

# Intercalation dans le graphite du sodium associé à des ions peroxyde

Mohammed El Gadi, Albert Hérold, Claire Hérold, Jean-François Marêché, et Philippe Lagrange

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (U.R.A. CNRS 158), Université Henri Poincaré Nancy I, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

Received November 1, 1996; accepted March 5, 1997

We have synthesized a second stage blue graphite intercalation compound, by heating at 470°C for 1 or 2 days, in a nickel or stainless steel reactor, a pyrographite sample or a single crystal immersed in liquid pure sodium previously exposed to the atmosphere or mixed with a very small amount of sodium peroxide. This compound, which is very poorly reactive, is a ternary graphite–sodium–oxygen phase, with a repeat distance of 1080 pm and the chemical formula  $\text{NaO}_{0.44}\text{C}_{5.84}$ . We have shown that its intercalated sheets are five-layered, according to the [Na–O–Na–O–Na] stacking. It appears that intercalated oxygen is in the form of  $\text{O}_2^-$  anions, so that the intercalated sheets seem to be slices of sodium peroxide, which have been cut perpendicular to its c-axis. Electrical conductivity and NMR measurements have been carried out: they show that this compound is strongly anisotropic and exhibits a metallic character.

© 1997 Academic Press

## 1. INTRODUCTION ET HISTORIQUE

Lorsqu'on considère la chimie de l'insertion des éléments donneurs d'électrons dans le graphite, on constate que le sodium se comporte de manière extrêmement différente des autres métaux alcalins. En effet, le lithium ainsi que les métaux alcalins lourds conduisent de façon simple et reproductible à des composés d'insertion riches en métal, appartenant au premier stade et répondant aux formules  $\text{MC}_6$  pour le premier et  $\text{MC}_8$  pour les autres et présentant des feuillets insérés monocouches. Il s'avère qu'au contraire, dans le cas du sodium, il n'est possible de préparer que des composés de stades très élevés: c'est ainsi que le composé binaire le plus riche que l'on connaisse actuellement, préparé sous pression normale, n'appartient qu'au quatrième stade.

C'est en 1958 pour la première fois qu'un composé binaire graphite-sodium parfaitement défini a été obtenu: en chauffant à 400°C un mélange de sodium et de graphite pendant une trentaine de minutes sous atmosphère d'hélium très pur (moins de 10 ppm d'oxygène), Asher et Wilson (1, 2) réussissaient en effet à isoler une phase violette de huitième stade répondant à la formule  $\text{NaC}_{64}$ . Ici aussi, les feuillets insérés sont monocouches et présentent de plus la même structure

“octale”, parfaitement commensurable avec celle des plans de graphène, que celle des feuillets présents dans les phases  $\text{MC}_8$  de premier stade, dont il a déjà été question.

Une vingtaine d'années plus tard, Métrot *et al.* (3) étudiaient de façon systématique la réaction de la vapeur de sodium sur le graphite dans des tubes métalliques (cuivre ou acier inoxydable) scellés sous vide. Ces auteurs obtenaient ainsi des composés binaires purs de stades 8, 7 et 6, présentant tous une distance interplanaire de 452 pm et répondant à la formule générale  $\text{NaC}_{8s}$  ( $s = \text{stade}$ ). C'est en abaissant la température de réaction qu'ils obtenaient d'ailleurs les composés les plus riches, bien que, sur le plan cinétique, cette réduction de température les contraignit bien sûr à allonger les durées de réaction. C'est ainsi qu'à 400°C, la phase  $\text{NaC}_{64}$  de stade 8 est obtenue en deux semaines, tandis qu'à 135°C et au bout de quatre mois de réaction, ils n'observent qu'un mélange de graphite vierge et de composés de stades 6, 5 et 4. Ces observations, qui confirment les résultats d'Asher et Wilson, en constituent également une extension. Néanmoins, un point essentiel se doit ici d'être souligné: l'enrichissement en sodium du composé (ou la diminution de stade), qui apparaît comme une conséquence de la réduction de la température de réaction, indique de façon très claire que les difficultés rencontrées lors de l'insertion du sodium dans le graphite sont essentiellement de nature thermodynamique. Cette remarque vient confirmer, au moins de façon partielle, l'explication du phénomène avancée par Dzurus *et al.* (4), qui proposent pour ce faire un modèle de type purement électrostatique.

