

Chimie d'intercalation - Chimie douce redox à précurseurs solides

par Jean ROUXEL

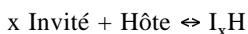
Professeur au Collège de France

Directeur de l'Institut des Matériaux de Nantes
44322 Nantes Cedex 3

Placer un feuillet intercalaire dans un livre, c'est y glisser un certain nombre de feuilles supplémentaires, composées à part, qui vont en modifier l'apparence physique (l'épaisseur) et probablement en affecter quelque peu le sens. Il y a là une structure Hôte, le livre initial, qui reçoit un Invité, le feuillet supplémentaire. C'est exactement en ces termes de relation entre Hôte et Invité que se définit la chimie d'intercalation, même si son développement prodigieux des dix dernières années s'accompagne de généralisations inévitables.

Il s'agissait en effet, à l'origine, d'une chimie de structures bidimensionnelles : certains solides peuvent se décrire sur la base d'un empilement de feuillets identiques faiblement liés entre eux avec comme conséquence première une morphologie de lamelles ou de cristaux très plats que l'on peut cliver facilement. Ces composés sont de véritables mille feuilles chimiques qui mèneront de manière toute naturelle à la chimie d'intercalation : en effet les forces faibles interfeuillets, responsables du clivage facile, autorisent aussi l'écartement de ces mêmes feuillets par divers réactifs ioniques et moléculaires. Le réseau initial c'est le livre dont nous avons parlé : lorsqu'on le clive on en détache successivement les pages. Les espèces éventuellement acceptées forment, quant à elles, une couche qui est le feuillet intercalaire. On a constaté une expansion dans la direction perpendiculaire aux pages, (l'épaisseur du livre) et on observera des propriétés physiques et chimiques nouvelles (le sens du livre).

Le processus d'intercalation est réversible. On doit pouvoir revenir à la situation initiale par application d'un traitement chimique, thermique ou électrique. Ceci marque une différence essentielle vis-à-vis des composés d'insertion réticulaire classiques (l'acier par exemple où dans la forme austénitique le carbone s'insère en position octaédrique dans la structure Cubique à Faces Centrées du fer γ).



La chimie d'intercalation appartient au domaine de la chimie douce, chimie économe en énergie, qui se fait à température ambiante ou très proche de l'ambiante.

LES STRUCTURES D'ACCUEIL

Pour jouer le rôle de réseau d'accueil un édifice doit satisfaire à des conditions d'ordre géométrique et d'ordre électronique.

Il faut, bien sûr, que cet édifice présente des sites disponibles de taille suffisante pour accepter l'invité qui doit s'y loger. Mais la relation de réversibilité du processus suppose en plus un déplacement facile de l'invité de site à site. Il faudra donc que les sites soient bien interconnectés ce qui signifie deux choses : on doit pouvoir passer d'un site à l'autre par une fenêtre géométrique de taille suffisante, ou dont la taille pourra devenir suffisante pendant un court instant par suite des vibrations du réseau, on doit aussi avoir des fenêtres à une hauteur accessible, c'est-à-dire que la barrière de potentiel qu'elles représentent et qui correspond à l'énergie à fournir pour sauter, ne doit pas être trop élevée.

Les conditions d'ordre électronique se résument à cette question : le réseau d'accueil disposera-t-il de niveaux électroniques vides à une énergie suffisamment basse pour accueillir des électrons éventuellement transférés par l'espèce invitée, par exemple une molécule ou surtout un alcalin s'ionisant en $A^+ + e^-$? Question que l'on pourrait formuler symétriquement d'ailleurs : le réseau Hôte a-t-il des électrons suffisamment labiles, c'est-à-dire suffisamment «haut perchés» dans l'échelle d'énergie, pour qu'ils puissent être cédés à une molécule susceptible de s'intercaler en s'ionisant négativement ?

Dans les solides de basse dimensionnalité les liaisons sont fortes dans deux, ou une direction. Entre feuillets, ou fibres, s'exercent des interactions faibles de type liaisons hydrogène ou de van der Waals. On parle d'ailleurs de lacune de van der Waals pour désigner l'espace interfeuillelet ou interfibre dans ces matériaux. Les conditions géométriques sont largement satisfaites.

