

Les réactions d'intercalation dans le graphite

Une chimie bidimensionnelle

Claire Hérold et Philippe Lagrange

Résumé

La structure lamellaire du graphite, associée à son double caractère oxydant et réducteur, le conduit à accueillir dans ses gaps de Van der Waals de nombreuses espèces chimiques, très diverses, mais nécessairement oxydantes ou réductrices. Les composés d'intercalation du graphite renferment ainsi des plans de graphène qui sont systématiquement réduits ou oxydés. Une vue d'ensemble de la chimie d'intercalation dans le graphite des espèces donneurs d'électrons est présentée dans cet article : métaux alcalins, alcalino-terreux, lanthanoïdes, alliages métalliques, composés ioniques tels que les halogénures, chalcogénures et hydroxydes alcalins. La cristalchimie de ces composés met bien en lumière le « souvenir » qu'ont les feuillets intercalés de la structure 3D des espèces dont ils sont issus. Enfin, quelques-unes de leurs principales propriétés électroniques de transport sont décrites.

Mots-clés

Graphite, intercalation, métaux électropositifs, cristalchimie, propriétés électroniques.

Abstract

Intercalation reactions into graphite: a two-dimensional chemistry

The lamellar structure of graphite and its oxidizing and reducing double nature lead this material to accommodate in its Van der Waals's gaps numerous and largely various chemical species, necessarily oxidizing or reducing. Thus the graphite intercalation compounds contain graphene planes, systematically reduced or oxidized. An overview on the graphite intercalation chemistry with electron donor species is presented in this paper: alkali, alkaline-earth metals, lanthanids, metallic alloys, ionic compounds like alkaline halides, chalcogenides and hydroxides. The crystal chemistry of these compounds brings the « memory » out, that possess the intercalated sheets of the 3D structure of the initial species. Lastly, several of their electronic properties are given.

Keywords

Graphite, intercalation, electropositive metals, crystal chemistry, electronic properties.

Le graphite présente une structure lamellaire très fortement anisotrope, puisque tous les atomes de carbone y sont hybridés en sp^2 et que, de ce fait, ils forment des structures planes de symétrie hexagonale extrêmement stables (liaisons fortes de nature covalente). Par contre, les différents plans s'empilent les uns sur les autres au moyen de forces de Van der Waals considérablement plus faibles (*figure 1*). Cette anisotropie structurale s'accompagne évidemment d'une anisotropie importante des propriétés physiques ; c'est le cas par exemple de ses propriétés électroniques de transport ou de ses propriétés mécaniques. Mais elle génère également une anisotropie remarquable de ses propriétés chimiques. Nombre de réactifs sont en effet capables d'écarter les plans de graphène, dont la structure interne ne subit quasiment pas de modification, de manière à venir s'intercaler dans les intervalles ainsi dilatés [1]. Toutefois, compte tenu de la neutralité électrique originelle des plans de graphène, ceux-ci doivent se charger électriquement afin que l'édifice « composé d'intercalation » puisse être stable. Cette stabilité est obtenue grâce aux interactions électrostatiques échangées entre ces plans

graphitiques chargés et les feuillets d'insérat adjacents eux-mêmes chargés. En d'autres termes, il se produit un échange électronique entre la structure d'accueil et l'insérat, ou si l'on préfère, la réaction d'intercalation apparaît systématiquement comme une réaction d'oxydoréduction. D'autre part, le caractère amphotère du graphite lui permet

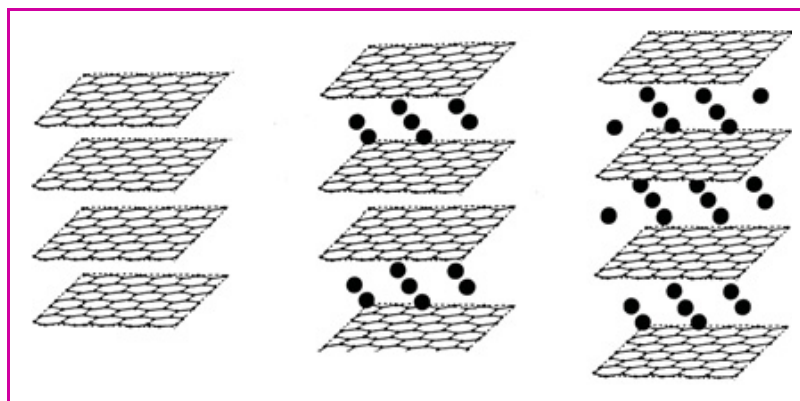


Figure 1 - Schéma représentant le graphite et deux composés d'intercalation de stades respectifs 2 et 1.