Dans tous les cas, on doit signaler que des observations répétées indiquent que l'insertion du sodium dans le graphite présente de façon fréquente d'importantes irrégularités. C'est ainsi que différents auteurs (3, 4) ont avancé de longue date que la présence de faibles quantités de tiers éléments tels que l'oxygène, l'hydrogène ou l'azote pouvait vraisemblablement jouer un rôle capital dans la réaction d'intercalation.

Il est parfaitement connu que le volume d'un composé d'insertion du graphite avec un métal alcalin est systématiquement plus faible que la somme des volumes des réactifs purs. C'est la raison pour laquelle il était raisonnable d'espérer insérer de très fortes quantités d'alcalin dans

le graphite en comprimant des mélanges graphite-métal fondu. Les premières expériences réalisées dans ce sens avec le système graphite-sodium par Belash *et al.* (5) ont permis en effet de préparer des composés de formules  $\text{NaC}_2$  et  $\text{NaC}_3$ , en travaillant à des températures s'étageant entre 450 et 700°C et pour des pressions comprises entre 35 et 45 kbars. Des études plus fines, menées par Avdeev *et al.* (6), par le biais de mesures de volumes à 300°C et sous 40 kbars, ont permis à ces auteurs de caractériser une phase de premier stade, répondant à la formule  $\text{NaC}_{2,6}$ , présentant une période d'identité de 704 pm et dont les feuillets insérés seraient tri-couches. Enfin, Udod *et al.* (7) ont, pour leur part, décrit deux phases: l'une, rouge, de formule  $\text{NaC}_4$  et de distance interplanaire 799 pm, et l'autre, orange, de formule  $\text{NaC}_3$  et de distance interplanaire 803 pm. L'une et l'autre ont été préparées sous une pression de 43 kbars, à 750 et 840°C respectivement. Selon les auteurs, les feuillets insérés seraient ici des bi-couches métalliques.

On doit signaler que des feuillets insérés contenant deux couches de sodium superposées ont déjà été signalés, mais en la présence d'un troisième, voire d'un quatrième, élément. C'est ainsi qu'en faisant agir sur le graphite l'hydruure de sodium en tube de verre scellé sous vide, Guérard *et al.* (8) ont réussi à synthétiser des phases ternaires de stades compris entre 1 et 8, présentant des formules variant entre  $\text{NaHC}_{2,5s}$  et  $\text{NaHC}_{4,5s}$  ( $s = \text{stade}$ ) et des distances interplanaires comprises entre 730 et 760 pm.

Par ailleurs, Billaud *et al.* (9) ont réussi à insérer dans le graphite le sodium associé à la fois à l'azote et à l'hydrogène. Au moyen d'une réaction menée en tube d'acier inoxydable entre le graphite et un mélange de sodium et d'uranium, et en présence d'hydrogène et d'azote, à une température proche de 400°C, ces auteurs ont isolé un composé de stade 3, présentant une distance interplanaire de 752 pm et une formule chimique s'écrivant  $\text{Na}(\text{NH}_2)_{0,5}\text{C}_{10,7}$ . La maille 2D du feuillet intercalé est hexagonale et commensurable avec celle du plan de graphène, puisque son paramètre de 1230 pm est égal à cinq fois celui de la maille plane du graphène. La forte valeur de la distance interplanaire, associée à la forte concentration en sodium du composé, permet d'imaginer que les feuillets insérés sont très vraisemblablement constitués de plusieurs couches de sodium superposées.

De façon beaucoup plus récente (10, 11), un composé bleu de premier stade, avec une distance interplanaire de 921 pm et contenant simultanément des cations  $\text{Na}^+$  et des anions hydroxydes  $\text{OH}^-$ , a été obtenu en plongeant pendant plusieurs heures des échantillons de pyrographite HOPG ou des cristaux uniques de graphite dans le liquide bleu formé par la dissolution de sodium métallique dans un bain de soude fondue. Les feuillets insérés sont ici bicouches; ils comportent l'un et l'autre à la fois des anions et des cations. Leur maille 2D, qui présente une symétrie carrée avec un

paramètre de 341 pm, dérive de façon directe de la maille 3D de la soude pure dans sa forme quadratique.

