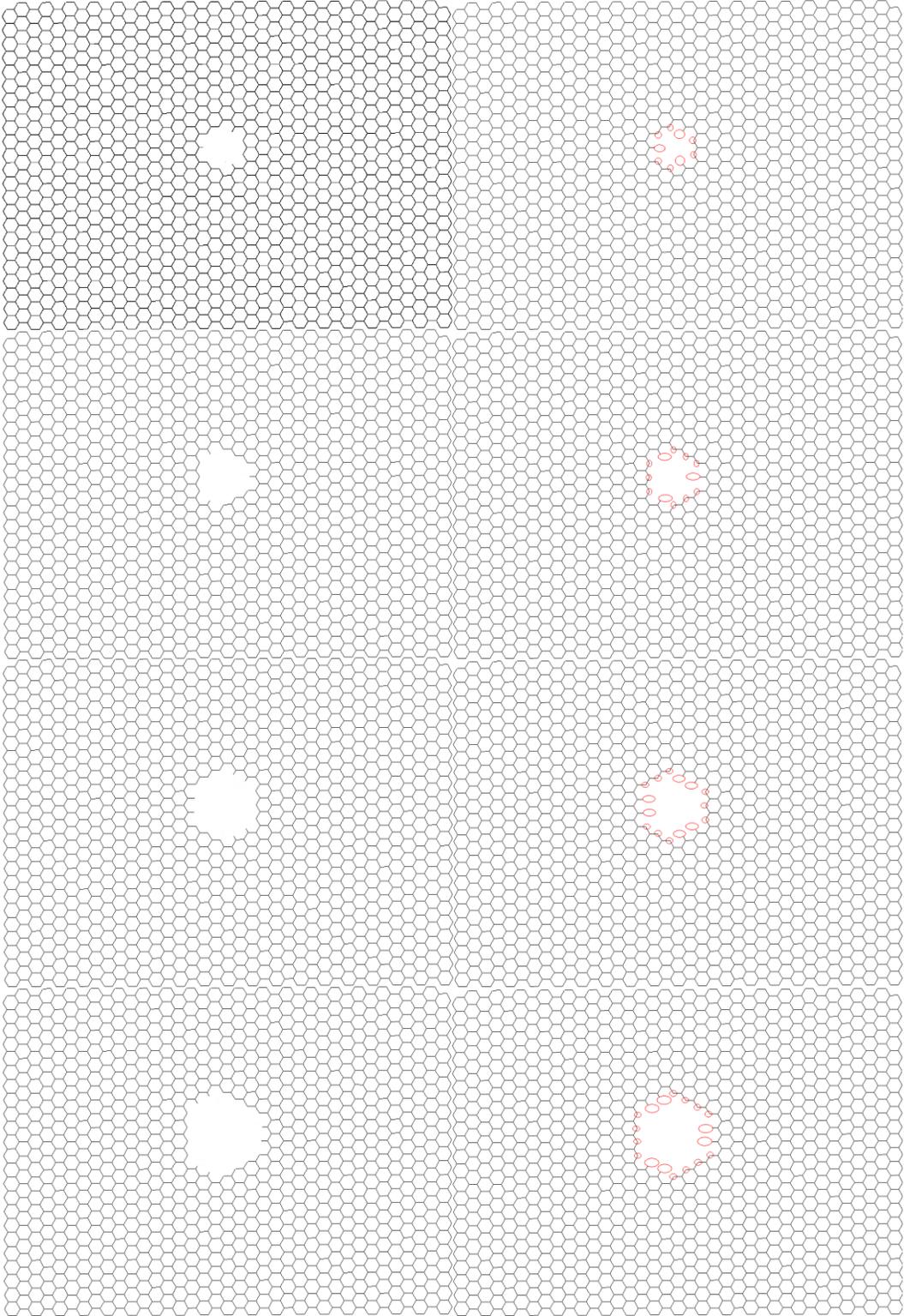
Oberlin, A (1989). High-Resolution TEM studies of carbonization and graphitization. *Chemistry and Physics of Carbon*. Peter A. Thrower. 22:1.

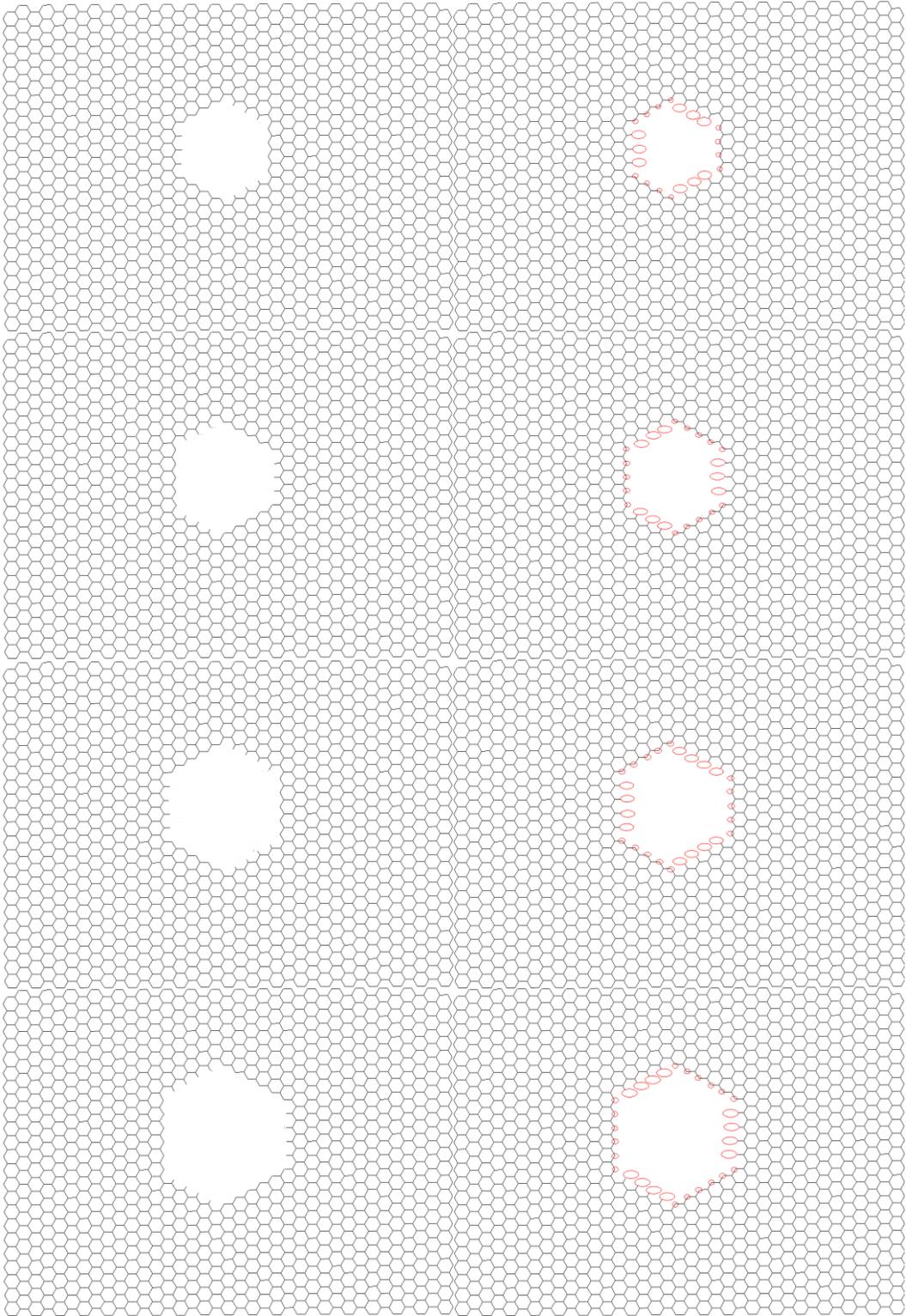
Annexe 8

Formation d'une piqûre hexagonale à partir d'une lacune monoatomique

De manière simpliste, sans considération des réactions de migration, réarrangement des complexes de surface oxygénés, les atomes à deux voisins sont brûlés à la même vitesse. Comme les atomes à un voisin formés au cours de la réaction de gazéification sont extrêmement réactifs, on impose qu'ils soient brûlés instantanément. La figure 1 donne la séquence correspondant à la gazéification d'atomes de bord d'une lacune monoatomique jusqu'à l'obtention d'une piqûre hexagonale.







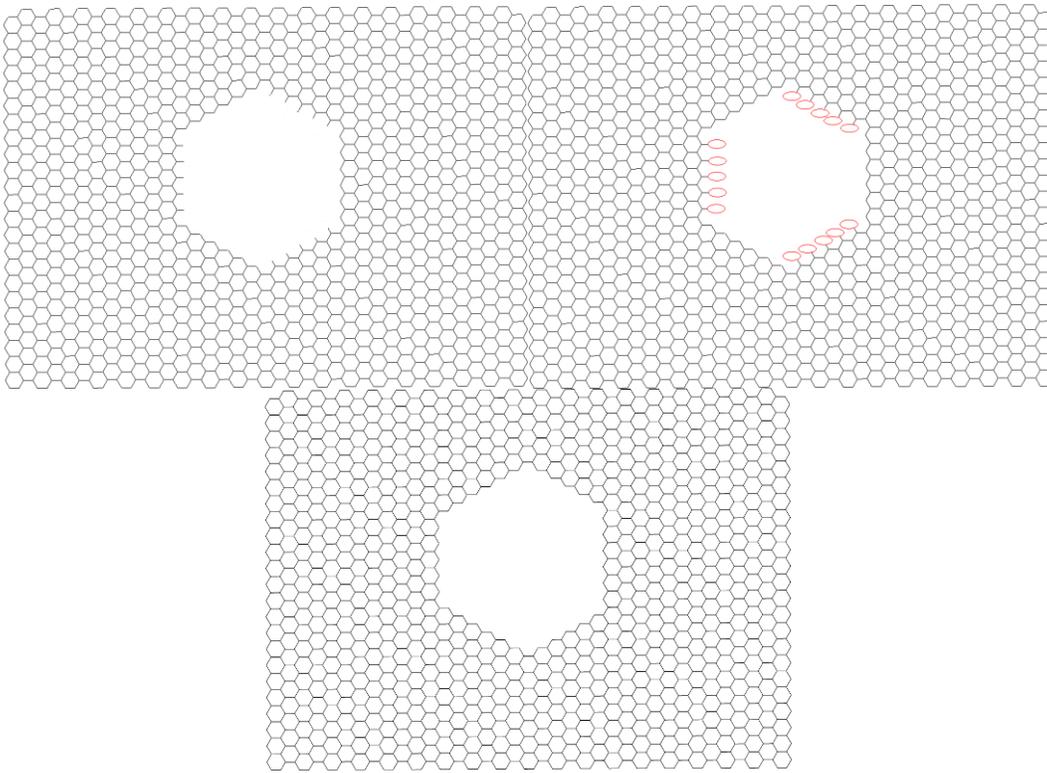


Figure 1: Séquence de gazéification d'une lacune monoatomique pour obtenir une piqûre de forme hexagonale, les petits cercles ou ellipses indiquent les atomes à deux voisins et les grands ceux à un voisin.

L'existence de la lacune monoatomique qui comporte trois atomes à deux voisins, choisie comme embryon d'une piqûre hexagonale, n'a pas été prouvée expérimentalement. En revanche, une lacune monoatomique ayant un atome à deux voisins (cf. figure 2) a été mise en évidence par MET.

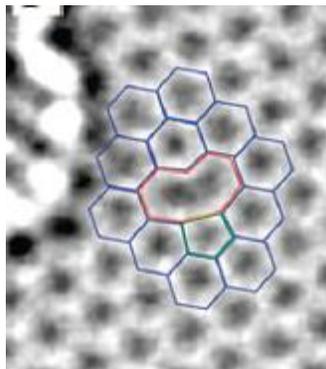


Figure 2: Lacune monoatomique d'un plan de graphène ayant un atome à deux voisins, visualisée en MET (Meyer, Kisielowski et al. 2008).

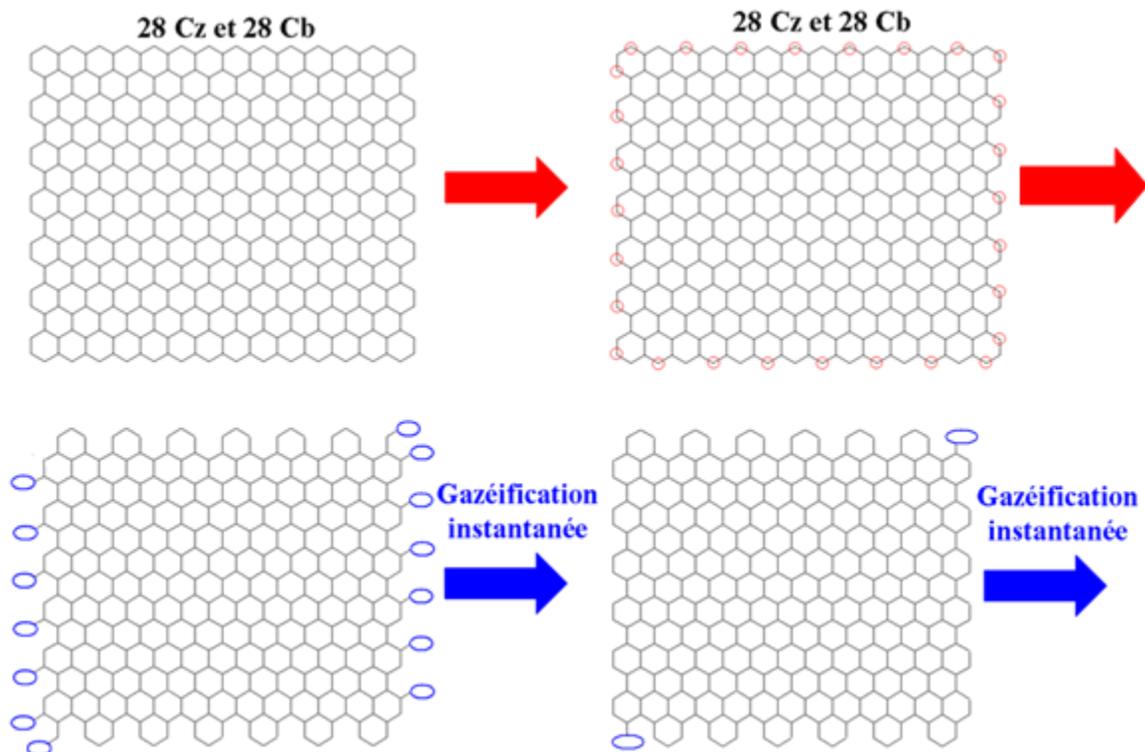
Références

Meyer, J. C., C. Kisielowski, et al. (2008). "Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes." *Nano Letters* 8(11): 3582-3586.

Annexe 9

Cas où la vitesse de gazéification des zigzag et bras de chaise est identique

De manière simpliste, sans considération des réactions de migration, réarrangement des complexes de surface oxygénés, les atomes à deux voisins sont brûlés à la même vitesse. Comme les atomes à un voisin formés au cours de la réaction de gazéification sont extrêmement réactifs, on impose qu'ils soient brûlés instantanément. La figure 1 donne la séquence correspondant à la gazéification d'un graphène rectangulaire (34,44–28,4 Å) comportant le même nombre d'atomes zigzag et bras de chaise à deux voisins. Une analyse plus pertinente serait d'effectuer une simulation Monte-Carlo où à chaque atome ayant un, deux, trois voisins est assignée une probabilité de gazéification. Cette méthode rend avec plus de fidélité compte du processus de gazéification par choc moléculaire de l'espèce réactive avec le graphite.