de jouer aussi bien le rôle d'oxydant que celui de réducteur, de sorte qu'il aura la possibilité de réagir tant avec les donateurs qu'avec les accepteurs d'électrons. Avec les premiers, il subira une réduction, tandis qu'avec les seconds, il sera oxydé.

Par ailleurs, lors d'une telle réaction, le phénomène d'intercalation peut se manifester dans certains des intervalles graphitiques (dénommés également gaps de Van der Waals), tout en laissant d'autres intervalles complètement libres. Lorsque le cas se présente, la répartition, le long de l'axe c , des intervalles occupés et des intervalles libres est parfaitement ordonnée et périodique, de sorte qu'un composé pourra se caractériser par son stade, qui sera un nombre entier parfaitement bien défini. Il représente en effet le nombre de plans de graphène compris entre deux feuillets intercalés successifs (figure 1). C'est ainsi qu'un composé de stade 1 renferme des feuillets insérés dans tous ses gaps de Van der Waals. On connaît des composés d'intercalation dont le stade peut atteindre la valeur de 10.

Composés d'intercalation binaires obtenus avec les métaux les plus électropositifs

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à la structure d'accueil carbonée en tant qu'elle apparaît chimiquement comme oxydante. La réaction se manifeste donc avec des espèces réactives très nettement réductrices, dont un exemple type sera bien évidemment les métaux alcalins [2]. Ceux-ci s'insèrent en effet très aisément dans la structure graphitique en conduisant à des composés d'intercalation de stades variés. Les composés les plus riches (stade 1) sont préparés avec le lithium, le potassium, le rubidium et le césium (figure 2). Particulièrement plus petit que les trois autres, l'atome de lithium écarte très faiblement les plans graphitiques (l'espace interplanaire croît de 335 à 370 pm seulement) et il est capable simultanément de générer des feuillets intercalés dont la densité en atomes est importante, puisque le composé répond à la formule chimique LiC_6 . Le feuillet intercalé est positionné de manière épitaxiale par rapport aux plans graphitiques. Dans le cas des métaux alcalins lourds, non seulement l'espace interplanaire est beaucoup plus dilaté, mais de plus, les ions présents dans

un même feuillet inséré sont nettement plus éloignés les uns des autres que dans le cas précédent. La formule chimique des phases correspondantes s'écrit MC_8 (figure 2), le feuillet inséré demeurant néanmoins épitaxiale. Une anisotropie nettement moins importante que celle du graphite vierge caractérise ces phases binaires. Cependant, les composés de stade supérieur à 1 deviennent progressivement toujours plus anisotropes.

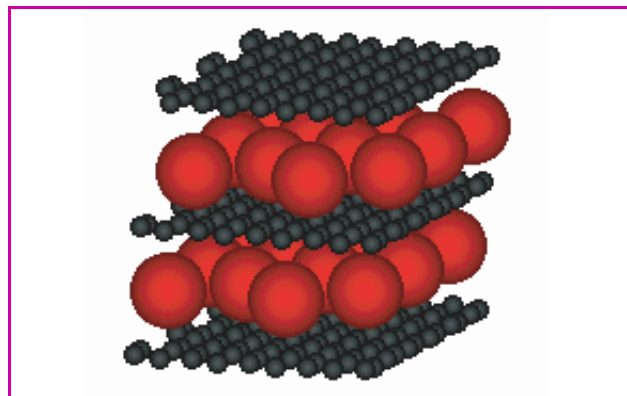


Figure 2 - Représentation de la structure du composé d'intercalation binaire graphite-potassium de premier stade de formule KC_8 .