Enfin, des composés ternaires ont été synthétisés, qui contiennent à la fois des ions sodium et des ions halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ). Ils sont obtenus par action sur HOPG de sodium métallique fondu additionné de petites quantités de l'un des halogénures de sodium (12). Les feuillets intercalés sont des tricouches, constituées de deux plans de sodium encadrant un plan central d'ions halogénure, selon une séquence désormais bien établie.

Nous avons montré que les métaux alcalins lourds, et tout spécialement le potassium, étaient capables de s'insérer de façon particulièrement simple et surtout de manière originale dans le graphite en présence de l'élément oxygène (13, 14). Le métal réactif contenant en effet moins de 1% atomique d'oxygène se montre capable de donner naissance à des composés de stade 1, très riches en métal, puisque contenant des feuillets bi-couches, stabilisés par la présence de très petites quantités d'oxygène dans le plan central. Les diverses phases obtenues, dont les distances interplanaires s'échelonnent entre 840 et 890 pm, répondent à la formule  $\text{KC}_4\text{O}_\varepsilon$  ( $\varepsilon = 0,07$ ), que l'on note fréquemment  $\text{KC}_4$ . Au vu de ces résultats, il nous semblait évidemment naturel de tenter des expériences analogues avec le sodium (15). Les résultats obtenus, que nous allons décrire maintenant, ont été largement positifs, bien que différant notablement de ceux recueillis dans le cas du potassium.

## 2. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES PHASES TERNAIRES GRAPHITE-SODIUM-OXYGÈNE

L'expérience est menée de la manière suivante: dans un réacteur en nickel ou en acier inoxydable, un échantillon de pyrographite HOPG ou un monocristal de graphite est immergé à une température voisine de 470°C durant plusieurs jours dans un bain de sodium liquide, préalablement oxydé par une exposition à l'atmosphère ou à un mélange d'argon et d'air. En fin de réaction, on recueille un composé bleu, qu'il est possible de séparer du milieu réactionnel par un lavage à l'alcool ou même à l'eau, en raison de sa très faible réactivité.

L'accroissement d'épaisseur de l'échantillon au cours de la réaction est compris entre 60 et 100%, et l'examen radiocristallographique de ses réflexions 00 $l$  indique que sa période d'identité est égale à 1080 pm. Ces premiers résultats permettent aisément d'imaginer que cette phase appartient très vraisemblablement au second stade.

Il a été possible de synthétiser le même composé en plongeant sous atmosphère d'argon pur une plaquette de pyrographite HOPG dans un bain de sodium liquide, additionné au préalable d'une très faible quantité de peroxyde de sodium, correspondant à une concentration d'environ 1% atomique d'oxygène.

Le composé bleu obtenu contient donc les trois éléments carbone, sodium et oxygène. Son analyse chimique est menée de la manière suivante:

- la masse de carbone est connue simplement par une pesée initiale de l'échantillon de départ
- la prise de masse en fin d'insertion fournit la somme des masses de sodium et d'oxygène insérés
- la masse de sodium inséré est déterminée après calcination à l'air de l'échantillon dans un creuset d'argent à 600°C par titrage des cendres obtenues à l'aide d'une solution chlorhydrique décinormale
- la masse d'oxygène inséré est bien sûr déduite en faisant la différence.

La formule moyenne obtenue à l'aide de mesures réalisées sur quatre échantillons différents s'écrit:  $\text{NaO}_{0,35 \pm 0,05} \text{C}_{4,75 \pm 0,05}$ . Par ailleurs, une analyse qualitative réalisée à l'aide d'un microscope électronique à transmission par dispersion de rayons X a montré que la composition de la phase ainsi isolée paraissait homogène. Nous verrons cependant dans ce qui suit qu'une étude réalisée en RMN sur le noyau de  $^{23}\text{Na}$  a montré qu'une partie du sodium présent dans le composé, donc comptabilisé lors des analyses chimiques, se trouvait en fait sous forme d'inclusions dans le composé d'insertion. Une évaluation de la quantité de sodium correspondante, réalisée à partir des spectres de RMN, permet de rectifier la formule chimique, en soustrayant la part de sodium incluse et donc non insérée. Cette quantité s'élève à environ 20% du sodium total; par conséquent, la formule chimique du composé doit dès lors s'écrire sous la forme  $\text{NaO}_{0,44 \pm 0,06} \text{C}_{5,84 \pm 0,06}$ .