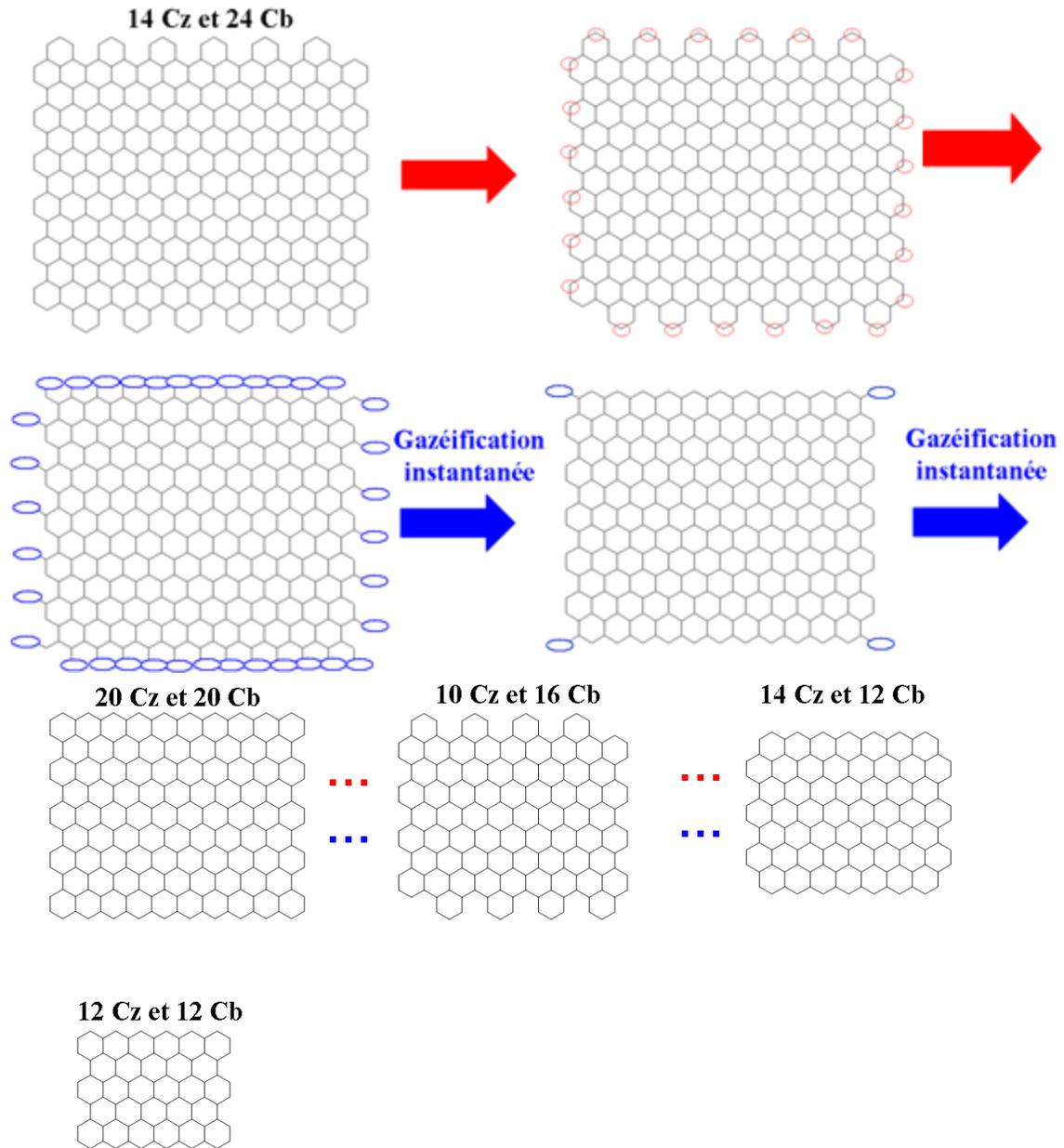


Figure 1: Séquence de gazéification d'un graphène ayant initialement 28 atomes de bord zigzag à deux voisins notés Cz et 28 bras de chaise à deux voisins notés Cb où la vitesse de gazéification est imposée identique pour les zigzag et bras de chaise.

Il est constaté à intervalle régulier la formation de graphène ayant le même nombre d'atomes de bord à deux voisins zigzag et bras de chaise (28 puis 20 puis 12).

Cas où la vitesse de gazéification des zigzag > bras de chaise

La figure 2 donne la séquence de gazéification d'un graphène comportant le même nombre d'atomes à deux voisins zigzag et bras de chaise lorsque la vitesse de gazéification des zigzag est imposée comme le double de celle des bras de chaise.

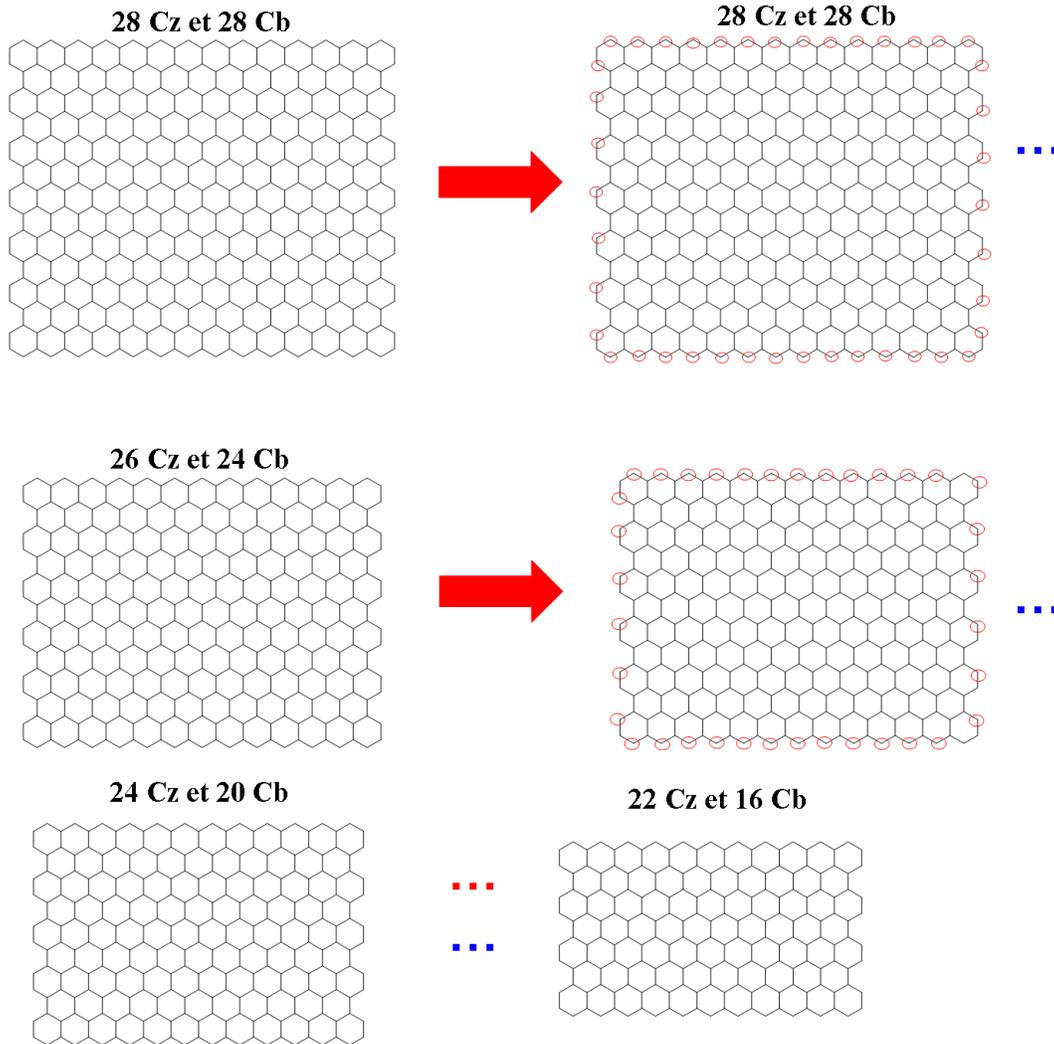
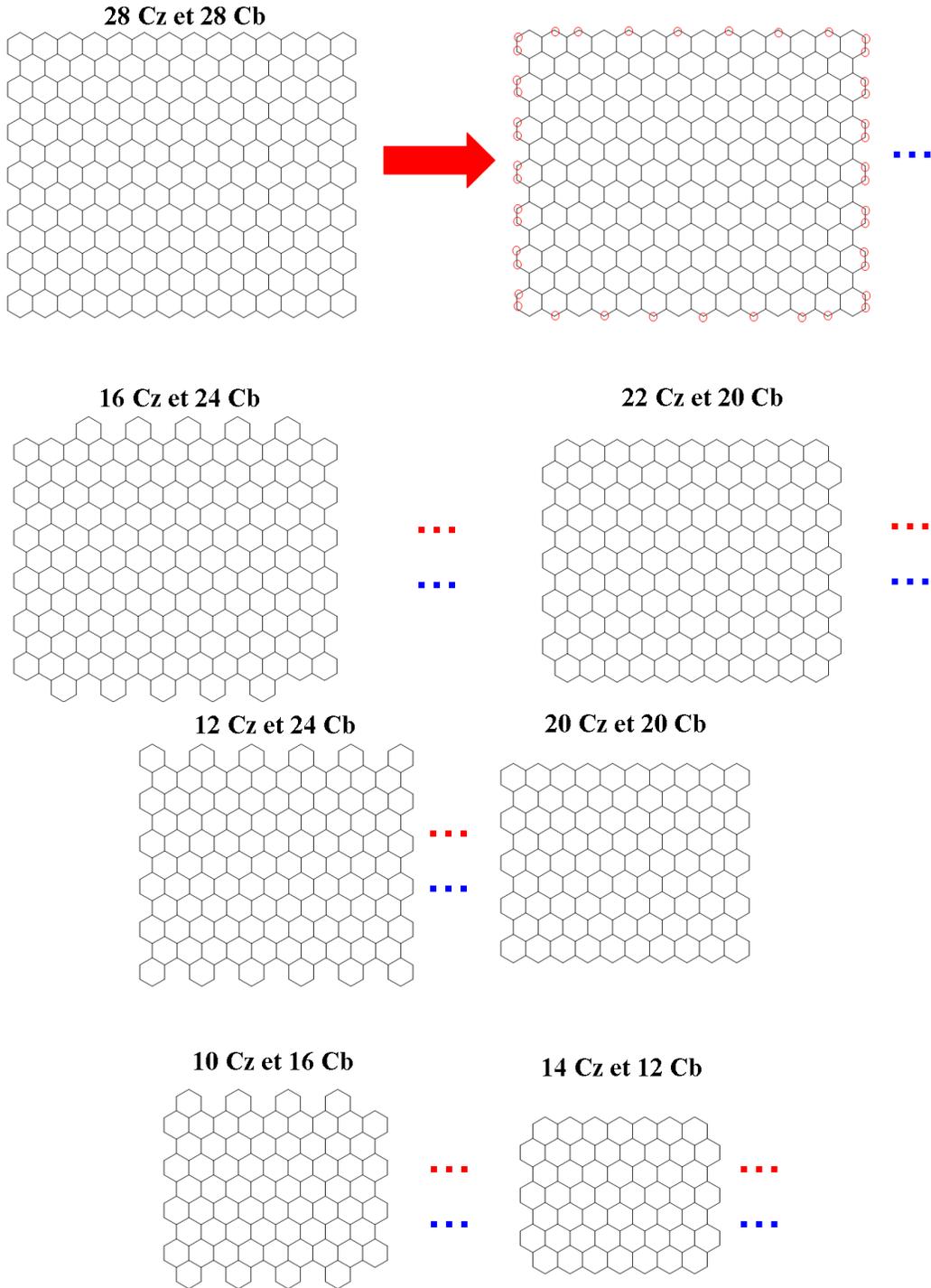


Figure 2: Séquence de gazéification d'un graphène ayant initialement 28 atomes de bord zigzag à deux voisins et 28 bras de chaise à deux voisins où la vitesse de gazéification des zigzag est le double de celle des bras de chaise.

La figure 2 montre que le ratio nombre d'atomes zigzag par rapport au bras de chaise (Cz/Cb) augmente régulièrement.

Cas où la vitesse de gazéification des zigzag < bras de chaise

La figure 3 donne la séquence de gazéification d'un graphène comportant le même nombre d'atomes à deux voisins zigzag et bras de chaise lorsque la vitesse de gazéification des zigzag est imposée comme la moitié de celle des bras de chaise.



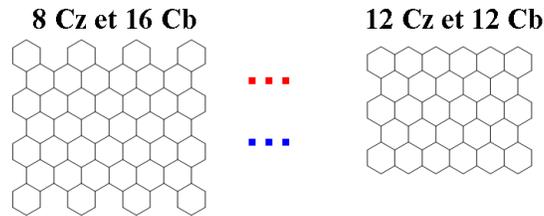


Figure 3: Séquence de gazéification d'un graphène ayant initialement 28 atomes de bord zigzag à deux voisins et 28 bras de chaise à deux voisins où la vitesse de gazéification des zigzag est la moitié de celle des bras de chaise.

La figure 3 montre que le ratio Cz/Cb évolue de manière non uniforme. Certaines étapes sont caractérisées par un ratio Cz/Cb très faible lorsqu'un plan zigzag est partiellement attaqué. D'autres révèlent un Cz/Cb proche de 1. Ce comportement insolite est à attribuer au mode de gazéification différent des plans zigzag et bras de chaise. En effet, la gazéification d'une rangée complète d'atomes zigzag à deux voisins engendre nécessairement la formation d'une rangée d'atomes à un voisin dont la réactivité est la plus grande (cf. figure 4). Au contraire, la gazéification d'une rangée complète d'atomes bras de chaise à deux voisins n'engendre pas d'atomes à un voisin.

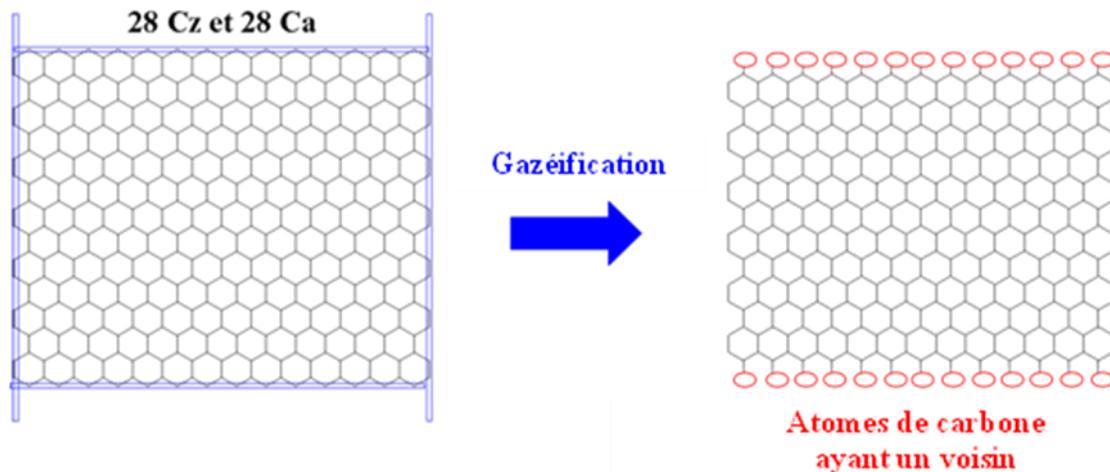


Figure 4: Illustration du mode particulier de gazéification des atomes zigzag : une rangée d'atomes zigzag à deux voisins gazéifiée engendre nécessairement une rangée d'atomes à un voisin extrêmement réactifs tandis que la combustion d'une rangée d'atomes à deux voisins bras de chaise donne naissance à une nouvelle rangée d'atomes bras de chaise à deux voisins.