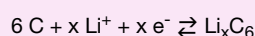
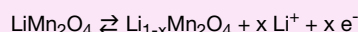
Le composé LiC_6 a trouvé une application remarquable en tant que matériau d'électrode dans les batteries lithium-ion [3], qui équipent différents systèmes dans les domaines de la photographie numérique, de la téléphonie cellulaire, de la microinformatique portable, etc. Il en constitue l'électrode négative, en permettant des cycles réversibles d'intercalation/désintercalation du lithium dans la structure d'accueil carbonée (encadré 1).

Il existe quelques autres éléments suffisamment électropositifs pour s'intercaler également dans le graphite, bien qu'un peu plus difficilement. Ce sont les éléments alcalino-terreux (Ca, Sr et Ba) et quelques lanthanoïdes, essentiellement l'euporium et l'ytterbium. Comme le composé LiC_6 , les phases binaires de premier stade ainsi obtenues répondent à une formule générale MC_6 . L'arrangement structural 2D

Encadré 1

Utilisation du composé LiC_6 dans la construction des batteries lithium-ion

La batterie lithium-ion schématisée sur la figure comporte des matériaux d'électrode qui sont respectivement LiMn_2O_4 de structure spinelle à la positive et LiC_6 à la négative, l'électrolyte étant le sel LiPF_6 dissous dans un solvant organique anhydre. Les réactions d'oxydoréduction mises en jeu dans ce montage sont les réactions d'insertion/désinsertion suivantes aux électrodes positive et négative respectivement :



A l'électrode négative, le graphite fixe réversiblement le lithium à un potentiel proche de 90 mV. La capacité réversible de cette électrode atteint 372 mAh/g. Néanmoins, l'utilisation de carbones durs (désordonnés) au lieu de graphite permet d'accroître de façon très sensible cette capacité, qui peut alors s'élever à 450-500 milliampère-heure par gramme (mAh/g).

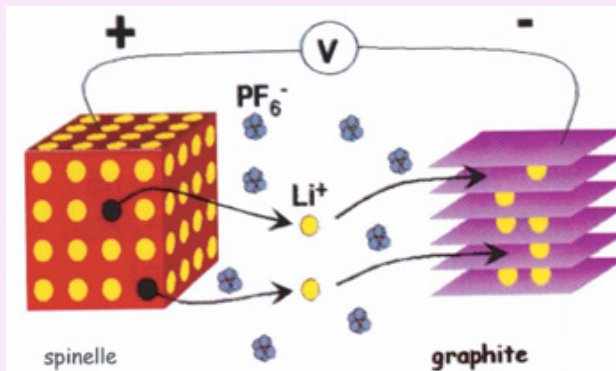


Schéma de principe d'une batterie lithium-ion. (Les auteurs remercient J.-M. Tarascon pour les avoir aimablement autorisés à reproduire ce schéma).

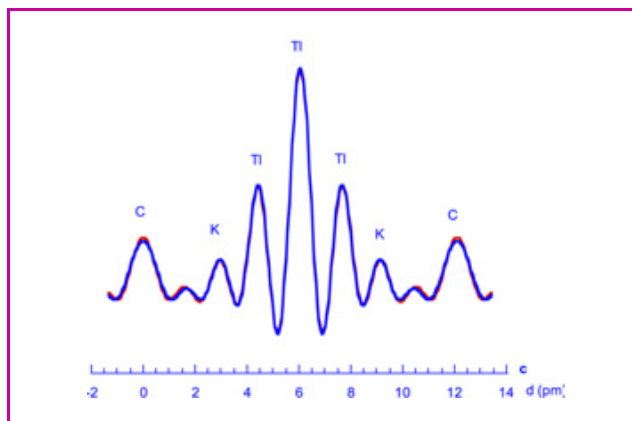


Figure 3 - Profils de densité électronique selon l'axe c expérimental et calculé relatifs au composé ternaire de premier stade $KTI_{1,5}C_4$ (trait rouge : expérience ; trait bleu : modèle).

des couches insérées est bien sûr le même que celui observé dans LiC_6 .