On peut remarquer que l'enrichissement en oxygène du métal alcalin lors de l'intercalation est de l'ordre de 5000%.

Une tentative de synthèse a été réalisée à une température très nettement supérieure à celles indiquées précédemment, c'est-à-dire aux environs de 700°C. Le résultat de cette opération a permis d'isoler une phase ternaire, non plus de stade 2 mais 3, présentant, comme on devait s'y attendre, une période d'identité de 1415 pm ( $745 \text{ pm} + 2 \times 335 \text{ pm}$ ).

### 3. ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les intensités des réflexions 00 $l$  fournies par les diffractogrammes X ont été mesurées et la transformée de Fourier expérimentale des facteurs de diffusion correspondants (réalisée à l'aide de neuf réflexions 00 $l$ ) a été tracée, de manière à la comparer à la transformée de Fourier calculée avec le même nombre de réflexions et à partir d'un modèle structural unidimensionnel. Ce dernier a dû bien sûr être ajusté, afin de faire correspondre au mieux les profils de densité électronique expérimental et calculé, sans jamais négliger toutefois la contrainte que constitue la formule chimique.

Le meilleur accord a été réalisé pour un modèle structural comportant un feuillet inséré formé de penta-couches. Il

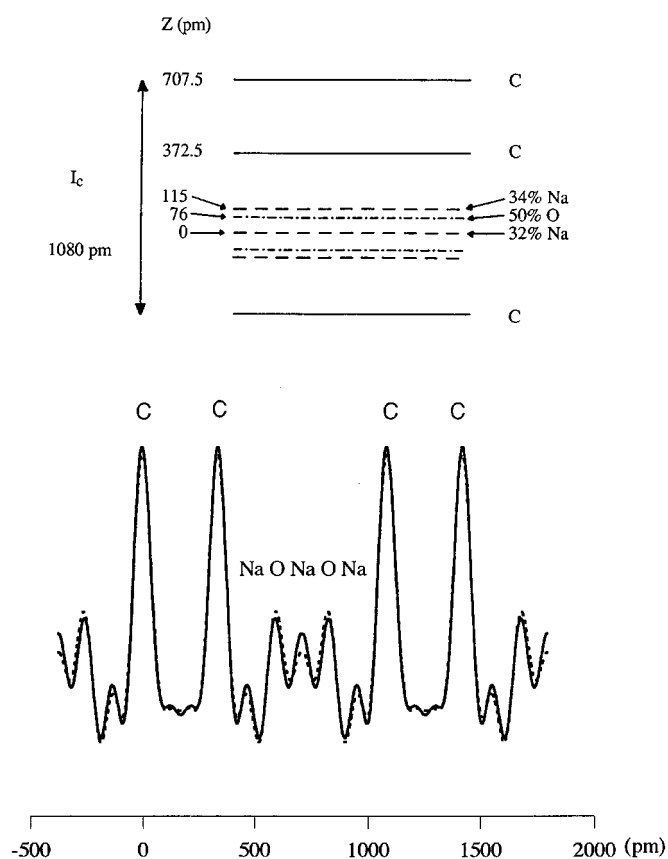


FIG. 1. Modèle structural unidimensionnel (axe  $c$ ) du composé graphite-sodium-oxygène de second stade (les cotes des différents plans atomiques sont indiquées à gauche et leurs compositions sont fournies à droite). Transformées de Fourier unidimensionnelles (axe  $c$ ) des facteurs de structure 00 $l$  du composé graphite-sodium-oxygène de second stade (trait plein, profil expérimental; traits pointillés, profil calculé à partir du modèle structural).

s'agit en fait de trois couches de sodium superposées, séparées par deux plans intermédiaires d'oxygène (Fig. 1). Les deux plans de graphène qui encadrent le feuillet inséré, sont distants de 745 pm, tandis que les deux couches de sodium extrêmes le sont de 230 pm, et les deux plans symétriques d'oxygène de 152 pm.