Conclusions

De manière simpliste, sans avoir recours à la méthode Monte-Carlo, on remarque qu'une plus grande réactivité des atomes zigzag induit l'augmentation du ratio C_z/C_b pour un graphène rectangulaire, partiellement gazéifié, comportant initialement le même nombre d'atomes zigzag et bras de chaise à deux voisins. L'inverse est plus difficile à traiter. En effet, une plus grande réactivité des atomes bras de chaise n'induit pas nécessairement une diminution du ratio C_z/C_b car la gazéification d'un plan complet zigzag entraîne la formation d'atomes à un voisin extrêmement réactifs. Par conséquent, ce facteur géométrique doit être pris en compte parallèlement à la réactivité intrinsèque des atomes zigzag et bras de chaise. Néanmoins, dans le cas où les atomes bras de chaise sont gazéifiés beaucoup plus vite que les zigzag, ce facteur géométrique peut être négligé.

Annexe 10

Convention adoptée pour la mesure des angles

La mesure des angles des directions des différents bords de particule de graphite partiellement gazéifié a été réalisée grâce au logiciel Gimp. Chaque bord est caractérisé par l'angle existant entre la droite horizontale de la figure et la droite passant par la direction du bord. Le sens trigonométrique a été choisi (sens contraire des aiguilles d'une montre). La figure 1 explicite le mode opératoire de mesure d'angle.

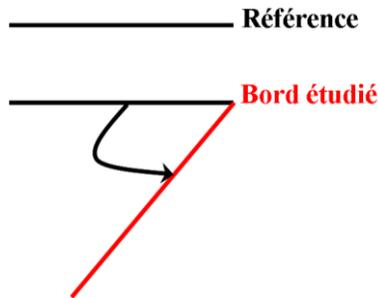


Figure 1: Convention pour la mesure d'angle.

Courbe de calibration de rotation de l'image par rapport au cliché de diffraction

Les électrons dans un MET se déplacent selon une trajectoire hélicoïdale. En effet, dans les lentilles est appliqué un champ magnétique (les lentilles magnétiques sont plus courantes que les lentilles électrostatiques). La force de Lorentz ($F = q(E + v \times B)$) résultante, appliquée à l'électron, lui impose une trajectoire hélicoïdale où l'axe optique est l'axe de rotation (Williams et Carter 1996). C'est l'intensité du champ magnétique qui contrôle la trajectoire des électrons. Lorsqu'on change de grandissement, en modifiant l'intensité de B, par le biais du courant appliqué, il y a rotation de l'image. Par conséquent, il est impératif de connaître la rotation de l'image relativement au cliché DEAS pour chaque grandissement. Pour cela, on utilise le cristal suivant : α -MoO₃ qui possède de longs bords rectilignes (cf. figure 2).

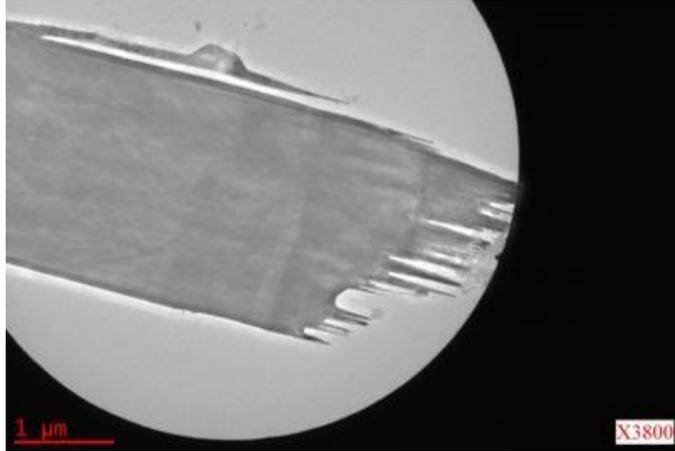


Figure 2: Cristal de α -MoO₃ en champ clair.

Au lieu d'effectuer des clichés conventionnels DEAS, où la lentille intermédiaire focalise comme objet le plan focal image de la lentille objectif, il est possible en augmentant le champ magnétique de la lentille intermédiaire de faire converger le rayon au-dessous du plan focal image de la lentille objectif (cf. figure 3(a)). Le contraire : diminuer le champ magnétique de la lentille intermédiaire afin de faire converger le rayon au-dessus du plan focal image de la lentille objectif, est moins intéressant car le faisceau d'électrons est moins parallèle (cf. figure 3(b)).

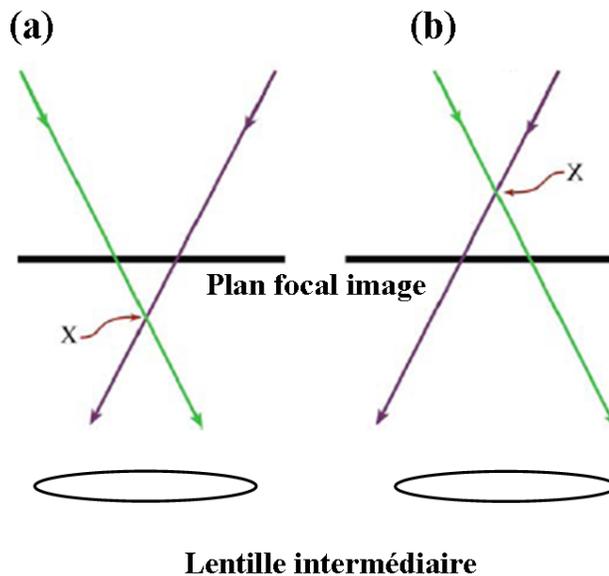


Figure 3: Défocalisation d'un diagramme de diffraction, adapté de (Williams et Carter 1996).

Par défocalisation de la lentille intermédiaire, on obtient un cliché de diffraction à disques représentant chacun une réflexion de Bragg et l'image champ sombre associée (cf. figure 4).

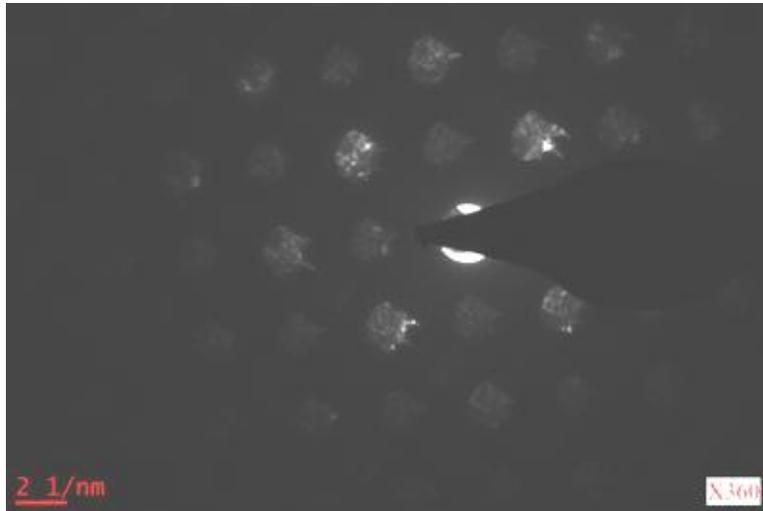


Figure 4: Cliché de diffraction défocalisé d'un cristal de α -MoO₃.

La comparaison de l'image en mode diffraction (tache centrale) avec l'image en mode image, pour un grandissement donné, donne la rotation relative de l'image avec le diagramme de diffraction (cf. figure 5). Pour le grandissement de 3800, la rotation de l'image relativement au cliché de diffraction est égale à -136° . Autrement dit, pour déterminer l'orientation cristallographique d'un bord, dans le cas d'un grandissement de 3800, il est nécessaire de tourner l'image d'un angle de -136° selon le sens trigonométrique (convention définie préalablement).

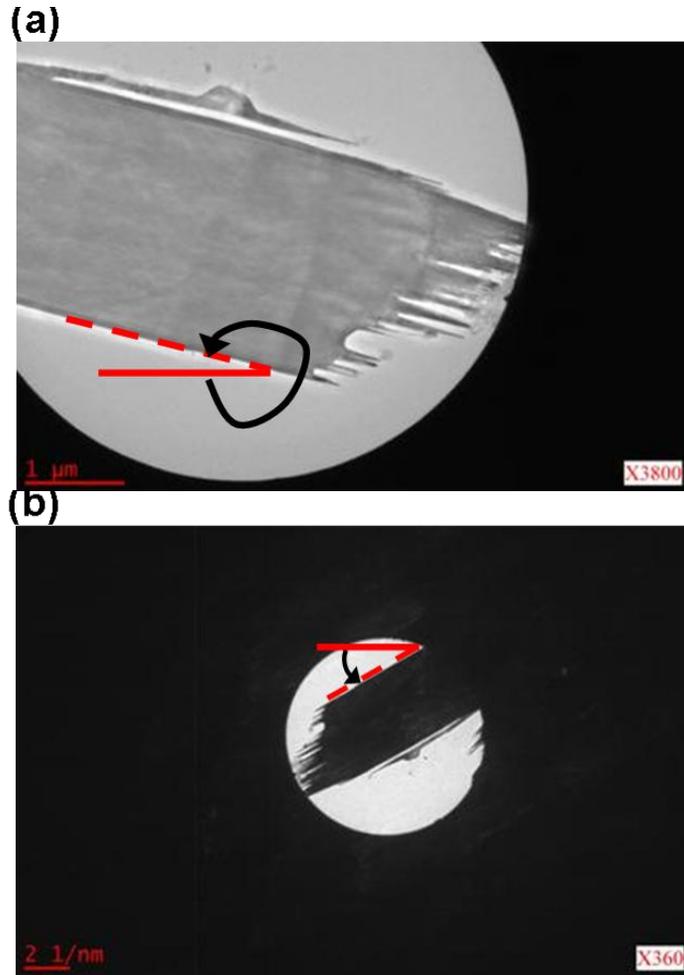


Figure 5: Image d'un bord d'un cristal de α -MoO₃ (a) image dans l'espace direct (b) image dans l'espace réciproque en mode diffraction défocalisée (tache centrale).

D'après la loi de Friedel valable lorsque le facteur de diffusion est réel, les intensités des réflexions hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ sont égales. En effet, comme l'intensité est proportionnelle au carré du facteur de structure, l'égalité suivante : $\|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})\|^2 = \|F(hkl)\|^2$ (valable lorsque le facteur de diffusion est réel) implique l'existence d'un centre de symétrie dans l'espace réciproque même si le cristal n'est pas centrosymétrique. Par conséquent, l'orientation cristallographique d'un bord de cristal, déterminée par superposition de l'espace direct à l'espace réciproque, est soit le plan hkl soit $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$. Donc, les angles de calibration, mesurés selon la méthode décrite précédemment, sont vrais modulo π . La figure 6 donne la courbe de calibration de rotation de l'image relativement au cliché de diffraction. Le tableau 1 donne les valeurs correspondantes.

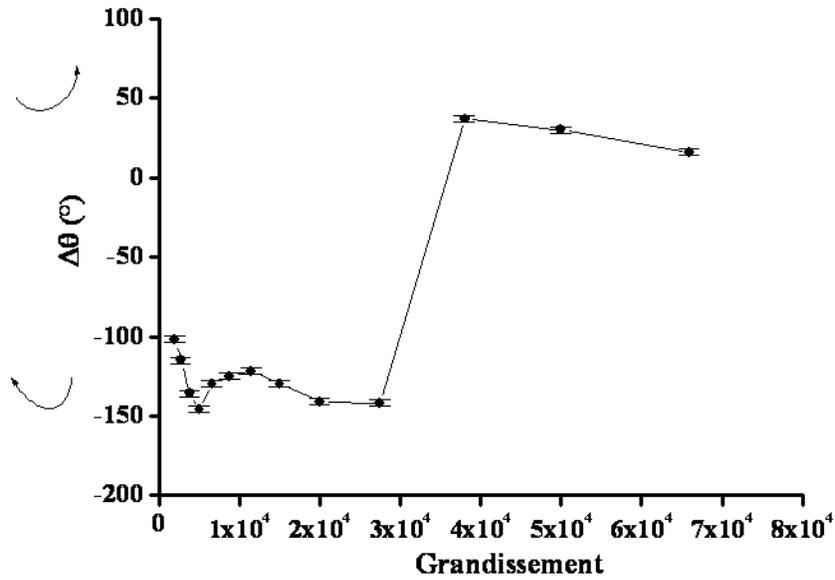


Figure 6: Courbe de calibration de rotation de l'image pour chaque grandissement.

Grandissement	Rotation à appliquer à l'image
2000	-102 ± 3
2750	-115 ± 3
3800	-136 ± 3
5000	-146 ± 3
6600	-130 ± 3
8800	-125 ± 3
11500	-122 ± 3
15000	-130 ± 3
20000	-141 ± 3
27500	-142 ± 3
38000	37 ± 3
50000	30 ± 3
66000	16 ± 3

Tableau 1: Rotation de l'image à appliquer pour chaque grandissement.

Mode opératoire pour l'indexation cristallographique des bords des particules de graphite partiellement gazéifié

Tout d'abord, à chaque bord étudié est assigné un angle mesuré selon la convention définie préalablement. Les angles des directions des vecteurs réciproques $\langle 100 \rangle^*$ et $\langle 110 \rangle^*$ du cliché de diffraction (DEAS) de chaque bord sont aussi mesurés. Pour un bord dont la direction est caractérisée par un angle θ , le vecteur réciproque théorique qui lui correspond a une direction d'angle $\theta + \pi/2$. Si cet angle est celui qui

caractérise une direction d'un vecteur réciproque de la famille $\langle 100 \rangle^*$, tel qu'il apparaît sur le cliché DEAS, alors le bord est zigzag. Si cet angle est celui qui caractérise une direction d'un vecteur réciproque de la famille $\langle 110 \rangle^*$, tel qu'il apparaît sur le cliché DEAS, alors le bord est bras de chaise.

L'indexation cristallographique des bords des particules est considérée comme possible lorsque la déviation angulaire entre directions du vecteur réciproque théorique et vecteur réciproque mesuré sur le cliché DEAS n'excède pas 5° . Cette incertitude tient compte de l'erreur de la correction due à la rotation de l'image et celle de la mesure des angles des directions des bords et des vecteurs réciproques.

De nombreux bords rectilignes n'ont pas pu être indexés comme appartenant aux plans $\{100\}$ ou $\{110\}$. D'autres familles de plan sont possibles conformément aux règles imposées par le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Cependant, elles ne nous intéressent pas dans la mesure où elles caractérisent des bords mixtes (mélange d'atomes zigzag et bras de chaise).

La limite de résolution du MET ($\sim 0,7$ nm) ne permet pas d'affirmer de manière absolue qu'un bord indexé zigzag ou bras de chaise contient respectivement, uniquement des atomes zigzag ou bras de chaise. La figure 7 représente un bord rugueux qui apparaîtra rectiligne car sa rugosité est inférieure à celle du MET. Par conséquent, la méthode d'indexation cristallographique des bords en MET par superposition de l'image au cliché de diffraction ne peut prouver l'existence de bords purement zigzag ou bras de chaise. Néanmoins, selon cette méthode, un bord indexé zigzag ou bras de chaise devrait contenir respectivement une majorité d'atomes zigzag ou bras de chaise.