Les métaux alcalins, moteurs de la co-intercalation des métaux non insérables

Les autres éléments métalliques s'avèrent trop peu réducteurs pour céder des électrons aux plans de graphène et par conséquent pour avoir la possibilité de s'insérer. Toutefois, on pouvait imaginer que les métaux alcalins lourds, forts de leur capacité remarquable à ouvrir les gaps de Van der Waals du graphite, pourraient aider d'autres éléments à pénétrer dans ses intervalles [4]. C'est ainsi que nous avons pu réaliser l'intercalation d'éléments de moyenne électronégativité : mercure, thallium, arsenic, antimoine et bismuth. Cependant, dans les composés d'intercalation ainsi obtenus, le métal alcalin est largement présent et participe de manière indispensable à la stabilité de l'édifice, qui apparaît en définitive comme une phase ternaire.

Compte tenu de l'importante différence d'électronégativité entre le métal alcalin et l'élément qui lui est associé, le feuillet inséré ne peut plus être constitué d'une seule couche atomique. Le donneur d'électrons, véritable promoteur de l'intercalation, se positionne donc selon deux couches placées au contact des plans de graphène, qu'il vient de charger négativement, afin d'encadrer une (rarement plusieurs) couche d'atomes de l'élément associé, elle-même partiellement chargée de façon négative par l'alcalin. L'édifice ainsi constitué apparaît en définitive comme un empilement tridimensionnel de plans atomiques alternativement positifs (cations alcalins) et négatifs (plans carbonés et couches de tiers élément).

Dans ces composés ternaires, les feuillets intercalés sont donc généralement tri-couches. Des exemples de cas un peu plus complexes apparaissent avec les systèmes graphite-potassium-thallium et graphite-rubidium-thallium, pour lesquels les feuillets deviennent penta-couches. Dans cette dernière configuration, les deux plans d'ions alcalins encadrent une triple couche de thallium (figure 3).

Dans tous les cas, la nature polycouche des feuillets intercalés conduit à une forte dilatation de l'espace interplanaire. C'est ainsi que les composés ternaires à feuillets tri-couches présentent des distances interplanaires voisines de 800 à 900 pm. Et pour les feuillets penta-couches, elles peuvent atteindre des valeurs qui dépassent 1 300 pm (ce qui correspond à un quadruplement de la distance caractéristique du graphite vierge).

Intercalation de composés ioniques assistée par un métal alcalin

Nous venons de voir que, grâce à son caractère fortement réducteur, le métal alcalin apparaît comme un outil de choix pour forcer l'ouverture des gaps de Van der Waals du graphite. Une fois ce travail accompli, il pénètre bien sûr dans les intervalles ouverts, mais il entraîne avec lui le tiers élément présent qui, lui, est faiblement électropositif. La question suivante se pose alors : le métal alcalin peut-il, dans des conditions analogues, provoquer l'intercalation d'un élément véritablement électro-négatif ? En raison de sa très forte électronégativité, l'oxygène a été choisi pour tenter de répondre à cette question [5]. C'est ainsi qu'ont pu être synthétisés de manière simple des composés graphite-alcalin-oxygène. Les feuillets insérés y sont tri-couches, deux plans alcalins encadrant une couche centrale d'oxygène, de sorte que, de nouveau, apparaît le long de l'axe c une alternance régulière de plans positifs et de plans négatifs. D'une manière similaire, les autres éléments chalcogènes (S, Se et Te) ont également permis de préparer des composés d'intercalation ternaires du graphite (figure 4). En raison des très importantes différences d'électronégativité entre les éléments co-intercalés, ces phases, aux feuillets insérés tri-couches, nous font découvrir de véritables espèces ioniques donneurs d'électrons intercalées entre des feuillets de graphène.