On peut observer que, d'une part, le sodium se répartit de manière très équitable entre les trois plans superposés et que, d'autre part, la distance qui sépare les deux couches d'oxygène correspond très exactement à celle qui sépare les deux atomes d'oxygène dans l'ion peroxyde  $\text{O}_2^{2-}$ , et qui vaut en effet 150 pm. Cette remarque permet d'imaginer que l'oxygène contenu dans le composé d'insertion pourrait en fait y être présent sous forme d'ions peroxyde. Dans une telle hypothèse, ces ions peroxyde seraient disposés perpendiculairement aux plans de graphène et donc aux plans de sodium. Cette disposition particulière est précisément celle que l'on observe dans le peroxyde libre  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (16), dont la symétrie cristalline est hexagonale (Fig. 2).

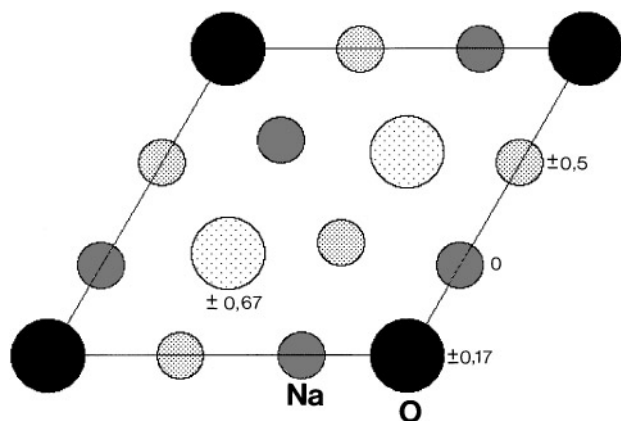


FIG. 2. Projection sur le plan (a, b) du contenu atomique de la maille élémentaire hexagonale du composé  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ( $a = 621$  pm;  $c = 446$  pm). Les grands cercles représentent les atomes d'oxygène et les petits cercles, ceux de sodium. Les atomes situés à la même cote sont repérés par un grisé identique.

La structure de ce peroxyde peut être décrite simplement de la manière qui suit. Les cations sodium se regroupent en plans parallèles, au sein desquels ils occupent les sommets de réseaux 2D hexagonaux classiques. L'empilement ABAB de ces plans dans la direction de l'axe  $c$  fait apparaître des sites octaédriques. Ces octaèdres s'enchaînent dans le plan selon des arêtes, et selon des faces dans la direction perpendiculaire (Fig. 3). Les anions moléculaires  $\text{O}_2^{2-}$ , orientés précisément selon cette direction, viennent occuper les sites constitués par la superposition de deux octaèdres (chaque oxygène de la paire s'installe dans l'un des sites octaédriques adjacents, qui échangent une face commune). Si l'on considère maintenant une double couche d'octaèdres et que l'on cherche à y placer les anions moléculaires  $\text{O}_2^{2-}$ , on constate qu'il est évidemment possible d'occuper tous les doubles sites octaédriques; mais lorsqu'on va ajouter une troisième couche d'octaèdres, ceux-ci ne seront pas utilisables, puisqu'ils ne pourront, pour aucun d'entre eux, former de paires avec des octaèdres de la couche centrale, ceux-ci étant déjà tous occupés. Il faudrait par conséquent ajouter une quatrième couche d'octaèdres pour réussir à placer de nouveau un ensemble d'ions  $\text{O}_2^{2-}$ . En poursuivant l'empilement de cette manière, on obtiendrait bien un solide de formule  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Il apparaîtrait dans ce cas des plans hexagonaux de cations, dont certains ne seraient traversés par aucune liaison oxygène-oxygène, tandis que d'autres le seraient systématiquement.

C'est la raison pour laquelle la solution adoptée par le composé  $\text{Na}_2\text{O}_2$  consiste à pourvoir en anions peroxyde les couches successives d'octaèdres d'une manière un peu plus complexe, mais aussi plus homogène. Il faut désormais considérer trois couches d'octaèdres superposées: les deux premières contiendront deux anions sur trois doubles sites disponibles, tandis que les seconde et troisième couches ne