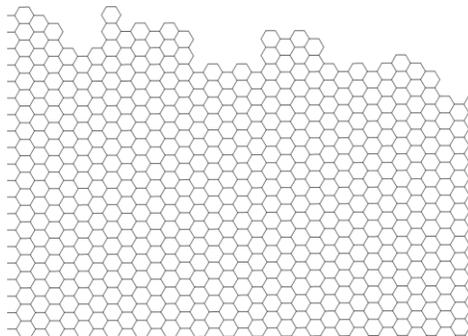
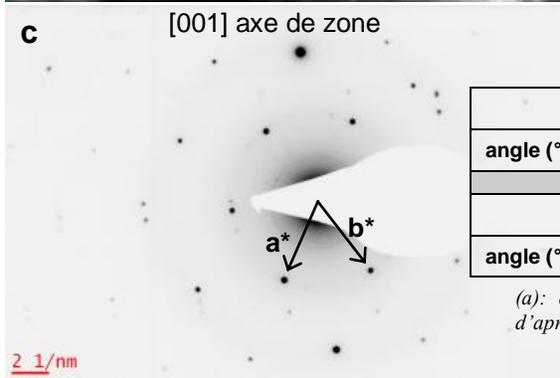
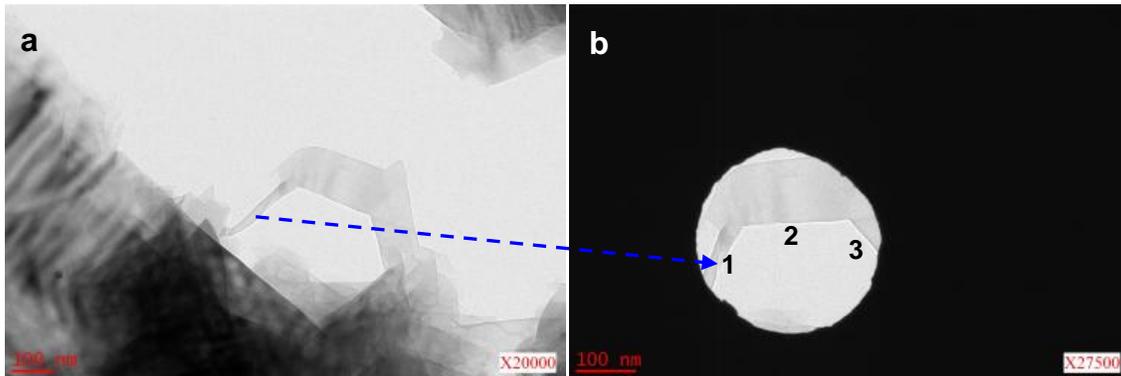


Figure 7: Exemple d'un bord rugueux. Les bords rugueux apparaissent rectilignes lorsque la rugosité n'excède pas celle de la résolution du microscope ($\sim 0,7$ nm).

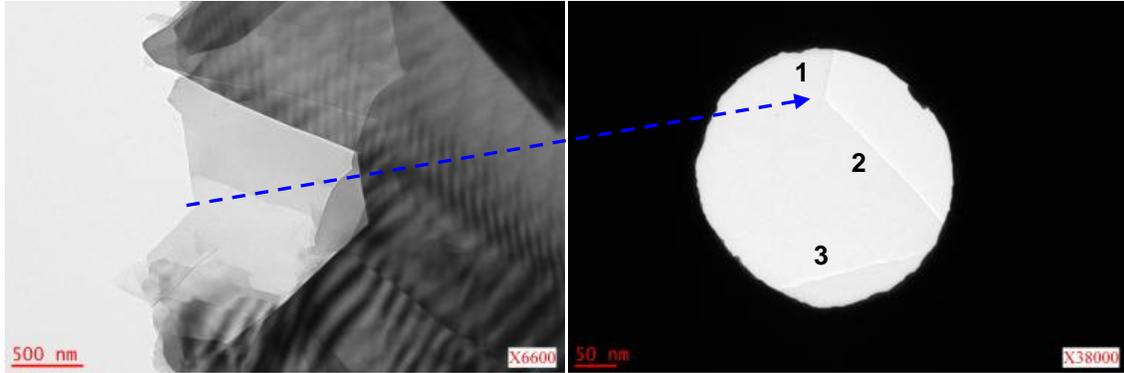
Analyse cristallographique des bords de l'échantillon SLX50 Air-600 20h (26% de perte en masse)



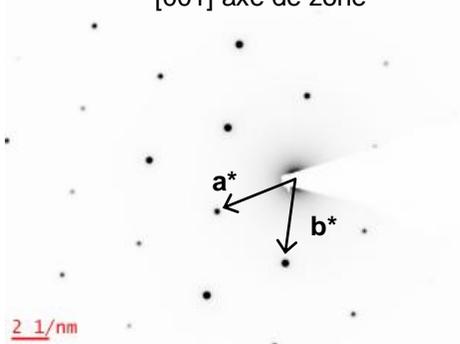
	[100]*	[010]*	$[\bar{1}10]^*$	$[\bar{1}00]^*$	[010]*	$[\bar{1}\bar{1}0]^*$
angle (°)	67	128	188 ^(a)	246	306	6
	$[\bar{1}10]^*$	$[\bar{1}20]^*$	$[\bar{2}10]^*$	$[\bar{1}\bar{1}0]^*$	$[\bar{1}20]^*$	$[\bar{2}\bar{1}0]^*$
angle (°)	97	157	216	276	336	36

(a): caché par le "beamstop". L'angle correspondant est proposé d'après la symétrie (i.e. en ajoutant 60°).

Bords	Angle mesuré (°)	Angle réel (correction en fonction du grandissement de l'image) (°)	$[hk0]^*$ angle théorique (°)	$[hk0]^*$ angle mesuré (°)	Orientation du bord
1	64	-78	12		
2	3	-139	-49 (311)	306 ± 5	zigzag
3	131	-11	79		



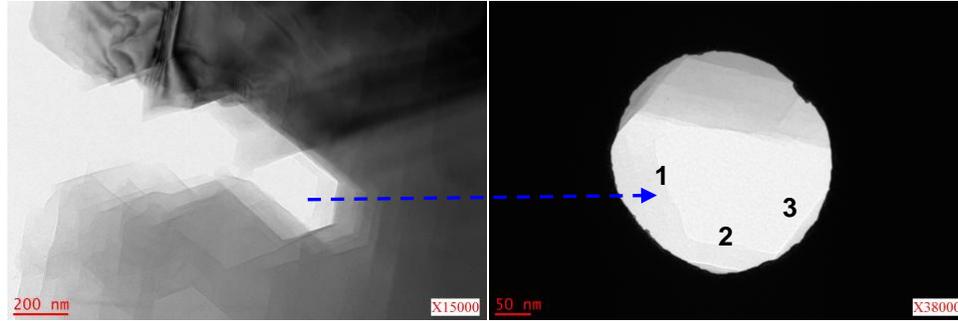
[001] axe de zone



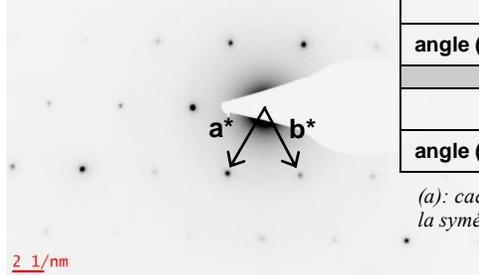
	$[100]^*$	$[010]^*$	$[\bar{1}10]^*$	$[\bar{1}00]^*$	$[0\bar{1}0]^*$	$[1\bar{1}0]^*$
angle (°)	22	83	143	203	262	322
	$[110]^*$	$[\bar{1}20]^*$	$[\bar{2}10]^*$	$[\bar{1}\bar{1}0]^*$	$[1\bar{2}0]^*$	$[2\bar{1}0]^*$
angle (°)	52	113	173 ^(a)	232	292	352

(a): caché par le "beamstop". L'angle correspondant est proposé d'après la symétrie (i.e. en ajoutant 60°).

Bords	Angle mesuré (°)	Angle réel (correction en fonction du grandissement de l'image) (°)	$[hk0]^*$ angle théorique (°)	$[hk0]^*$ angle mesuré (°)	Orientation du bord
1	78	115	205	203 ± 5	zigzag
2	134	171	261	262 ± 5	zigzag
3	14	51	141	143 ± 5	zigzag



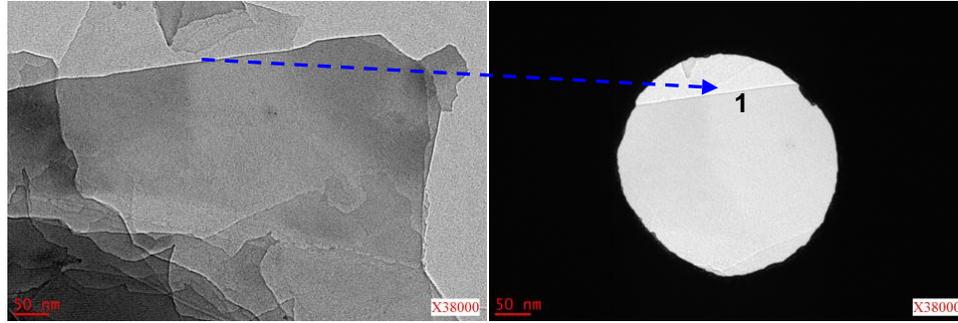
[001] axe de zone



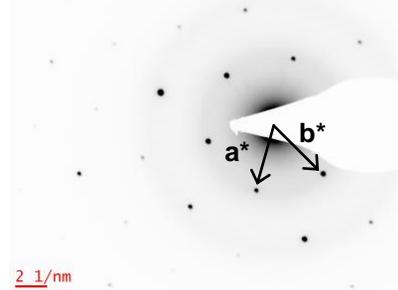
	$[100]^*$	$[010]^*$	$[\bar{1}10]^*$	$[\bar{1}00]^*$	$[0\bar{1}0]^*$	$[1\bar{1}0]^*$
angle (°)	60	117	$177^{(a)}$	239	298	0
	$[110]^*$	$[\bar{1}\bar{2}0]^*$	$[\bar{2}10]^*$	$[\bar{1}\bar{1}0]^*$	$[1\bar{2}0]^*$	$[2\bar{1}0]^*$
angle (°)	89	148	209	268	328	30

(a): caché par le "beamstop". L'angle correspondant est proposé d'après la symétrie (i.e. en ajoutant 60°).

Bords	Angle mesuré (°)	Angle réel (correction en fonction du grandissement de l'image) (°)	$[hk0]^*$ angle théorique (°)	$[hk0]^*$ angle mesuré (°)	Orientation du bord
1	111	148	238	239 ± 5	zigzag
2	170	207	297	298 ± 5	zigzag
3	52	89	179	177 ± 5	zigzag



[001] axe de zone

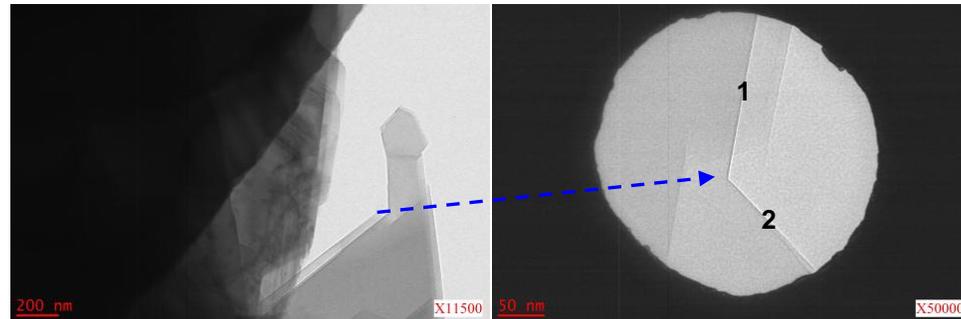


	$[100]^*$	$[010]^*$	$[\bar{1}10]^*$	$[\bar{1}00]^*$	$[0\bar{1}0]^*$	$[1\bar{1}0]^*$
angle (°)	74	134	$194^{(a)}$	254	315	14
	$[110]^*$	$[\bar{1}20]^*$	$[\bar{2}10]^*$	$[\bar{1}\bar{1}0]^*$	$[1\bar{2}0]^*$	$[2\bar{1}0]^*$
angle (°)	104	$164^{(a)}$	224	285	344	44

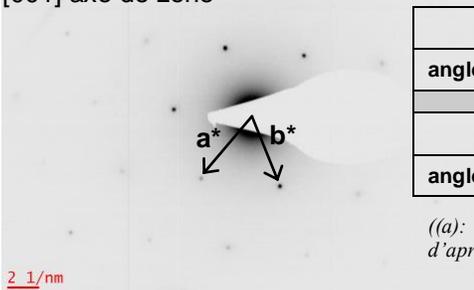
((a): caché par le "beamstop". L'angle correspondant est proposé d'après la symétrie (i.e. en ajoutant 60°).

Bords	Angle mesuré (°)	Angle réel (correction en fonction du grandissement de l'image) (°)	$[hk0]^*$ angle théorique (°)	$[hk0]^*$ angle mesuré (°)	Orientation du bord
1	7	44	134	134 ± 5	zigzag

Analyse cristallographique des bords de l'échantillon SLX50 H₂O-600 220h (34% de perte en masse)



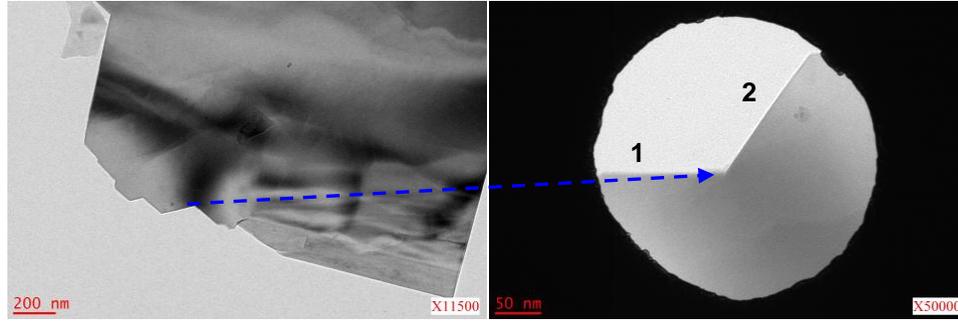
[001] axe de zone



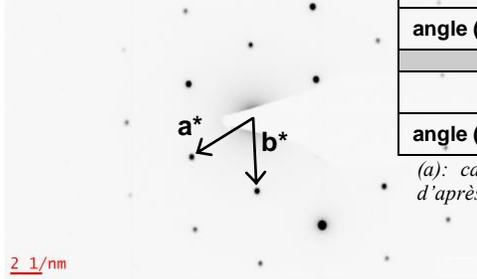
	[100]*	[010]*	$\bar{1}10$ *	$\bar{1}00$ *	$0\bar{1}0$ *	$1\bar{1}0$ *
angle (°)	50	112	172 ^(a)	229	291	354
	[110]*	$\bar{1}20$ *	$\bar{2}10$ *	$\bar{1}\bar{1}0$ *	$1\bar{2}0$ *	$2\bar{1}0$ *
angle (°)	80	144	202	259	324	23

((a): caché par le "beamstop". L'angle correspondant est proposé d'après la symétrie (i.e. en ajoutant 60°).