Ces édifices se rencontrent essentiellement dans la chimie des composés peu ioniques, sulfures, séléniures, tellurures plutôt qu'oxydes, par exemple. Les feuillets (ou fibres) sont en effet des entités semblables comportant à l'extérieur des couches atomiques identiques, le plus souvent des couches d'anions (le feuillelet est en général un sandwich Anion-Cation-Anion) ainsi qu'il apparaît sur la figure 1. Si les anions étaient fortement chargés il en résulterait une répulsion coulombienne, souvent fatale à la stabilité de l'empilement. Ainsi TiO_2 n'est pas lamellaire alors que TiS_2 l'est. Un

oxyde lamellaire ne pourra exister que pour un degré d'oxydation élevé d'un métal de transition car il y aura alors une forte polarisation de la densité électronique de l'oxygène vers l'intérieur du feuillet. Bien sûr un caractère acide en résultera. C'est le cas de MoO_3 et de V_2O_5 . La stœchiométrie n'est pas nécessairement MO_2 , en effet : elle dépend de la géométrie du polyèdre de coordination dessiné par les anions autour du cation (tétraèdres, octaèdres, prismes variés) du mode d'association de ceux-ci et du nombre de sites réellement occupés par un cation entre couches d'anion. Un feuillet oxygéné peut aussi être stabilisé par une protonation de surface : c'est le cas dans la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formée d'octaèdres $\text{M}(\text{OH})_6$ partageant des arêtes comme dans TiS_2 , ou dans beaucoup d'hydroxydes $\text{M}(\text{OH})_3$ où le cation n'occupe plus que les deux tiers des sites octaédriques ($\text{M}_{2/3}^{3+}(\text{OH})_2$) dans ces mêmes couches.

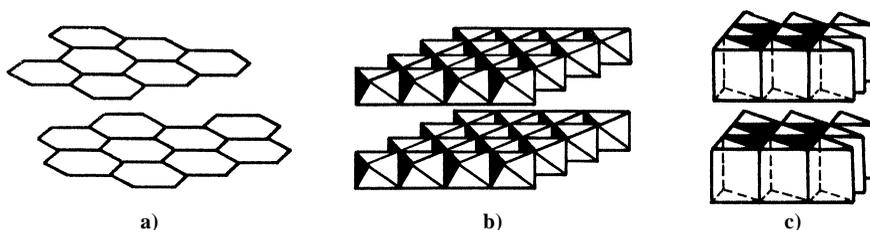
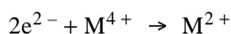
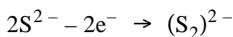


Figure 1 : Solides lamellaires (a) feuillets en nids d'abeilles du graphite, (b) feuillets en couches d'octaèdres $[\text{TiS}_6]$ de TiS_2 , (c) feuillets en couches de prismes trigonaux $[\text{NbS}_6]$ de NbS_2 . Dans ces deux derniers exemples les feuillets sont, comme très souvent, des sandwiches anion-cation-anion.

Il y a peu d'oxydes de basse dimensionnalité. La chimie d'intercalation dans les oxydes est cependant très riche. Elle se fait dans des structures comportant des cages connectées et surtout dans des structures à tunnels, lesquelles sont en quelque sorte le négatif photographique des structures unidimensionnelles. La flexibilité est toutefois moins grande que dans les solides de basse dimensionnalité. En fonction de la taille des canaux et de la modulation du potentiel le long du cheminement, on définira un rayon critique maximum pour l'espèce intercalée. Par ailleurs le réseau d'accueil est rigide alors que le solide de basse dimensionnalité peut se déformer pour accueillir l'invité.