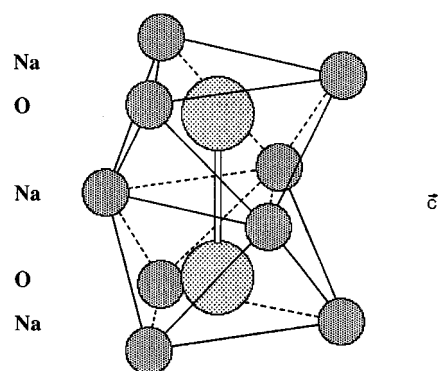


FIG. 3. Représentation d'un double octaèdre dont les sommets sont occupés par des cations  $\text{Na}^+$ . Ce double octaèdre, que l'on trouve présent dans la structure de  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , est occupé par un ion moléculaire  $\text{O}_2^{2-}$ . Les deux octaèdres sont accolés par une face commune, qui est traversée par la liaison oxygène-oxygène. Cette dernière est parallèle à l'axe  $c$  du composé  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

pourront renfermer qu'un seul anion sur trois doubles sites, puisque les deux autres ont été rendus indisponibles par le remplissage précédent; cette occupation particulière se fait de façon périodique dans les directions perpendiculaires à l'axe  $c$ , de même qu'est périodique l'empilement le long de ce même axe (Fig. 2). En d'autres termes, on peut dire qu'un plan de cations sur deux est traversé par deux liaisons oxygène-oxygène sur trois possibilités, tandis que le plan suivant est traversé par deux fois moins de liaisons oxygène-oxygène. Cette répartition, bien que plus homogène que la précédente et par conséquent plus stable, n'en reste pas moins encore inhomogène, mais il n'est pas possible de faire mieux en conservant la symétrie hexagonale. Aussi, ce caractère inhomogène de l'occupation des doubles sites octaédriques a pour effet de distordre chaque octaèdre de la manière suivante: tandis que deux faces opposées restent des triangles équilatéraux, mais de tailles légèrement différentes, les six autres faces se transforment en triangles isocèles (chaque octaèdre est caractérisé par deux distances  $\text{Na}-\text{O}$  sensiblement différentes: 232 et 246 pm).

L'ensemble de ces considérations montre en définitive qu'il est possible de découper de deux manières différentes des tranches de peroxyde de sodium perpendiculairement à son axe  $c$ , en faisant apparaître dans les deux cas la succession caractéristique de cinq couches superposées selon la séquence  $[\text{Na}-\text{O}-\text{Na}-\text{O}-\text{Na}]$ . Il suffit pour cela d'extraire du solide deux couches superposées d'octaèdres: dans un premier cas, la formule chimique de la tranche de peroxyde s'écrit  $\text{NaO}_{0,22}$  (un double site sur trois occupé) et dans le second cas, il apparaît évidemment deux fois plus d'ions peroxyde (deux doubles sites sur trois sont occupés) et la formule chimique devient  $\text{NaO}_{0,44}$ . Cette seconde manière de découper la tranche de peroxyde correspond exactement à la formule chimique du feuillet intercalé dans

le composé d'insertion. Mais ici, la distance qui sépare les deux plans de sodium extrêmes est largement plus élevée puisqu'elle atteint 446 pm. Il apparaît donc une réduction de l'écartement de près de 50% pour cette entité lors du passage de l'état libre à l'état inséré. Ceci pourrait s'expliquer dans un premier temps par le fait que des ions peroxyde ayant été éliminés de part et d'autre du feuillet découpé, les cations vont se rapprocher plus fortement du centre du feuillet, qui contient désormais les seuls anions présents dans la tranche de peroxyde.

Un cliché X dit de "Laüie monochromatique" (17), réalisé sur un cristal unique, permet de connaître la symétrie et les dimensions de la maille bidimensionnelle du feuillet intercalé. Cet examen indique clairement que cette maille est hexagonale, mais incommensurable avec celle du plan de graphène (Fig. 4); elle est tournée de presque 30° par rapport à celle du graphite, mais pas exactement, puisqu'on observe en effet deux mailles symétriques par rapport à la direction 10 du graphite, tournées de 30,7° et de 29,3° précisément. Ces deux mailles, qui coexistent systématiquement dans tous les échantillons, leur confèrent donc un caractère polysynthétique. Une détermination précise du paramètre *a* de cette maille a été réalisée à partir des réflexions *hk0* du diffractogramme: sa valeur est de 367 pm.