Bords	Angle mesuré (°)	Angle réel (correction en fonction du grandissement de l'image) (°)	[hk0]* angle théorique (°)	[hk0]* angle mesuré (°)	Orientation du bord
1	80	110	200	202 ± 5	bras de chaise
2	134	164	254	259 ± 5	bras de chaise



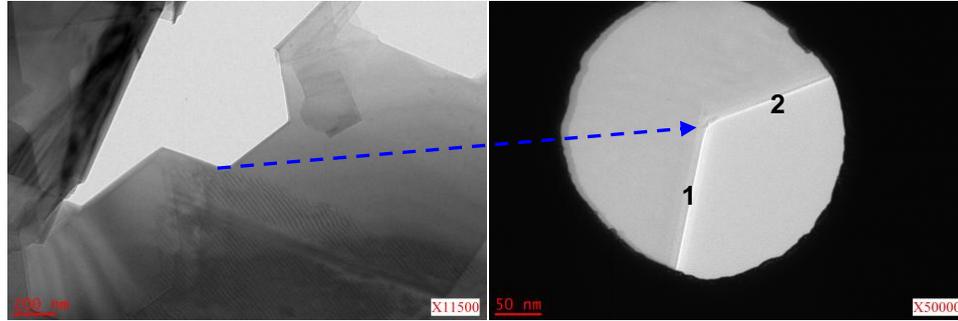
[001] axe de zone



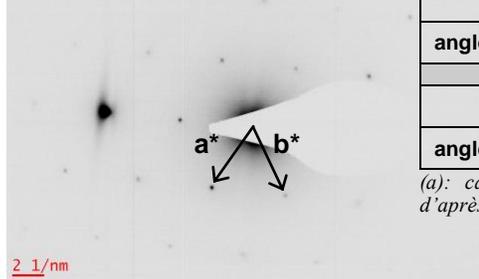
	$[100]^*$	$[010]^*$	$[\bar{1}10]^*$	$[\bar{1}00]^*$	$[0\bar{1}0]^*$	$[1\bar{1}0]^*$
angle (°)	32	93	$153^{(a)}$	212	272	332
	$[110]^*$	$[\bar{1}20]^*$	$[\bar{2}10]^*$	$[\bar{1}\bar{1}0]^*$	$[1\bar{2}0]^*$	$[2\bar{1}0]^*$
angle (°)	62	122	$182^{(a)}$	242	302	2

(a): caché par le "beamstop". L'angle correspondant est proposé d'après la symétrie (i.e. en ajoutant 60°).

Bords	Angle mesuré (°)	Angle réel (correction en fonction du grandissement de l'image) (°)	$[hk0]^*$ angle théorique (°)	$[hk0]^*$ angle mesuré (°)	Orientation du bord
1	0	30	120	122 ± 5	bras de chaise
2	54	84	174		



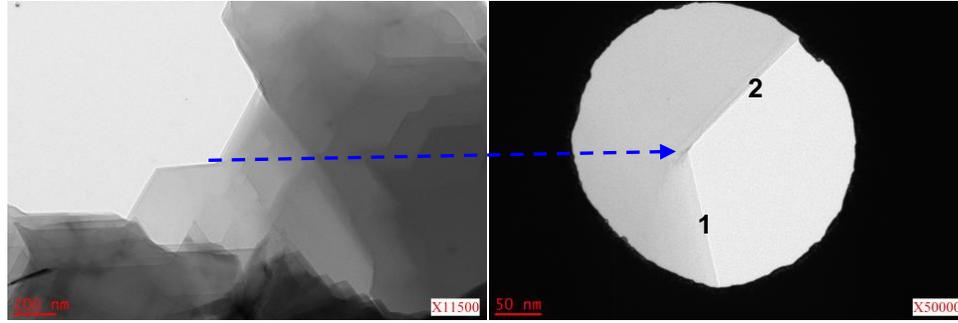
[001] axe de zone



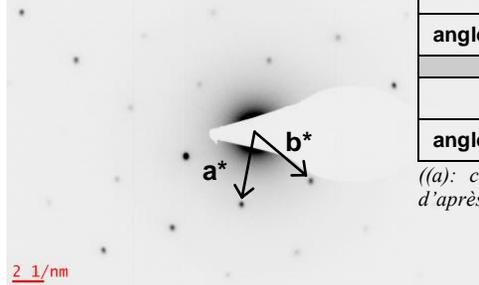
	[100]*	[010]*	$[\bar{1}10]^*$	$[\bar{1}00]^*$	$[0\bar{1}0]^*$	$[\bar{1}\bar{1}0]^*$
angle (°)	55	115	175 ^(a)	235	295	354
	$[110]^*$	$[\bar{1}20]^*$	$[\bar{2}10]^*$	$[\bar{1}\bar{1}0]^*$	$[\bar{1}\bar{2}0]^*$	$[\bar{2}\bar{1}0]^*$
angle (°)	85	144	204	265	324	24

(a): caché par le "beamstop". L'angle correspondant est proposé d'après la symétrie (i.e. en ajoutant 60°).

Bords	Angle mesuré (°)	Angle réel (correction en fonction du grandissement de l'image) (°)	$[hk0]^*$ angle théorique (°)	$[hk0]^*$ angle mesuré (°)	Orientations du bord
1	78	108	198		
2	20	50	140	144 ± 5	bras de chaise



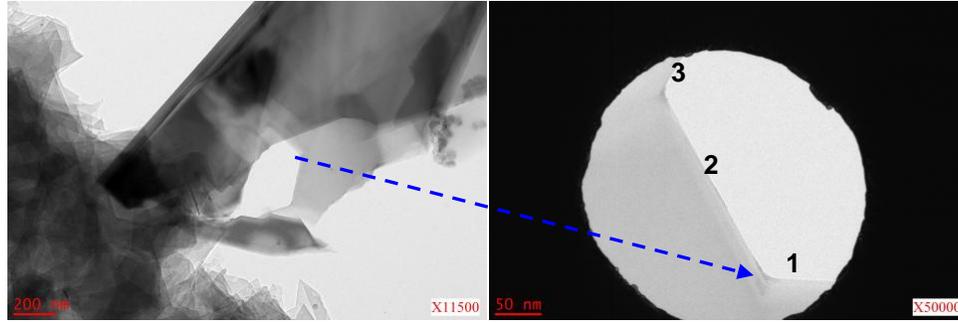
[001] axe de zone



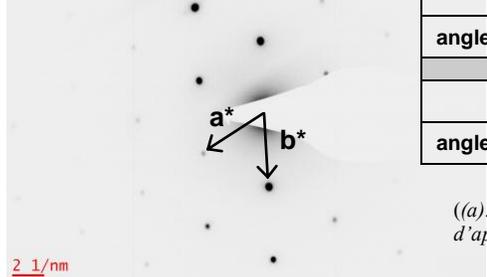
	[100]*	[010]*	[1̄10]*	[1̄00]*	[01̄0]*	[11̄0]*
angle (°)	79	139	199 ^(a)	259	319	19
	[110]*	[1̄20]*	[2̄10]*	[11̄0]*	[12̄0]*	[21̄0]*
angle (°)	109	169 ^(a)	229	289	349	49

((a): caché par le "beamstop". L'angle correspondant est proposé d'après la symétrie (i.e. en ajoutant 60°).

Bords	Angle mesuré (°)	Angle réel (correction en fonction du grandissement de l'image) (°)	[hk0]* angle théorique (°)	[hk0]* angle mesuré (°)	Orientation du bord
1	102	132	222		
2	45	75	165	169 ± 5	bras de chaise



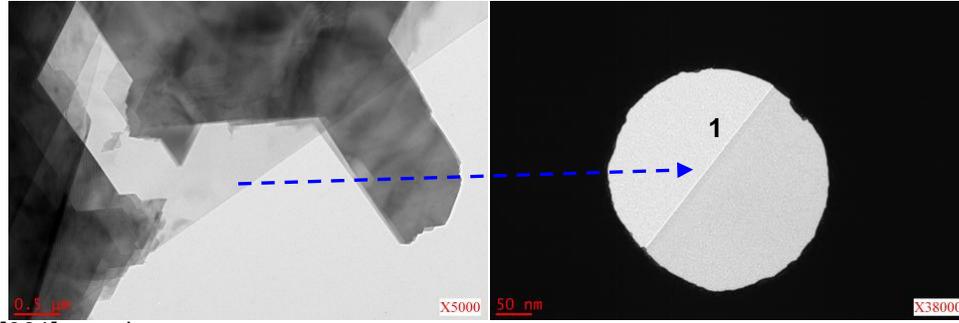
[001] axe de zone



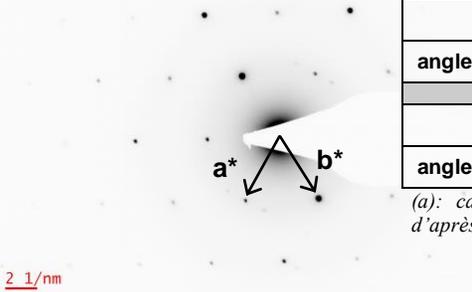
	$[100]^*$	$[010]^*$	$[\bar{1}10]^*$	$[\bar{1}00]^*$	$[0\bar{1}0]^*$	$[1\bar{1}0]^*$
angle (°)	32	93	153 ^(a)	213	273	333
	$[110]^*$	$[\bar{1}20]^*$	$[\bar{2}10]^*$	$[\bar{1}\bar{1}0]^*$	$[1\bar{2}0]^*$	$[2\bar{1}0]^*$
angle (°)	63	124	184 ^(a)	243	303	3

((a): caché par le "beamstop". L'angle correspondant est proposé d'après la symétrie (i.e. en ajoutant 60°).

Bords	Angle mesuré (°)	Angle réel (correction en fonction du grandissement de l'image) (°)	$[hk0]^*$ angle théorique (°)	$[hk0]^*$ angle mesuré (°)	Orientation du bord
1	359	29	119	124 ± 5	bras de chaise
2	120	150	240	243 ± 5	bras de chaise
3	60	90	180	184 ± 5	bras de chaise



[001] axe de zone



	[100]*	[010]*	[110]*	[100]*	[010]*	[110]*
angle (°)	62	123	183 ^(a)	240	301	2
	[110]*	[120]*	[210]*	[110]*	[120]*	[210]*
angle (°)	92	152	211	271	332	31

(a): caché par le "beamstop". L'angle correspondant est proposé d'après la symétrie (i.e. en ajoutant 60°).

2 1/nm

Bords	Angle mesuré (°)	Angle réel (correction en fonction du grandissement de l'image) (°)	[hk0]* angle théorique (°)	[hk0]* angle mesuré (°)	Orientation du bord
1	52	89	179	183 ± 5	zigzag

Références

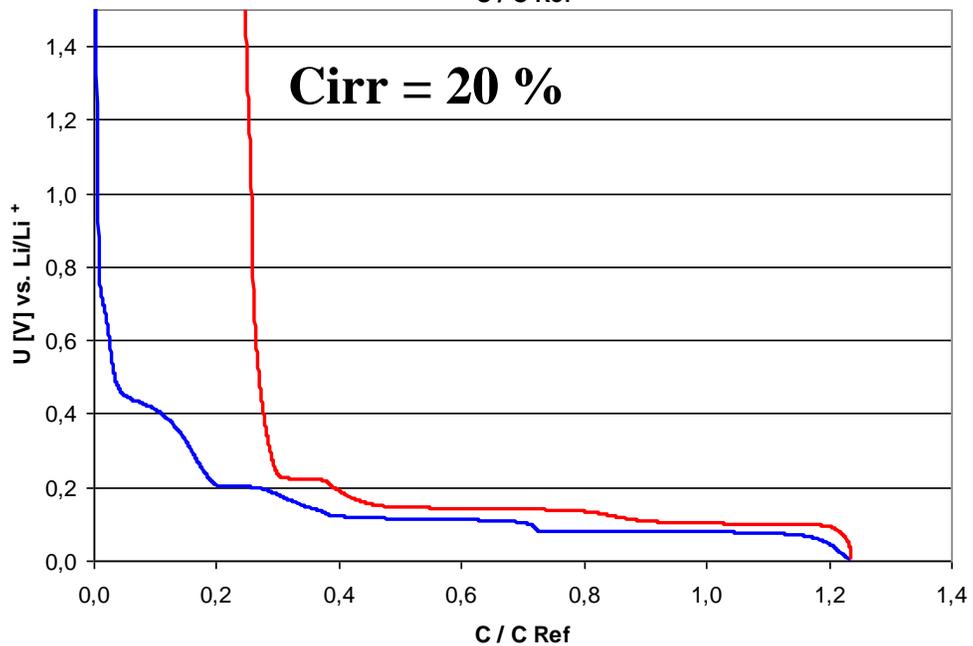
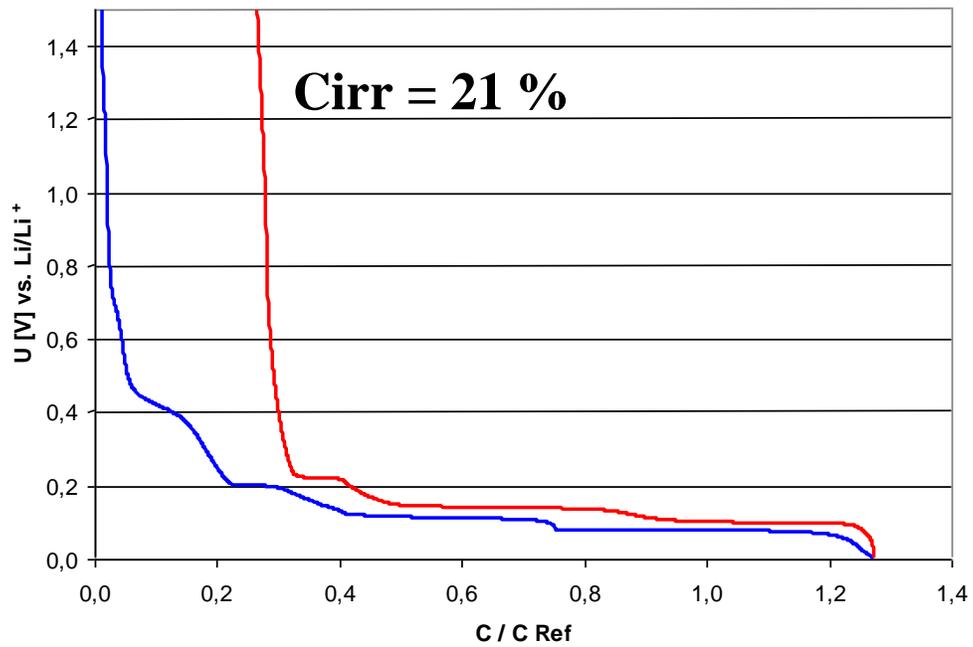
Williams, D. B. and C. B. Carter (1996). Transmission Electron Microscopy, Springer.