Pour ces raisons le plus grand nombre d'études fondamentales ont été faites sur les structures de basse dimensionnalité, graphite (qui peut être aussi bien donneur qu'accepteur d'électrons et se prêter à l'intercalation d'anions ou de cations), chalcogénures lamellaires. Ces derniers représentent une forte diminution de l'ionicité des liaisons par rapport aux oxydes correspondants, ce qui stabilise la structure lamellaire. Il y a toutefois une limite à cette évolution. Pourquoi TiS_2 est-il lamellaire alors que dans la même période FeS_2 ne l'est pas ? De manière générale pourquoi observe-t-on des

structures lamellaires à gauche du tableau périodique pour les disulfures alors que les arrangements sont de type pyrite ou marcassite à droite. Les couches d'octaèdres, mènent pour TiS_2 à une bande de valence rassemblant les orbitales s et p du soufre qui sont pleines (S^{2-}). Les niveaux s et p du cation ont été repoussés vers les plus hautes énergies. Entre ces deux ensembles (figure 2 (a) et (b)) se situent les orbitales d du titane. Elles subissent l'effet classique du champ cristallin créé par les six anions S^{2-} en géométrie octaédrique, et sont ainsi dédoublées en une bande t_{2g} (orbitales dxy, dxz, dyz en symétrie octaédrique Oh) et une bande e_g (orbitales dz^2 et dx^2-y^2). Il n'y a pas d'électrons d résiduel (Ti^{4+}), TiS_2 n'est pas un métal. Il en est de même de ZrS_2 et HfS_2 qui sont des semi-conducteurs à la limite de l'isolant (énergie d'activation forte entre sp et la première bande vide). Mais passons à la colonne suivante. Nous trouvons majoritairement des dichalcogénures lamellaires dont la structure est construite à partir de feuillet de prismes trigonaux partageant des arêtes verticales (NbS_2 , TaS_2 par exemple). Les orbitales d se séparent alors en formant des bandes a'_1 (dz^2), e' (dxy, dx^2-y^2) et e'' (dxz, dyz) conformément à la symétrie D_{3h} du champ cristallin. La configuration d^1 de Nb^{4+} et Ta^{4+} conduit alors à une bande a'_1 demi-remplie : les sulfures correspondants sont métalliques. Par ailleurs a'_1 étant plus basse que t_{2g} de la symétrie octaédrique, son peuplement conduit à une stabilisation du modèle trigonal prismatique par rapport au type octaédrique. Juste à droite, MoS_2 avec deux électrons d apportés par le molybdène +4, garde la même symétrie trigonale prismatique mais cette fois la bande a'_1 est pleine : MoS_2 est un semi-conducteur. Si nous continuons à parcourir le tableau périodique vers la droite, nous attendrons pour la colonne suivante (celle du manganèse) des sulfures MnS_2 qui seraient lamellaires de type octaédrique, et métalliques, avec une bande t_{2g} demi-pleine (pas de stabilisation en symétrie D_{3h} pour une configuration d^3 , le troisième électron devant aller se «percher» en e'). Mais MnS_2 est connu, et c'est une pyrite. L'explication de ceci est simple. Lorsque l'on va vers la droite du tableau, du scandium au zinc, de l'yttrium au cadmium par exemple les niveaux d s'abaissent et finissent par rencontrer à un moment la bande anionique sp. Si des niveaux d vides sont dans cette situation (figure 2c) ils se peuplent au détriment de la bande sp au sommet de laquelle des trous apparaissent. En langage plus classique de chimiste le cation est réduit et l'anion est oxydé. Les trous peuvent mener à une conductivité de type p. Ils peuvent aussi se localiser, donnant naissance à une paire anionique :