On peut souligner que cette dernière est en relation directe avec celle du paramètre *a* de la maille hexagonale du peroxyde  $\text{Na}_2\text{O}_2$  libre, qui vaut en effet 621 pm. Dans la tranche de peroxyde, que nous avons été amenés à découper précédemment, seuls les deux tiers des doubles sites octaédriques sont occupés par les anions peroxyde; par conséquent la maille 2D qui décrit cette tranche possède un paramètre *a* identique à celui de la maille 3D du peroxyde libre, soit 621 pm. Mais si l'on considère que dans une telle tranche 2D il n'existe qu'une seule couche d'anions peroxyde, ceux-ci ne sont plus soumis bien sûr à l'action de ceux des couches

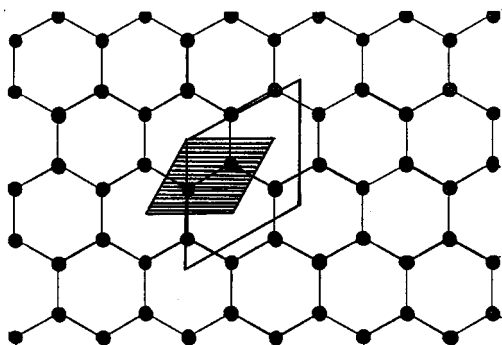


FIG. 4. Projection sur un plan de graphène de l'une des deux mailles 2D représentant le feuillet inséré (en gris, la maille 2D du plan de graphène). Ces deux mailles sont symétriques l'une de l'autre: elles sont tournées respectivement de 29,3° et de 30,7° par rapport à la direction 10 du plan de graphène; elles confèrent aux échantillons un caractère systématiquement polysynthétique. Ces mailles et celle du plan de graphène sont incommensurables entre elles.

supérieure et inférieure, comme c'était précisément le cas dans le peroxyde massif; par conséquent, il n'existe plus de doubles sites octaédriques privilégiés dans la couche, et l'on peut admettre qu'ils deviennent tous équivalents, par exemple au moyen d'une occupation statistique homogène, soit 2/3 d'ion  $\text{O}_2^{2-}$  par site (Fig. 5). Cette nouvelle répartition provoque évidemment une réduction des dimensions de la maille bidimensionnelle qui décrit la tranche de peroxyde: son aire devient trois fois plus faible et son paramètre *a*, qui est divisé par  $\sqrt{3}$ , devient égal à 358 pm. On a vu qu'intercalée, cette tranche présente un paramètre de maille de 367 pm; elle ne subirait donc qu'une faible dilatation dans les directions parallèles aux plans de graphène lors de l'insertion (2,5%).

Ce résultat vient encore conforter l'idée selon laquelle ce serait bien une tranche de peroxyde  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , qui serait intercalée dans le graphite. En plus de l'explication que nous avons avancée précédemment pour rendre compte de l'aplatissement de la tranche insérée, on peut penser aussi que la pression des plans de graphène réduirait également la taille du feuillet dans la direction de l'axe *c*. Toutefois, cet applatissement ne serait que faiblement compensé par une très légère dilatation dans les directions perpendiculaires à celui-ci. Ce phénomène serait sans doute rendu possible par le fait que le taux d'occupation des sites octaédriques n'étant que de deux tiers, il existe une réserve d'espace vide suffisante, pour permettre une compression globale du feuillet intercalé.