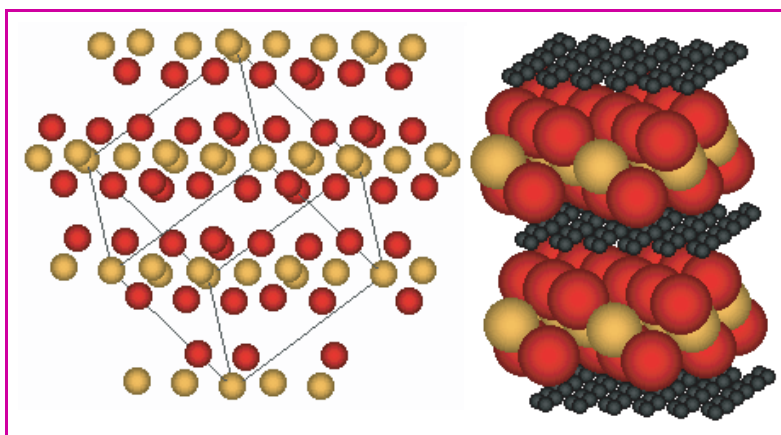


Figure 4 - Représentation de la structure de K_2S selon une vue qui fait apparaître l'empilement de sandwiches K-S-K dans la direction [111] (figure de gauche) et représentation de celle du composé ternaire de premier stade $KS_{0,25}C_4$ (figure de droite).

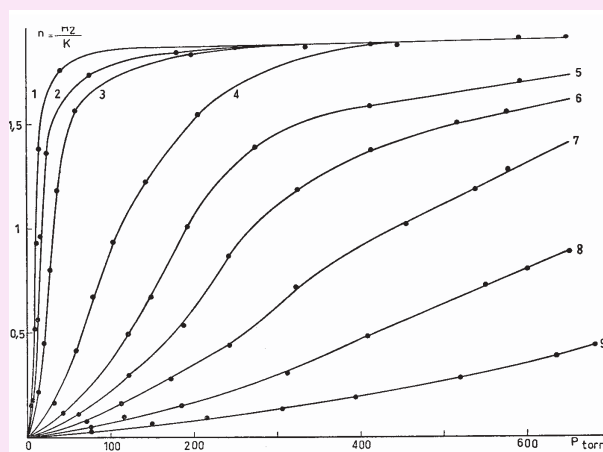
Les boules rouges représentent les atomes de potassium et les boules jaunes les atomes de soufre.

Il ne s'agit pas là d'un phénomène isolé, puisque de nombreux autres composés ioniques « réducteurs » se sont également montrés aptes à l'intercalation. Nous n'en citerons ici que quelques exemples : les hydrures alcalins, l'hydroxyde de sodium, le peroxyde de sodium, divers halogénures alcalins, etc.

Encadré 2

Les propriétés de tamis moléculaire du composé KC_{24} : physisorption de l'hydrogène

Les composés binaires graphite-alcalin lourd de stade supérieur à 1 possèdent systématiquement des feuillets insérés non compacts, dont la structure s'apparente à celle d'un liquide à température ambiante. Leur formule chimique s'écrit sous la forme MC_{12s} (s : stade du composé). Aux basses températures, les feuillets s'organisent en ménageant des cavités, que les molécules H_2 , grâce à leur petite taille, peuvent venir aisément occuper en mettant en jeu des interactions de London. Il s'agit d'une physisorption non dissociative de cinétique extrêmement rapide. La figure présente un réseau d'isothermes de sorption obtenues dans le cas du composé KC_{24} . Elle montre que la saturation est atteinte pour un rapport H_2/K proche de 2 et qu'à 77 K (point d'ébullition de l'azote), la pression de saturation est déjà particulièrement faible (inférieure à 50 mm Hg).



Réseau d'isothermes de sorption de H_2 dans KC_{24} : (1) 85,4 K, (2) 90,6 K, (3) 93,2 K, (4) 102,0 K, (5) 106,6 K, (6) 109,0 K, (7) 112,4 K, (8) 117,6 K, (9) 123,0 K.