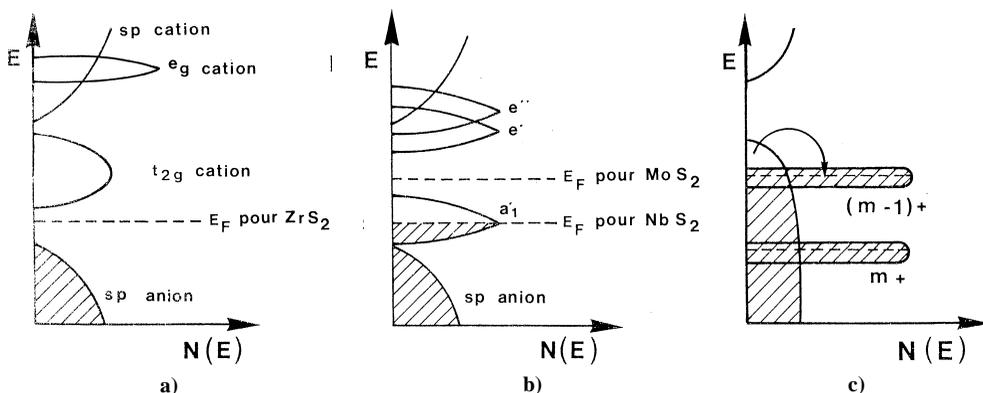


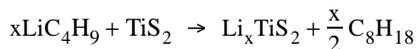
Figure 2 : Structure électronique des dichalcogénures de transition. (a) le cas de TiS_2 , ZrS_2 , (b) NbS_2 , MoS_2 , (c) vers la droite de chaque période de transition les niveaux d s'abaissent et mènent à une compétition redox d-sp entre cation et anion.

C'est ainsi que l'on passe de TiS_2 avec Ti^{4+} et 2S^{2-} , lamellaire, à MnS_2 ou FeS_2 de type pyrite avec Fe^{2+} et des paires anioniques $(\text{S}_2)^{2-}$. Le manganèse est à la frontière de cette évolution en première période de transition et face à l'anion sulfure. Si on change de période, en descendant une colonne, les éléments sont de plus en plus électropositifs, c'est-à-dire que les niveaux d remontent. Le recouvrement redox d-sp peut ne plus avoir lieu. Je viens de dire que MnS_2 est une pyrite, mais ReS_2 est encore un lamellaire. Enfin si on change le soufre pour le sélénium, ou le tellure, moins électronégatif, cette fois c'est le sommet de la bande sp qui se place plus haut en énergie. Dans TiS_2 il n'y a pas de transfert électronique de S^{2-} vers Ti^{4+} . TiTe_2 par contre est un métal car environ 0,37 e^- /titane sont venus peupler la bande t_{2g} rejointe par le sommet de sp du tellure (ce sommet ayant d'ailleurs un certain caractère antiliant les distances Te-Te diminuent corrélativement lorsque s'abaisse la population correspondante).

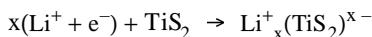
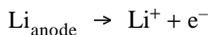
LES IONS ET LES ÉLECTRONS DANS LE RÉSEAU HÔTE

La réaction d'intercalation se fait très facilement en mettant le réseau d'accueil en contact avec des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide (à -40°C) ou

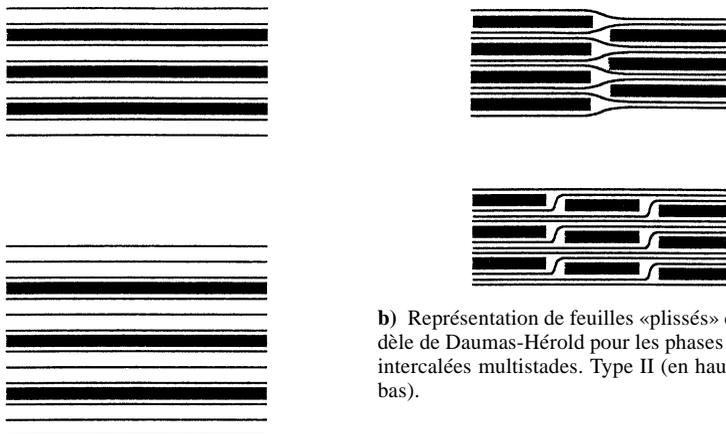
en faisant intervenir des organométalliques. Ainsi à 20°C, une solution de butyllithium dans l'hexane réagit avec TiS_2 selon :



Une autre voie commode consiste à procéder par électrochimie : le lithium est anode, TiS_2 cathode, et l'électrolyte est une solution d'ions Li^+ en milieu non aqueux (LiPF_6 dans le carbonate de propylène par exemple).