Annexe 11

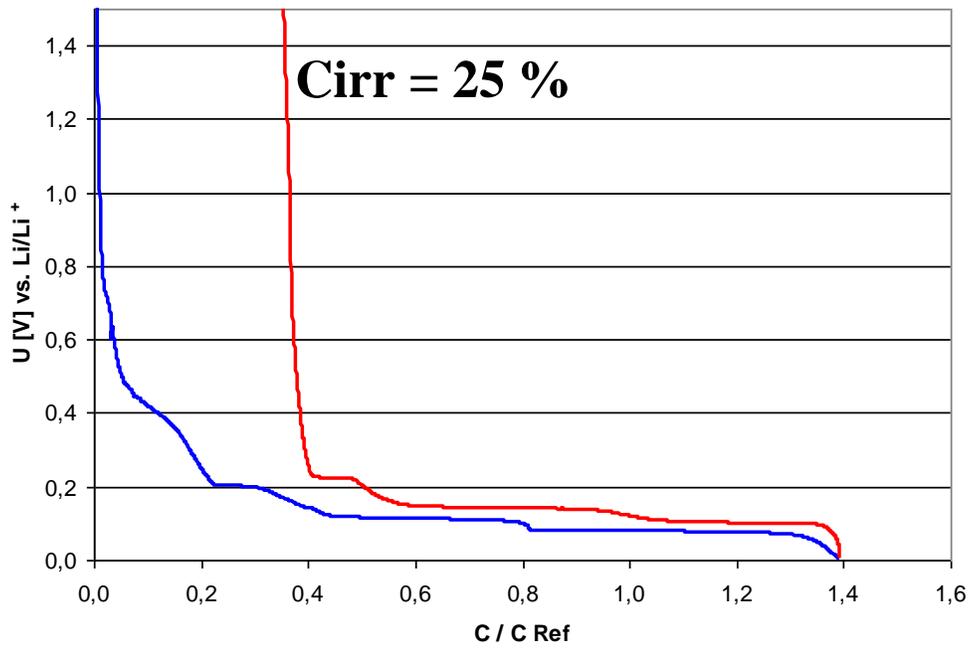
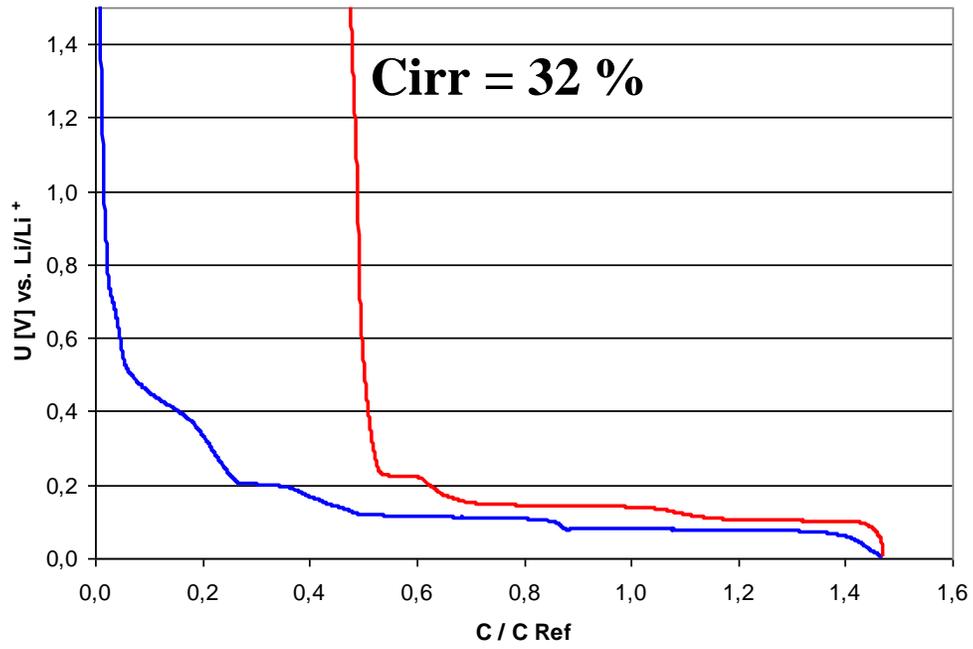
Premier cycle galvanostatique du graphite SLX50 partiellement gazéifié à l'oxygène ou à la vapeur d'eau

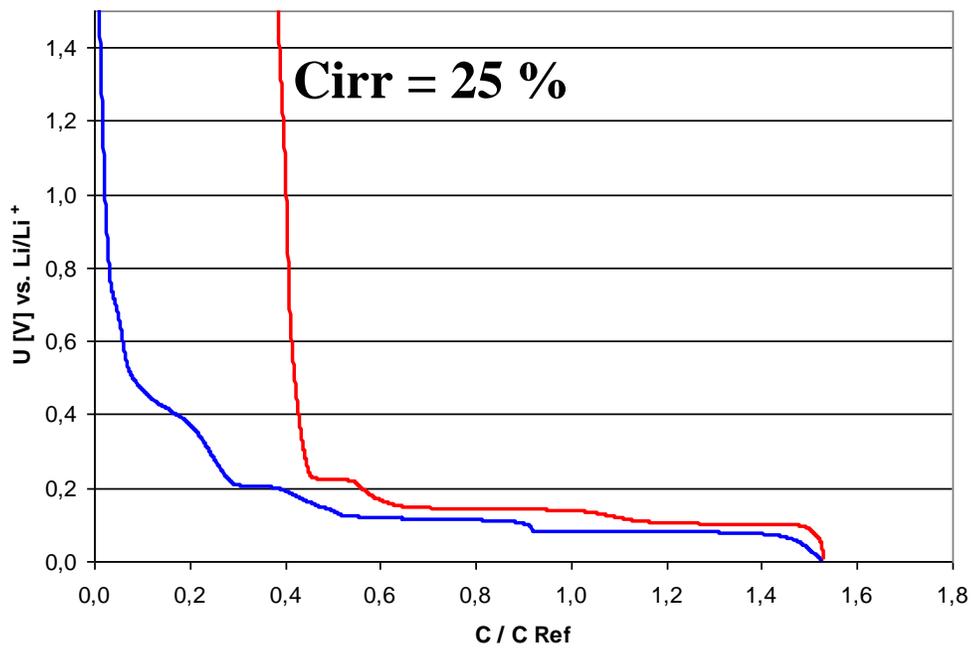
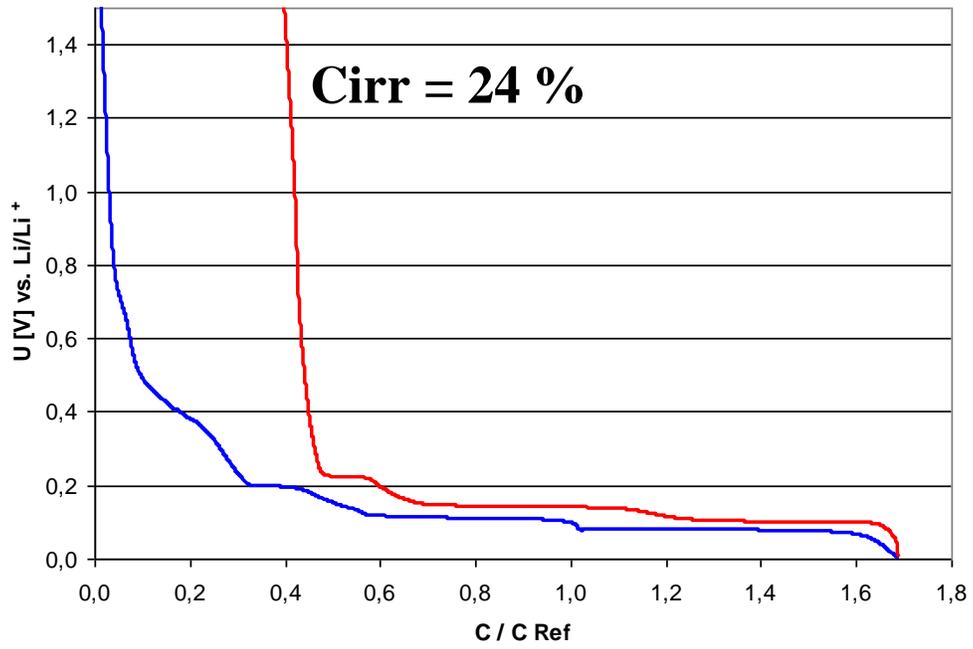
Les courbes bleues correspondent à la charge et les rouges à la décharge.

SLX50 Air-600 6h, 7% de perte en masse

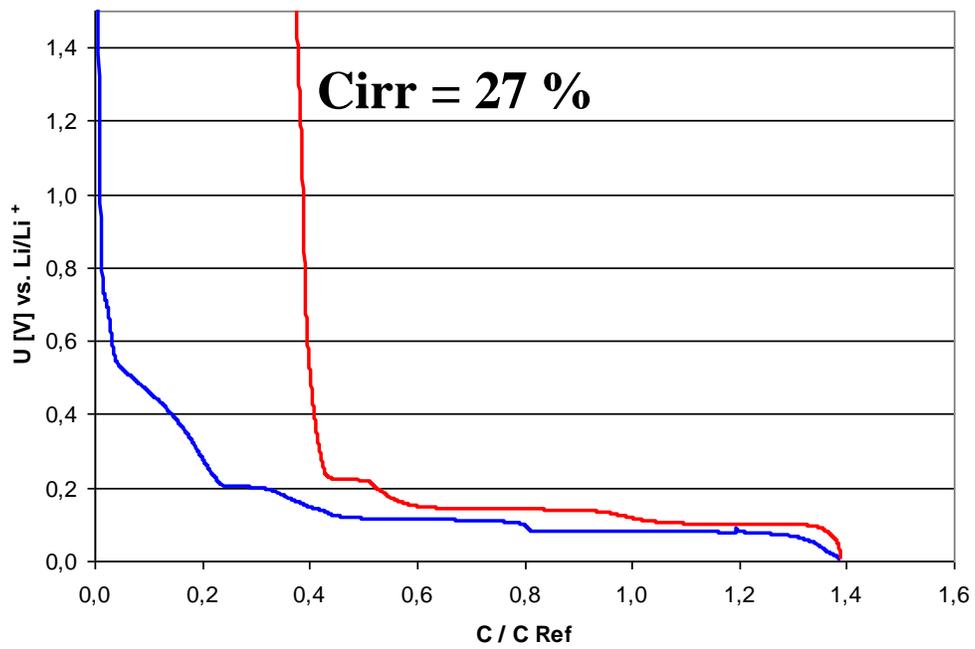
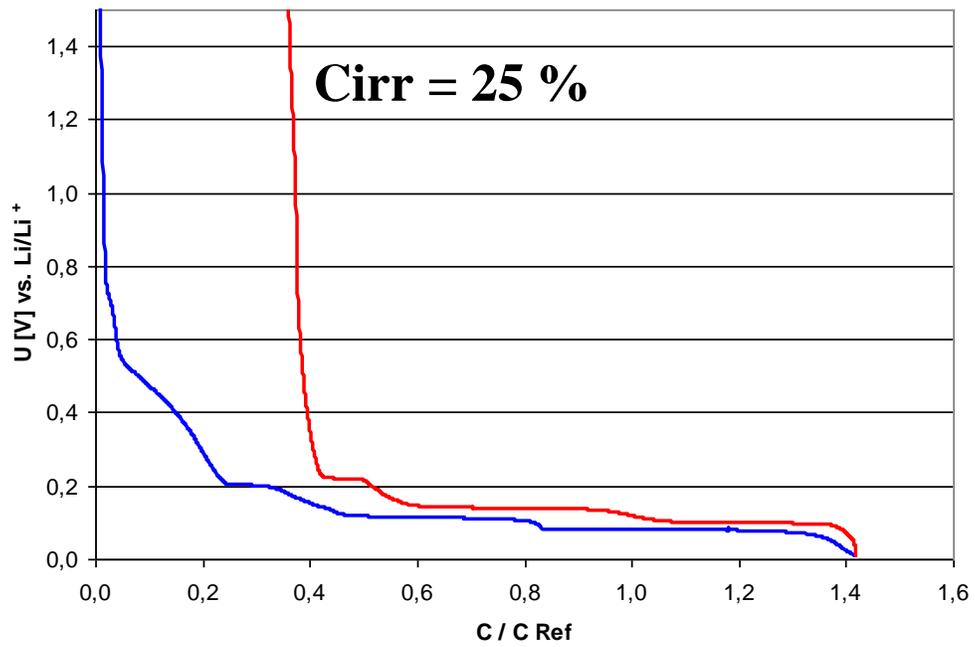


SLX50 Air-600 10h, 13% de perte en masse

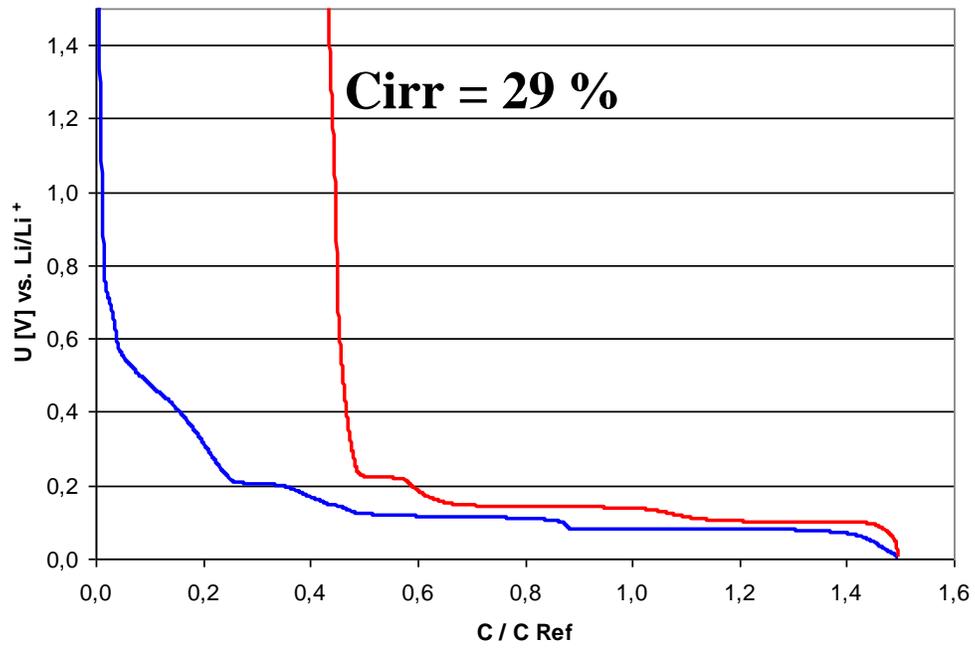
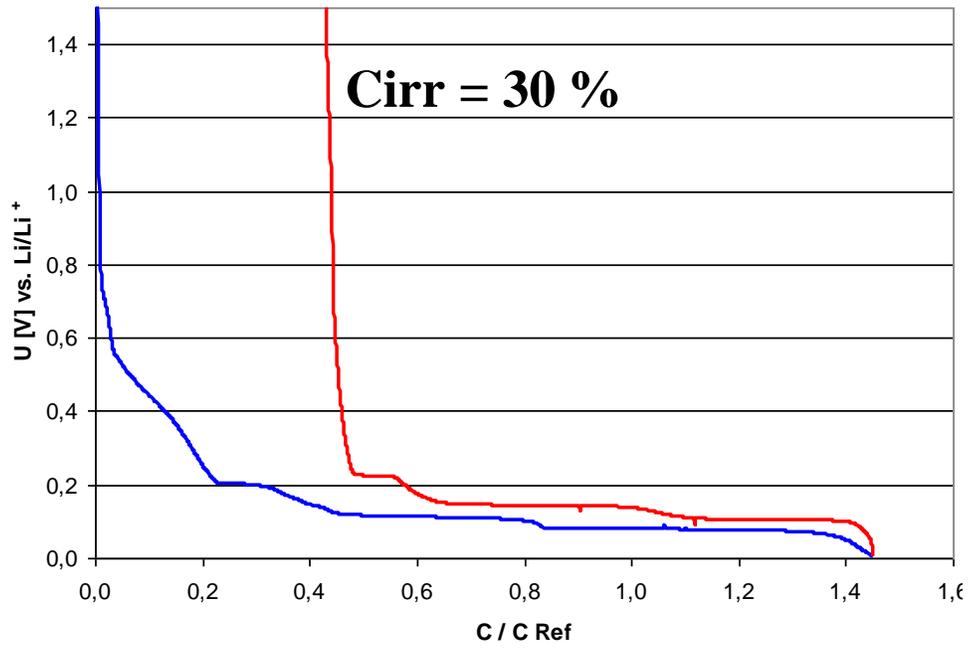