Cristallochimie des composés d'intercalation

Sur le plan structural, il est intéressant d'observer que, dans de nombreux cas, les feuillets insérés dans ces composés ternaires ont conservé la mémoire de la structure cristalline des espèces binaires correspondantes dans leur état libre. C'est ainsi que le composé $KHgC_4$ présente des feuillets tri-couches, dont la géométrie est très voisine de celle de tranches d'amalgame convenablement découpées dans le composé défini KHg_2 [6]. De même, les feuillets insérés tri-couches du ternaire $KS_{0,25}C_3$ sont quasiment des tranches découpées perpendiculairement à la direction [111] du composé ionique K_2S (figure 4) de structure antifuorine [7]. Un autre exemple est celui du composé $NaO_{0,5}C_6$, dont les feuillets penta-couches apparaissent également comme des tranches du peroxyde libre Na_2O_2 [8]. Ce résultat a d'ailleurs été confirmé par des mesures XPS (« X-ray photoelectron spectroscopy »), qui indiquent clairement la présence massive d'ions O_2^{2-} dans un échantillon de ce composé, tandis que les ions O^{2-} y sont presque absents. Enfin, dernier exemple, le composé d'intercalation de la soude dans le graphite contient des feuillets insérés bi-couches, qui apparaissent de nouveau comme des tranches 2D d'hydroxyde de sodium de structure quadratique [9].

Compte tenu de ces observations, on peut aisément comprendre que la commensurabilité entre plans de graphène et feuillets insérés a bien des chances de ne pas être toujours assurée. En effet, même si généralement le feuillet intercalé apparaît comme plus ou moins distordu lorsqu'on le compare à la tranche de binaire correspondant, il n'a pas toujours la capacité de se déformer suffisamment afin de conduire à la commensurabilité. Aussi rencontre-t-on les deux cas de figures, selon la nature des espèces insérées. De façon très générale, on peut remarquer que les feuillets tri-couches conduisent assez souvent à la commensurabilité, tandis que les feuillets plus épais, donc plus rigides, se développent assez régulièrement sans subir aussi fortement la contrainte géométrique 2D des plans de graphène.

Propriétés physico-chimiques et électroniques

Les composés de second stade graphite-alcalin lourd possèdent des feuillets intercalés très sensiblement moins denses que ceux contenus dans les phases correspondantes de premier stade. Dans ces composés, en effet, on ne trouve plus qu'un atome de métal pour douze atomes de carbone (par rapport au plan graphitique adjacent), au lieu d'un pour huit dans le premier stade. La belle épitaxie cristalline que l'on observait alors disparaît et l'état de la couche insérée se rapproche de celui d'un liquide bidimensionnel [10]. Néanmoins, à basse température, une organisation 2D se manifeste qui, cependant, reste non épitaxique. Cette moindre densité libre des espaces vides qui, dès 90 K, permettent une physisorption de petites molécules, dont le dihydrogène constitue un exemple type [11-12] (encadré 2).

L'ensemble des phases décrites ici présente, dans les directions parallèles aux plans de graphène, un comportement de type métallique (figure 5) en ce qui concerne leurs propriétés de transport électronique [13-14]. La conductivité électrique correspondante est en fait toujours supérieure à celle du graphite vierge. Dans la direction perpendiculaire, par contre, cette conductivité est beaucoup plus faible, mais