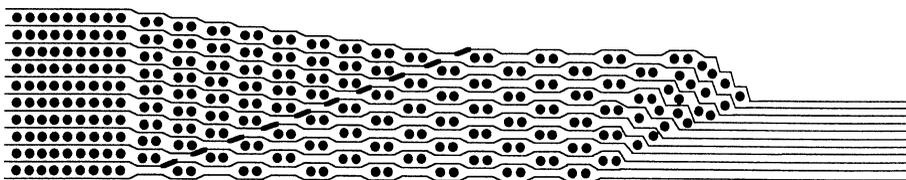


Dans le réseau d'accueil les ions peuvent occuper toutes les «lacunes de van der Waals» entre feuillets successifs (composés de stade I) ou seulement une sur deux, une sur trois, ... (stades II, III, ...). En fait la situation véritable est celle proposée par Herold et Daumas (chercheurs de Nancy) où l'on observe des îlots d'ions décalés d'une lacune à l'autre dans les stades multiples (figure 3 (a) et (b)). Ceci explique à la fois le passage continu d'un stade à un autre par extension des îlots et aussi le mécanisme de diffusion des ions intercalés à partir des bords d'un cristal. Le dessin (3c) montre ce qui a été observé en microscopie électronique dans le cas d'un cristal de TiS_2 intercalé par de l'argent. Les bords seront déjà de stade I alors que le centre pourra ne pas avoir été



a) Modèle de représentation classique de composés lamellaires intercalés multistades de stade II (en haut) et III (en bas).

b) Représentation de feuilles «plissées» dans le modèle de Daumas-Hérol pour les phases lamellaires intercalées multistades. Type II (en haut) et III (en bas).



e) Conversion d'une phase intercalée de stage I en une phase de stage II dans le cas de Ag_xTiS_2 . Le modèle d'îles présenté montre une partie du cristal intercalé en stade I jusqu'à la frontière en pointillés noirs puis l'apparition de stade II (b), enfin le matériau TiS_2 lui-même encore non intercalé (c).

Figure 3 : Les stades en chimie d'intercalation.

touché par l'intercalation. Les ions intercalés occupent entre feuillettes des positions qui correspondent aux coordinences qu'ils préfèrent : le cuivre ou l'argent pourront être tétraédriques, le sodium octaédrique, le césium trigonal prismatique. Ceci peut provoquer des glissements feuillettes sur feuillettes pour ménager de telles géométries. Les ions peuvent aussi se disposer de manière ordonnée ou non. L'ordre, ou l'absence d'ordre, dépendent de compétitions entre forces locales et forces à longues distances. Un petit cation, tel le lithium se prête peu à l'établissement d'un ordre. Il polarise fortement la densité électronique des anions qui l'entourent, s'enveloppant en quelque sorte dans leur nuage électronique ce qui réduit sa charge formelle et, en conséquence, les répulsions coulombiennes entre ions intercalés. De gros ions Cs^+ sont au contraire très visibles entre feuillettes. Ils se repoussent fortement et vont rechercher une situation où ils s'équilibreront de manière ordonnée. La tendance à l'ordre (celui-ci est tellement plus stable) est telle que le processus d'intercalation peut se réduire à l'obtention de compositions qui le rendent possible ($\text{I}_{1/3}$, $\text{I}_{1/2}$ par exemple avec occupation d'un site sur trois, un sur deux, ...). Le petit cation formera des îlots qui percoleront pour des valeurs critiques, spécifiques à chaque système (figure 4).

Les électrons transférés viennent occuper des niveaux électroniques libres du réseau d'accueil. Ces niveaux sont le plus souvent fournis par les cations présents dans le réseau d'accueil. Si l'on intercale du lithium dans l'oxychlorure ferrique FeOCl ; les niveaux d'accueil sont des niveaux discrets, vides, sur le fer. Pour chaque lithium il y a réduction d'un Fe^{3+} en Fe^{2+} :



Si l'on intercale du lithium dans TiS_2 l'électron va, par contre, se délocaliser dans la bande t_{2g} qu'il va peupler, menant à des propriétés métalliques.