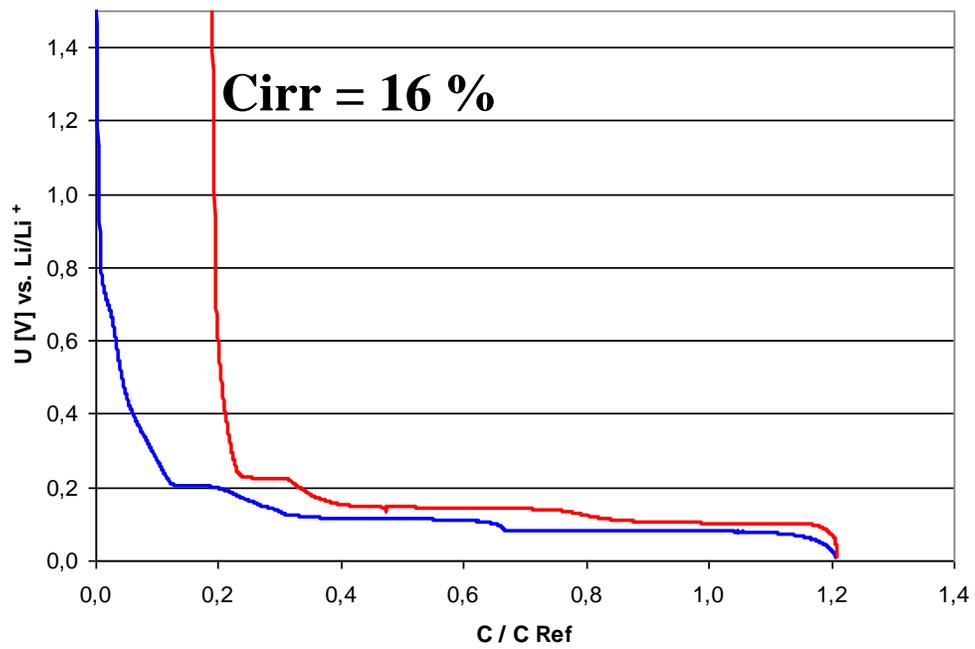
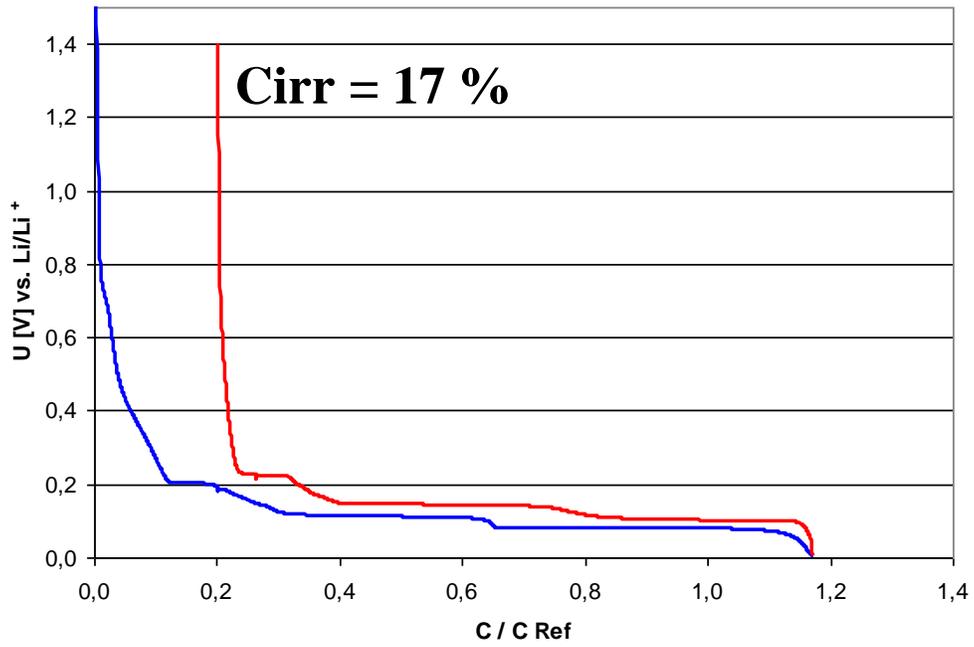
SLX50 Air-600 20h, 26% de perte en masse

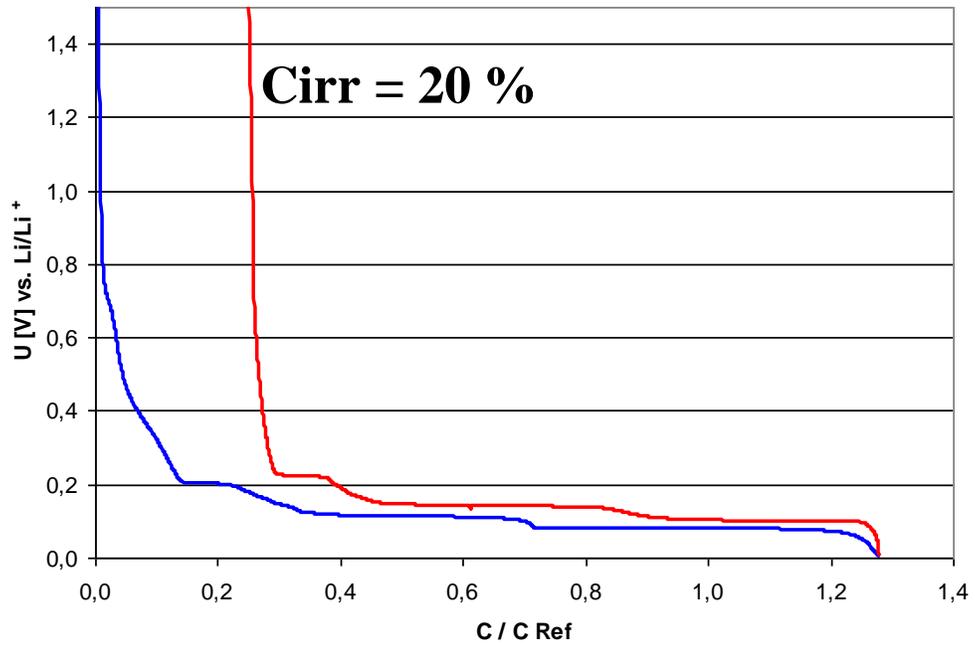


SLX50 Air-600 30h, 46% de perte en masse

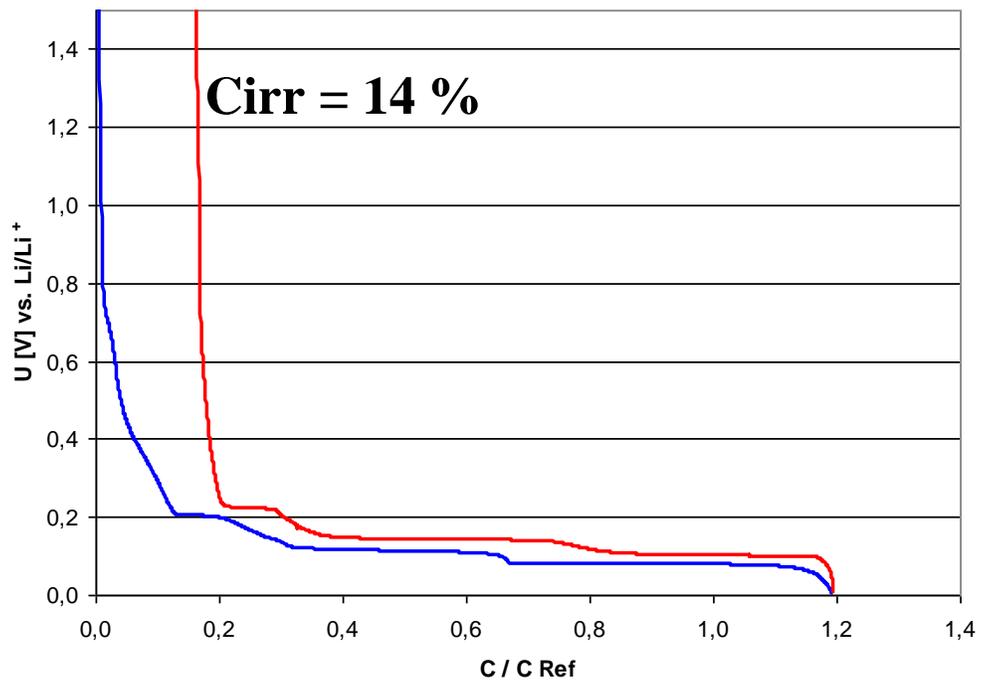


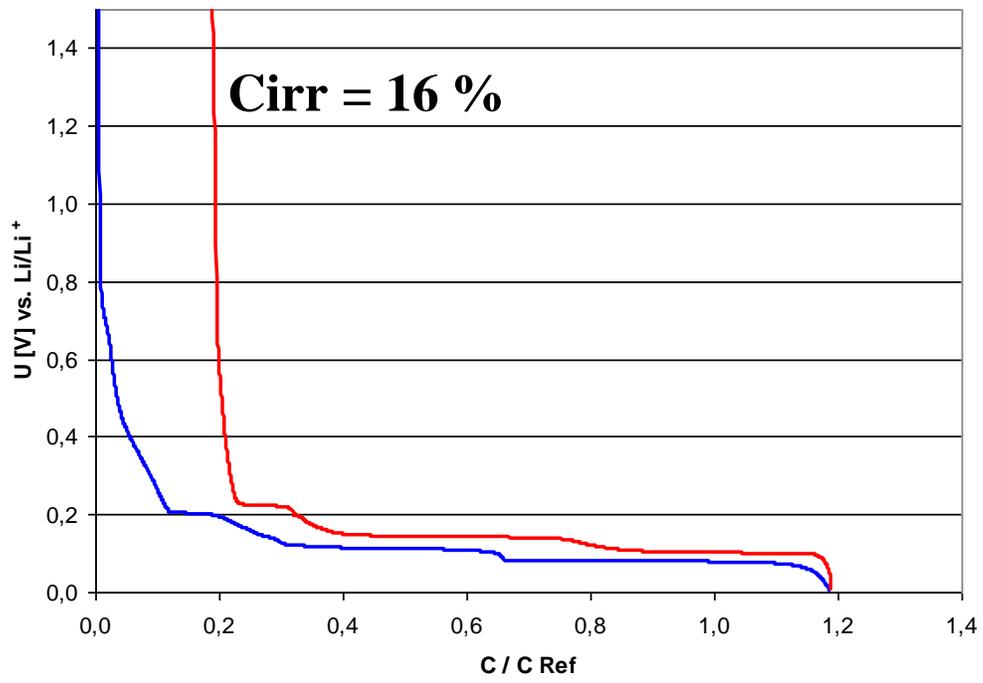
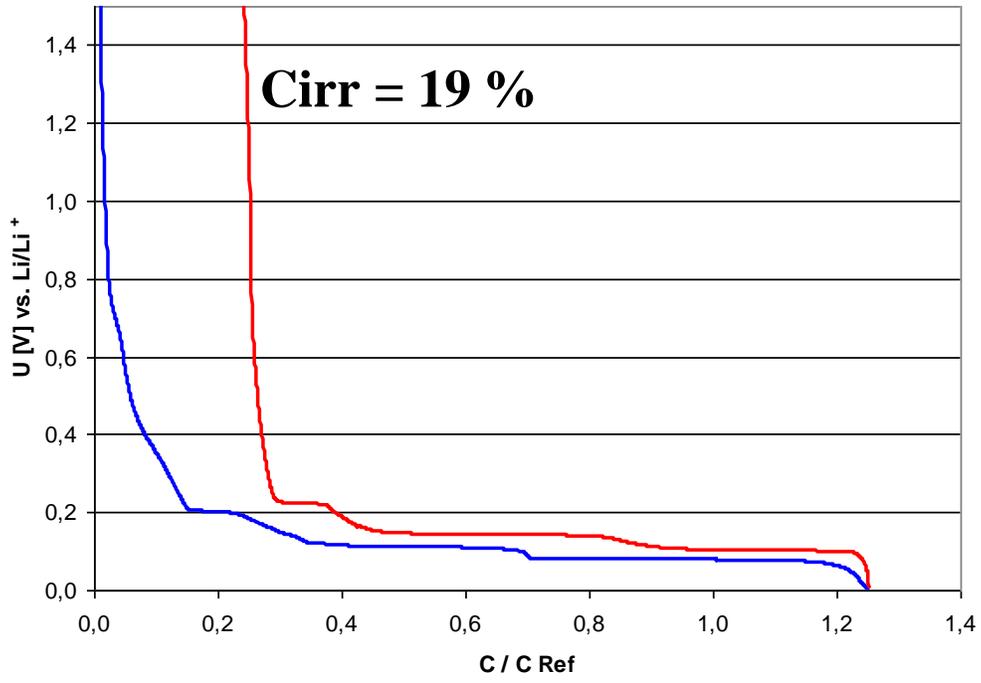
SLX50 H₂O-950 100h, 19% de perte en masse



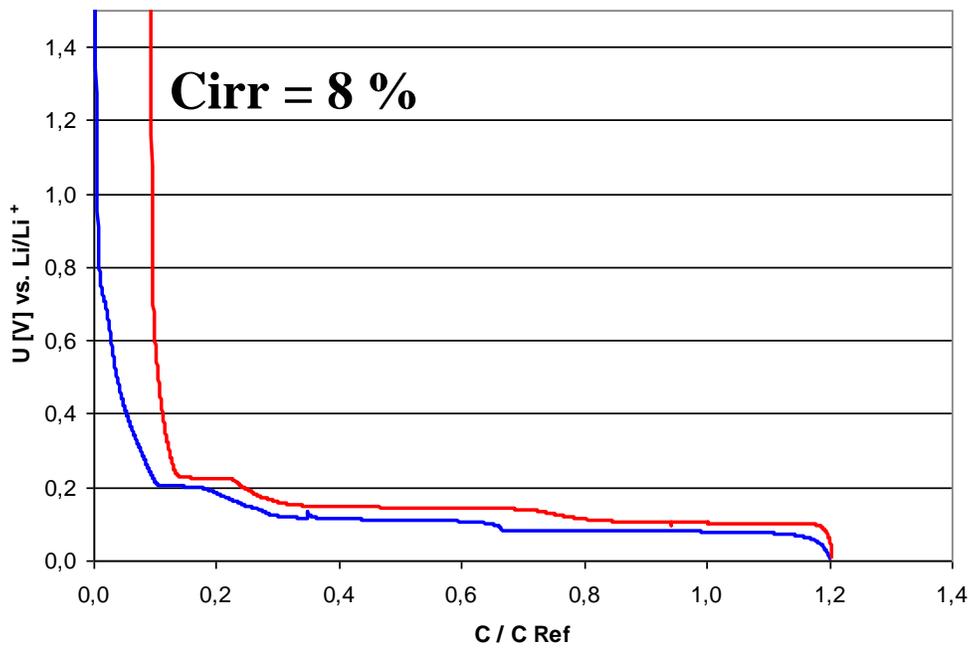
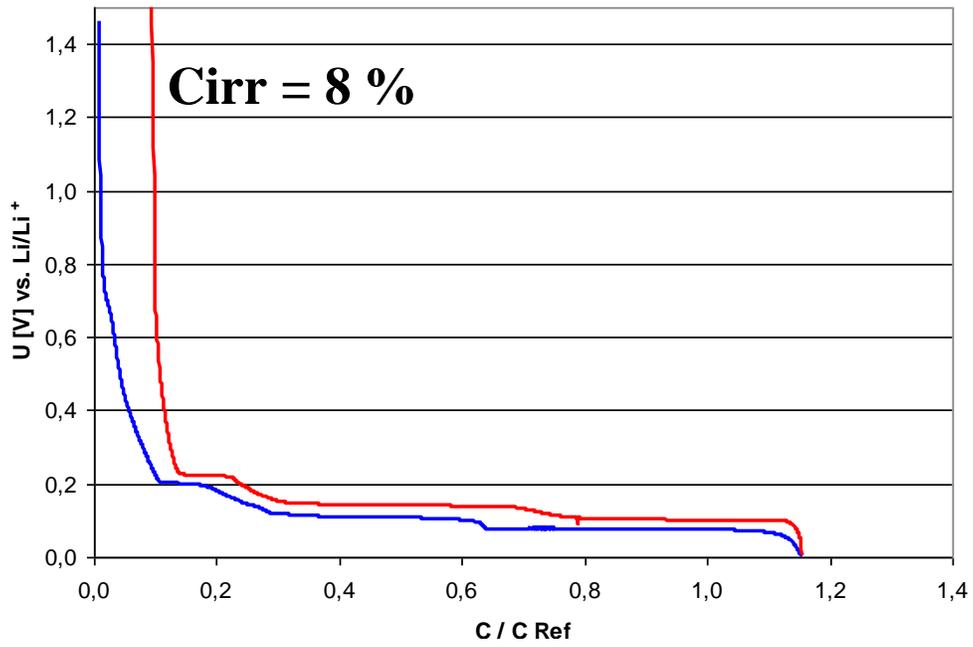