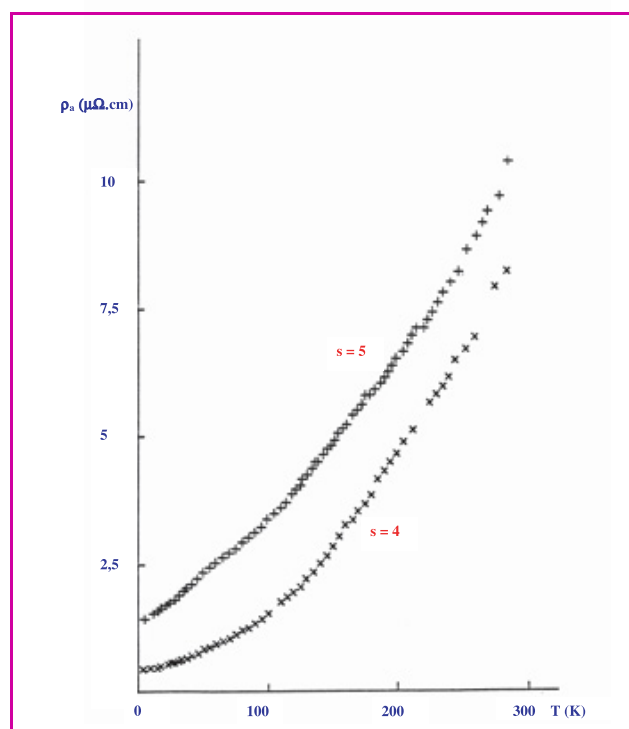


Figure 5 - Évolution en fonction de la température de la résistivité électrique mesurée parallèlement aux feuillets de graphène des composés ternaires graphite-potassium-bismuth de stades 4 et 5.

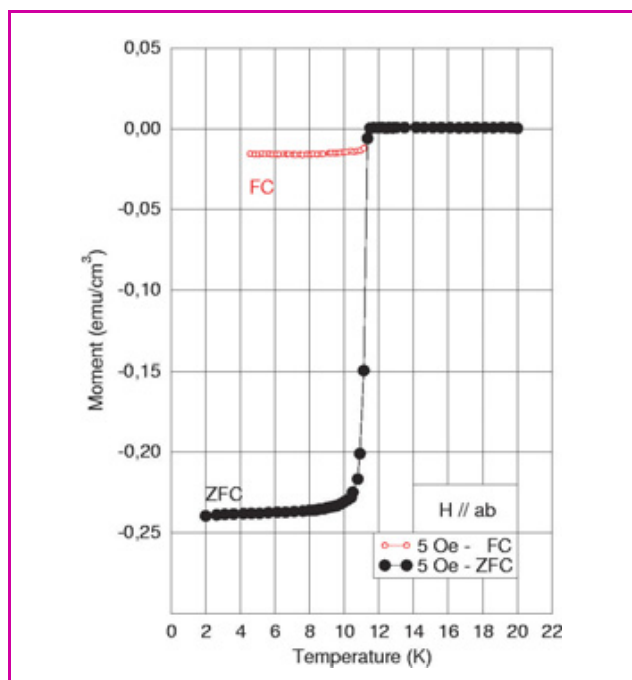


Figure 6 - Évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé CaC_6 .

l'anisotropie de conductivité peut être tantôt supérieure à celle du graphite, tantôt inférieure. Par ailleurs, cette dernière croît de manière très sensible lorsque décroît la température. Aussi n'est-il pas rare de rencontrer des anisotropies qui atteignent des valeurs de 10^5 à 10^6 aux températures proches de 4,2 K.

Certaines phases, binaires ou ternaires, deviennent supraconductrices à basse température [13]. Jusqu'ici, les températures critiques les plus élevées – celles des composés ternaires – atteignaient des valeurs toujours inférieures à 3 K. Très récemment [15], nous avons pu observer, sur un échantillon massif de CaC_6 , que ce composé présentait une température de transition de 11,5 K (figure 6), alors que ni le graphite ni le calcium ne sont eux-mêmes supraconducteurs. D'autres phases binaires ou ternaires pourraient, semble-t-il, présenter des performances encore meilleures.

Intercalation par étapes successives

Nous nous sommes contentés dans cet exposé d'aborder l'étude de l'intercalation dans le graphite des espèces réductrices. Il existe bien sûr toute une chimie de l'intercalation des espèces oxydantes. La richesse de l'une et de l'autre met en parfaite lumière le caractère typiquement amphotère du graphite [2, 13]. En l'absence de transfert de charge (dans un sens ou dans l'autre), le matériau graphite reste totalement inapte à se comporter en structure d'accueil vis-à-vis des espèces chimiques qui l'approchent.

Toutefois, lorsque les plans de graphène sont chargés (il s'agit donc de feuillets appartenant à un composé d'intercalation), la possibilité d'introduire une nouvelle espèce se manifeste fréquemment : on parle alors de phénomène de tarmination ou de bi-intercalation selon les cas [2].