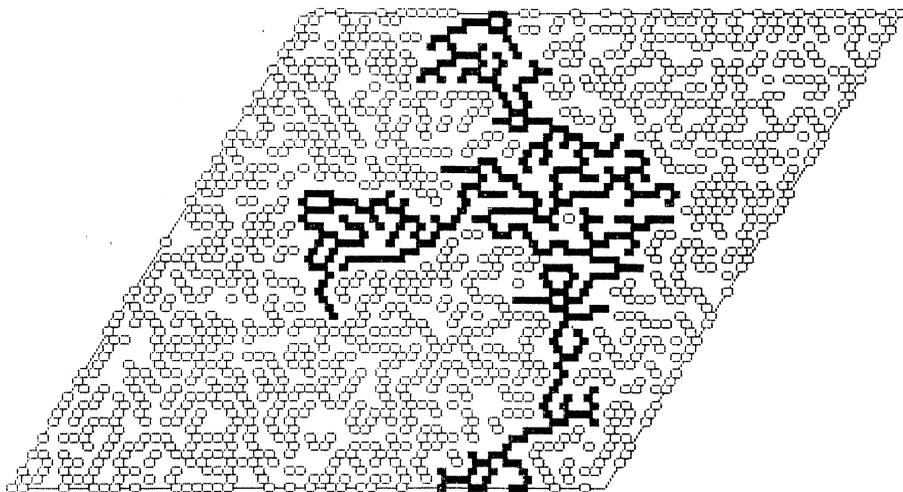
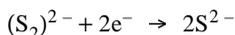
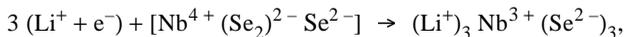


Figure 4 : Lorsque l'on peuple les sites cristallographiques, le lithium entre feuillets ZrSe_2 occupe des îlots (associations de \square) qui peuvent percoler (famille \blacksquare). Le seuil de percolation (ici pour 42 % des sites occupés) n'est pas exactement celui du réseau mathématique de points que l'on vient de peupler (ici réseau plan hexagonal) car les contraintes locales de liaison chimique entrent en jeu.

Si le réseau d'accueil présente des espèces polyanioniques, celles-ci peuvent accepter l'électron et être réduites. Par exemple $(\text{S}_2)^{2-}$ dans une pyrite peut donner :



ce qui permet d'insérer deux atomes de lithium par anion $(\text{S}_2)^{2-}$. Dans le composé unidimensionnel NbSe_3 que l'on peut formaliser $\text{Nb}^{4+} (\text{Se}_2)^{2-} \text{Se}^{2-}$, trois lithium peuvent être acceptés : deux électrons servent à réduire la paire anionique, le troisième réduit le niobium :



Le transfert électronique est la force directrice de la chimie d'intercalation. C'est en effet un gain en énergie d'origine électronique (figure 5) qui compense les diverses «dépenses» énergétiques et notamment le coût en énergie mécanique pour séparer ou distordre les feuillets. Ce gain en énergie électronique correspond directement à la différence de niveau d'énergie de l'électron dans le lithium métal par exemple, et dans la phase intercalée Li_xH .

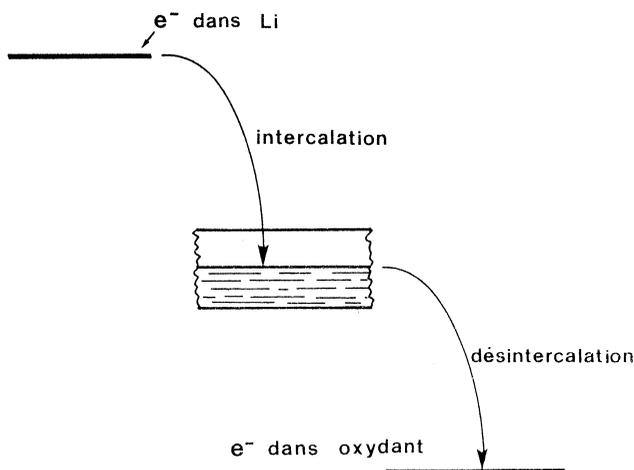
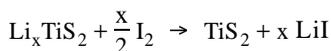


Figure 5 : La stabilisation de l'électron transféré gouverne intercalation et déintercalation.