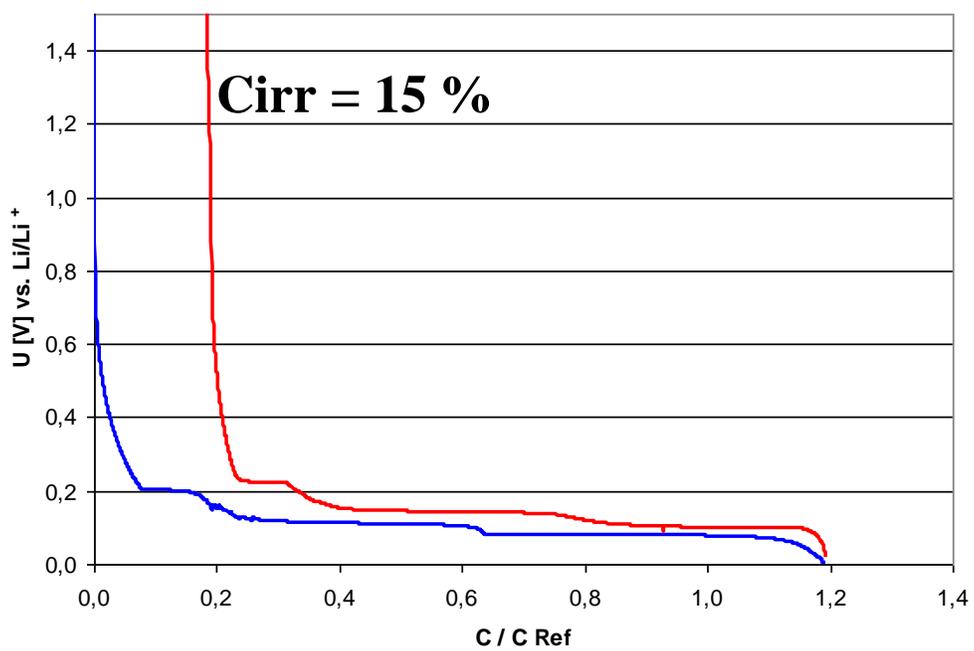
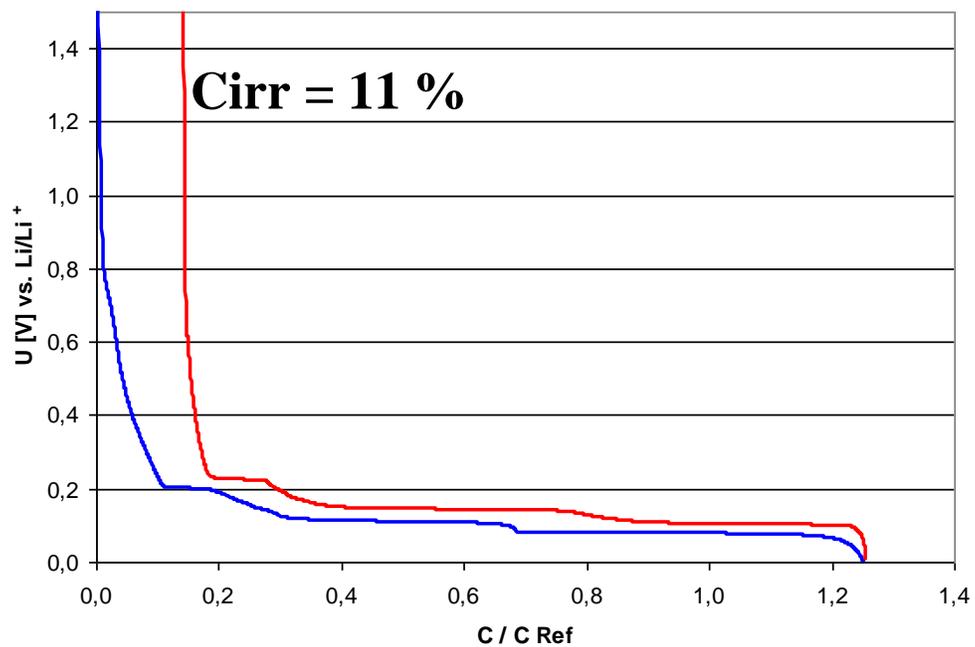
SLX50 H₂O-950 120h, 21% de perte en masse





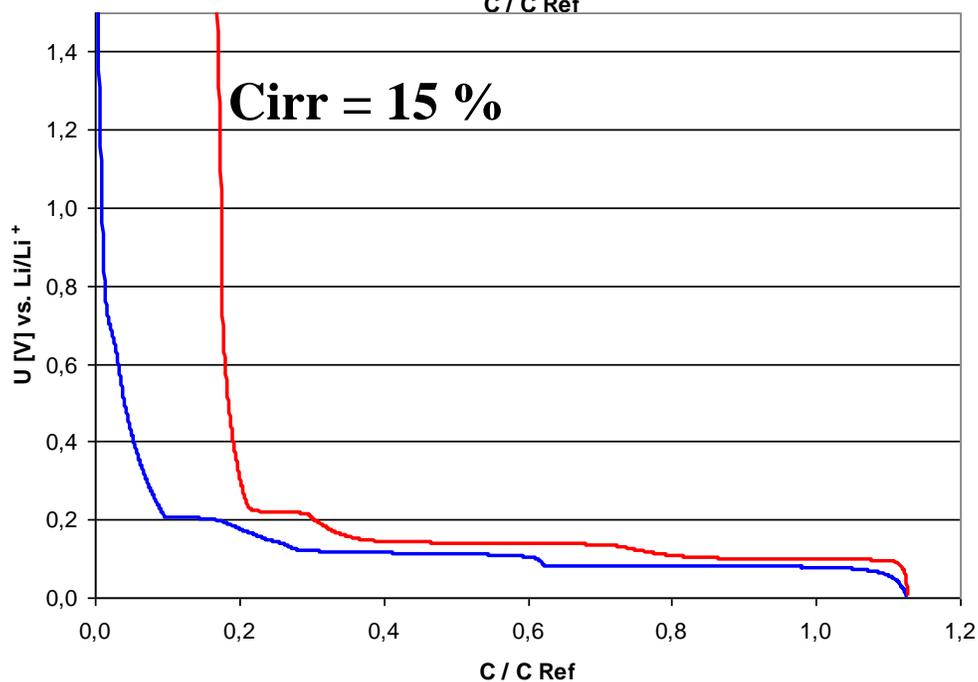
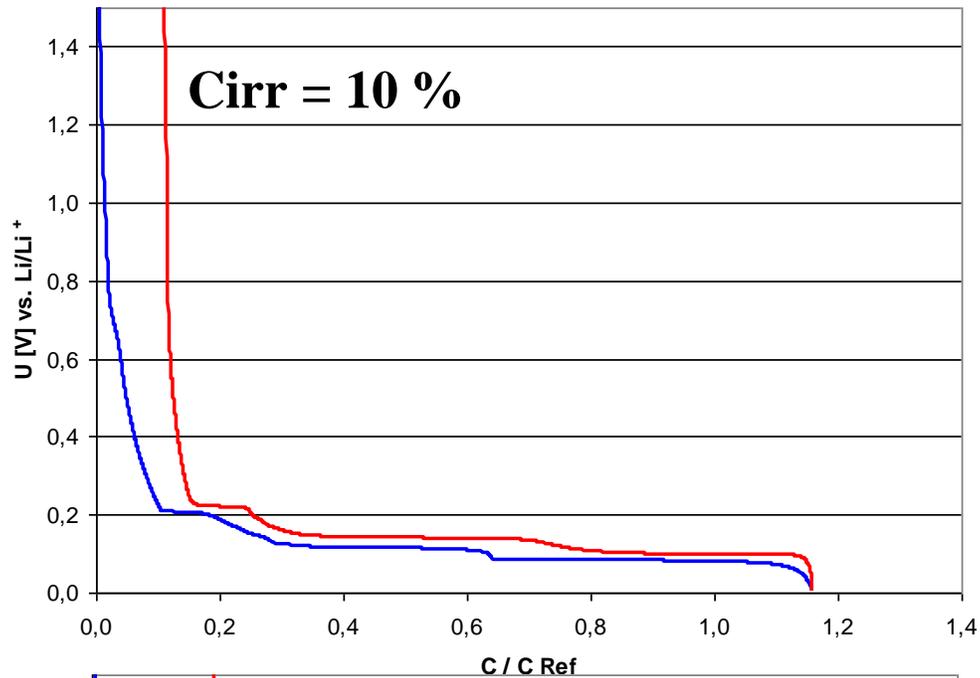
SLX50 H₂O-950 220h, 34% de perte en masse

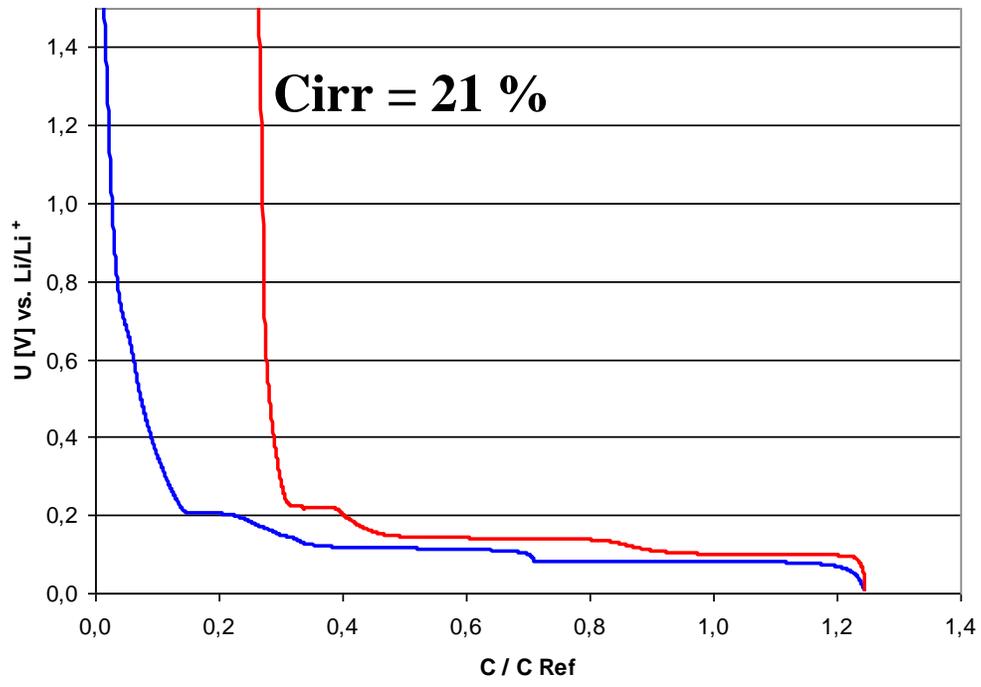




SLX50 H₂O-950 250h, 38% de perte en masse

La masse des électrodes est ici voisine de 5 mg. C'est pourquoi, une plus grande dispersion des valeurs et une légère augmentation de la capacité irréversible est observée. En effet, la masse et l'épaisseur des films d'électrode influencent la capacité irréversible sans affecter le degré d'exfoliation (Ng, Vix-Guterl et al. 2009).





Références

Ng, S. H., C. Vix-Guterl, et al. (2009). "Correlations between surface properties of graphite and the first cycle specific charge loss in lithium-ion batteries." *Carbon* 47(3): 705-712.

Résumé

Dans le secteur des accumulateurs destinés aux dispositifs électriques de petites dimensions, les batteries à ions lithium sont très répandues. Elles font usage du graphite comme électrode négative en raison de sa charge spécifique élevée, sa non-toxicité et son faible coût. Pour optimiser l'électrode négative, il faudrait réduire la perte spécifique de charge, appelée capacité irréversible, qui apparaît lors du premier cycle de charge. Cette perte est principalement due à la formation d'une couche passive : la SEI (« Solid Electrolyte Interphase ») par décomposition de l'électrolyte. Ce phénomène est inévitable car tout électrolyte est instable en présence de lithium. Les propriétés du graphite qui influencent la capacité irréversible du premier cycle sont partiellement connues. En particulier, une meilleure compréhension de l'exfoliation du graphite, entraînant la dégradation dramatique des performances électrochimiques, est souhaitée. Ce phénomène dû à la co-intercalation de solvant est responsable de la décomposition massive d'électrolyte et par conséquent est la cause d'une hausse significative de la capacité irréversible. L'influence de la chimie et réactivité de surface du graphite sur le premier cycle d'intercalation du lithium a été étudiée. Il apparaît que les complexes de surface oxygénés ne jouent pas de rôle particulier tandis que les complexes hydrogénés favorisent la co-intercalation de solvant. Ce fait expérimental n'est pas compris. Concernant la réactivité, on constate que les graphites ayant une faible teneur en sites actifs : ASA (« Active Surface Area »), mesurée par chimisorption d'oxygène, sont plus enclins à exfolier. Comme les atomes de bord à deux voisins sont les plus réactifs en raison de la présence d'un électron célibataire, ce sont les plans de bord qui chimisorbent préférentiellement l'oxygène. Par conséquent, la plus grande sensibilité à la co-intercalation de solvant des graphites de faible ASA peut s'expliquer par la formation d'une couche SEI inappropriée sur des plans de bord peu réactifs qui laisserait passer le solvant. Pour empêcher toute co-intercalation de solvant, il suffit d'obturer les plans de bord par du pyrocarbone. Le comportement électrochimique de graphite revêtu de pyrocarbone est remarquable : certains essais galvanostatiques s'illustrent par des capacités irréversibles inférieures à 7 %.