Dans le premier cas, l'intercalation se produit dans les intervalles déjà occupés, de sorte que la nouvelle espèce peut parfaitement n'être ni oxydante ni réductrice : elle peut, par exemple, venir simplement solvater le cation préalable-

ment inséré (solvation des cations K^+ par le benzène ou par un alcane). Au cours de cette opération, il arrive fréquemment qu'il se produise un changement de stade.

Dans l'autre cas de figure, l'intercalation se fait dans les intervalles libres d'un composé non saturé, donc de stade supérieur à 1. Nous signalerons à titre d'illustration l'intercalation d'un alcalin lourd dans la phase de second stade $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$: les feuillets insérés sont alternativement monocouches (alcalin) et tri-couches (K-H-K).

Conclusion

Nous présentons l'extrême richesse de cette chimie à deux dimensions, dont on ne connaît sans doute actuellement qu'une partie réduite. Pour une bonne part, cette richesse est également liée au fait que la troisième dimension n'est pas totalement absente, puisque l'espace concerné ne reste pas strictement confiné, mais adapte, au contraire, de manière remarquablement souple, son écartement à l'espèce qui s'y installe.

Références

- [1] Hérold A., *Chemical Physics of Intercalation*, A.P. Legrand, S. Flandrois (eds), *NATO ASI Series, Series B Physics*, vol. 172, Plenum Press, New York et Londres, 1987, p. 1.
- [2] Hérold A., *Materials Science and Engineering*, 1977, 31, p. 1.
- [3] Tarascon J.-M., *L'Act. Chim.*, mars 2002, p. 130.
- [4] Lagrange P., *Chemical Physics of Intercalation II*, P. Bernier, J.E. Fisher, S. Roth, S.A. Solin (eds), *NATO ASI Series, Series B Physics*, vol. 305, Plenum Press, New York et Londres, 1993, p. 303.
- [5] Hérold C., Hérold A., Lagrange P., *Solid State Sciences*, 2004, 6, p. 125.
- [6] Lagrange P., El Makrini M., Hérold A., *Revue de Chimie Minérale*, 1983, 20, p. 229.
- [7] Goutfer-Wurmser F., Hérold C., Lagrange P., *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2000, 25, p. 101.
- [8] El Gadi M., Hérold A., Hérold C., Maréché J.-F., Lagrange P., *J. Solid State Chem.*, 1997, 131, p. 282.
- [9] Hérold A., Lelaurain M., Maréché J.-F., *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1991, 312 série II, p. 361.
- [10] Rousseaux F., Moret R., Guérard D., Lagrange P., *Phys. Rev. B*, 1990, 42, p. 725.
- [11] Watanabe K., Soma M., Onishi T., Tamaru K., *Nature Physical Science*, 1971, 233, p. 160.
- [12] Lagrange P., Métrot A., Hérold A., *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1972, série C, p. 765.
- [13] Enoki T., Suzuki M., Endo M., *Graphite Intercalation Compounds and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 2003.
- [14] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., *Advances in Physics*, 1981, 30, p. 139.
- [15] Emery N., Hérold C., d'Astuto M., Garcia V., Bellin C., Maréché J.-F., Lagrange P., Loupias G., *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95, p. 087003.



C. Hérold

Claire Hérold

est chargée de recherche au CNRS au Laboratoire de chimie du solide minéral, Nancy 1¹.

Philippe Lagrange

est professeur à l'Institut National Polytechnique de Lorraine^{1, 2}.



P. Lagrange

¹ Laboratoire de chimie du solide minéral-UMR 7555, Université Henri Poincaré Nancy 1, BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex.

Tél. : 03 83 68 48 84.

Courriel : Claire.Herold@lcsm.uhp-nancy.fr

² École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, Institut National Polytechnique de Lorraine, 6 rue Bastien Lepage, BP 630, 54010 Nancy Cedex.

Tél. : 03 83 36 83 02.

Courriel : Philippe.Lagrange@eeigm.inpl-nancy.fr