LA PROPOSITION RÉCIPROQUE : CHIMIE DOUCE REDOX DE DÉSINTERCALATION

Lors de réactions d'intercalation, telles que nous venons de les décrire, le réseau hôte est réduit. Supposons alors que l'on puisse opposer au composé d'intercalation formé un oxydant plus puissant que le réseau d'accueil (figure 5), il devrait être possible de réoxyder celui-ci en enlevant le lithium intercalé. C'est effectivement ce qui se produit lorsque l'on fait réagir une solution d'iode dans l'acétonitrile sur LiTiS_2 :



On a ainsi testé un grand nombre de réactifs. Leur attitude, c'est-à-dire leur action vis-à-vis d'une structure d'accueil dépendra de la position relative des niveaux d'accueil électroniques. Ainsi le butyllithium intercale le lithium dans TiS_2 mais l'iode l'enlève de cette structure.

De telles réactions sont utiles pour tester la réversibilité de processus dont on va voir un peu plus loin l'intérêt industriel. Elles sont aussi à l'origine de la synthèse à température ordinaire de toutes sortes de nouveaux composés aux formules très simples mais qui demeuraient inconnus. L'idée est de considérer qu'un composé ternaire $\text{A}_x\text{M}_y\text{T}_z$ où A est souvent le lithium, M un métal, et T l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure, n'est autre que le résultat de l'intercalation de A dans une structure

hypothétique M_yT_z . En appliquant des processus de désintercalation on a ainsi souvent réussi à obtenir M_yT_z , nouveau composé ou nouvelle variété d'un composé déjà connu.

Ainsi VS_2 était inconnu, contrairement à TiS_2 . Mais on sait faire $LiVS_2$ en traitant par H_2S ou CS_2 le composé $LiVO_2$. En présence d'iode dans l'acétonitrile on obtient ensuite VS_2 à température ordinaire ! De même, partant de Li_2FeS_2 obtenu par réaction entre Li_2S et FeS on obtient FeS_2 , nouveau sulfure de fer qui n'est pas la pyrite bien connue. La désintercalation de $LiVS_2$ se traduit par une simple oxydation du vanadium de V^{3+} en V^{4+} . Par contre dans le cas de Li_2FeS_2 il y a d'abord oxydation du Fer de Fe^{2+} en Fe^{3+} puis création de trous sur le soufre, lesquels mènent à une polymérisation anionique partielle. Le nouveau FeS_2 est ainsi $Fe^{3+}S^{2-}(S_2)_{1/2}^{2-}$.

UNE APPLICATION INDUSTRIELLE : LA BATTERIE ÉLECTRIQUE AU LITHIUM

L'application directe la plus évidente des réactions que nous venons de décrire, c'est la batterie au lithium. Dans une telle batterie (figure 6) l'anode est du lithium, la cathode une structure lamellaire (dichalcogénure, V_2O_5) ou une structure à sites vides (variétés de MnO_2). Au cours de la décharge, des ions Li^+ s'intercalent après avoir voyagé au travers de la solution électrolytique (en général un sel de lithium en milieu organique). L'électron voyage par le circuit extérieur. En conséquence, pour l'utilisateur le pôle positif est associé à la structure d'intercalation. C'est pourquoi les industriels parlent-ils souvent de masse active positive aussi bien que de cathode à

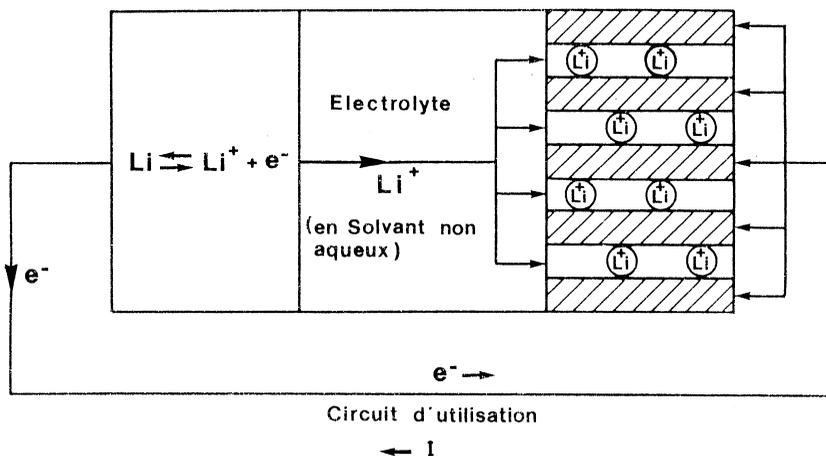


Figure 6 : Principe de la batterie au lithium. Anode, cathode, courant.

intercalation. Au cours de la recharge le processus est exactement inversé. Des versions récentes utilisent aussi une anode à insertion (systèmes dits «rocking chair» ou batterie ion-lithium). On part alors d'un niveau électronique plus bas, le lithium étant déjà intercalé. L'électrolyte peut aussi être un polymère conducteur par les ions Li^+ . On arrive à des batteries tout solide qu'on essaie de construire sous la forme d'une succession de couches minces anode-électrolyte-cathode. Les rubans ainsi constitués sont alors enroulés comme un tapis et mènent à des systèmes à très haute énergie massique (dix fois les accumulateurs au plomb). Il est certain que le marché est aujourd'hui considérable (jouets, «portables», voitures électriques, électro-ménager, outils). Déjà plusieurs piles alcalines utilisent directement la réaction d'intercalation (Li-oxyde, Li-FeS₂ pyrite par exemple).

CONCLUSION

La chimie d'intercalation a permis depuis trente ans de mieux connaître les mécanismes de transfert électronique et de diffusion ionique dans les solides. Elle a aussi apporté des illustrations de théories nouvelles sur la percolation, les fronts fractals de diffusion, l'ordre-désordre et les transitions de phase. Peut-être aujourd'hui le domaine des applications devient-il prédominant. Si la voiture électrique devient un objet de grande diffusion elle le devra sans doute à ces batteries au lithium, légères, de grande capacité et sans danger. Mais il y a encore bien d'autres applications : la catalyse douce en biochimie par des espèces intercalées et activées par cette intercalation. Dans l'affichage lumineux un oxyde comme WO₃ comportant de vastes cages entre octaèdres WO₆ partageant des sommets (structure pérovskite «vide») joue un rôle important. Il peut être intercalé par divers cations (alcalins, alcalino-terreux, cuivre, argent par exemple) et aussi par l'hydrogène. Simultanément le matériau prend des couleurs très vives dues au peuplement de niveaux électroniques par le transfert électronique concomitant. Par exemple, agité à température ambiante dans de l'hydrogène WO₃, pratiquement incolore, devient bleu intense. Lorsque ceci est réalisé sur des couches minces en intercalant ou désintercalant par voie électrochimique au moyen d'impulsions électriques on réalise un système à affichage lumineux. La catalyse d'hydrodésulfuration des pétroles (HDS) met en jeu des solides lamellaires, les CoMos dérivés de MoS₂. On peut penser que le dibenzothiophène, molécule qui contient le soufre dont on veut se débarrasser est intercalée, activée, et qu'un courant d'hydrogène provoque alors son «craquage» et le départ de soufre en H₂S. Enfin les solides lamellaires constituent des tamis moléculaires dont l'écartement des feuillets fixe la dimension utile. On pourrait multiplier les exemples. On peut dire que ces développements vers l'aval, même s'ils font parfois oublier les études fondamentales qui ont été d'abord nécessaires, constituent tout de même la meilleure justification de l'intérêt porté à ce domaine.