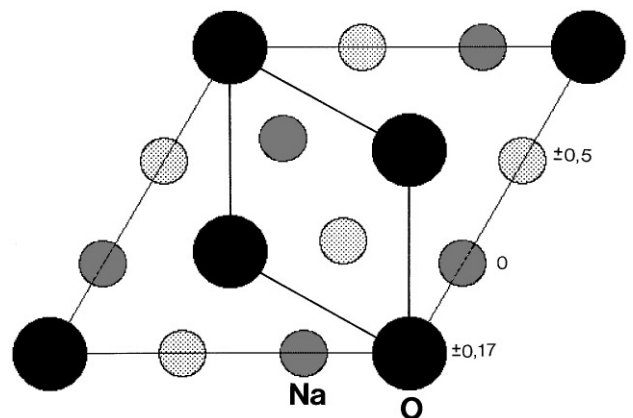


FIG. 5. Projection sur le plan (a, b) du contenu atomique de la maille hexagonale 2D d'une tranche de peroxyde  $\text{Na}_2\text{O}_2$  découpée perpendiculairement à l'axe *c* du composé. Les grands cercles représentent les positions des atomes d'oxygène et les petits cercles, les atomes de sodium. Les cotes des positions atomiques sont notées dans le même repère que celui de la Fig. 2 (maille tridimensionnelle de  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ). Les atomes situés à la même cote sont repérés par un gris identique. Le taux d'occupation des doubles sites octaédriques par les ions peroxyde est de 2/3. Les barycentres de ces doubles sites sont tous situés à la même cote (zéro); il en résulte que la maille 2D que l'on doit retenir pour décrire le feuillet est trois fois plus petite que celle de départ: elle est située au centre de la figure et est tournée de 30° par rapport à la projection de la maille de  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

Des mesures d'intensité de réflexions  $hkl$  ont été réalisées le long de lignes  $hk$  correspondant d'une part au sous-réseau graphitique et d'autre part au sous-réseau incommensurable de l'insérat. Ces expériences mettent clairement en évidence le fait que la séquence d'empilement des plans de graphène et des feuillets d'insérat successifs doit s'écrire de la manière suivante  $AzBA\alpha BA\alpha$  (A et B représentent les plans de graphène, tandis que  $\alpha$  correspond au feuillet intercalé). Ce résultat permet d'une part d'affirmer que les feuillets d'insérat occupent systématiquement toujours la même position dans la direction de l'axe  $c$  et que le paramètre  $c$  du composé est égal à une seule fois la période d'identité. Il indique d'autre part que l'intercalation dans un intervalle graphitique sur deux de la tranche de peroxyde de sodium ne modifie en rien l'empilement des plans de graphène, qui conservent en effet leurs positions régulièrement alternées A et B, comme ils les occupent déjà dans la variété hexagonale du graphite vierge. Ces plans, en définitive, ne font que s'écarter les uns des autres afin d'accueillir l'insérat, constitué ici d'une double couche d'octaèdres déformés, aux sommets desquels sont installés les ions  $\text{Na}^+$ , et qui contiennent des ions peroxyde, à raison d'un taux statistique d'occupation de  $2/3$ .

Un enregistrement très fin des réflexions  $00l$  du composé que nous venons de décrire nous a permis en fait d'y distinguer deux phases très proches, puisque correspondant à deux périodes d'identité de 1077 et de 1082 pm respectivement. Le dédoublement correspondant des réflexions est si peu sensible qu'on ne l'observe véritablement que pour les ordres élevés (7 ou 8). Il nous est permis de penser que ces deux phases, si voisines, présentent très vraisemblablement le même ordre bidimensionnel pour l'intercalat.

Nous avons évalué le coefficient de dilatation thermique du composé dans une large gamme de températures s'étageant entre 10 et 300 K. Aux basses températures, ce coefficient reste quasiment nul (entre 10 et 100 K): il s'agit là d'un comportement tout à fait classique pour un composé d'insertion du graphite. De 200 K à la température ambiante au contraire, il prend une valeur finie, quasiment fixe et égale à  $40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ : c'est une valeur exactement comparable à celle du coefficient de dilatation du composé binaire  $\text{KC}_8$ .

L'étude radiocristallographique a permis également de mesurer l'accroissement de la distance carbone-carbone dans le plan de graphène après insertion: elle atteint 0,7 pm. Utilisant la relation de Pietronero-Strässler (18), il nous est possible d'évaluer le transfert de charge vers le plan de graphène, qui atteindrait 0,04 électron par atome de carbone. Si par ailleurs, nous considérons que, dans le feuillet inséré, les sodium sont totalement ionisés et que les atomes d'oxygène se trouvent bien présents sous forme d'anions peroxyde, on peut calculer à partir de la formule un transfert de charge "chimique", qui s'élève à 0,096 électron par carbone. L'important écart qui existe entre ces deux valeurs

suggère que l'ionisation du sodium n'est vraisemblablement pas totale dans le feuillet inséré. Ce résultat pourrait s'accorder avec le fait que le potentiel de première ionisation du sodium est très sensiblement supérieur à celui du potassium, d'environ 20%.

#### 4. ETUDE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Nous devons tout d'abord souligner la remarquable stabilité chimique de ce composé graphite-sodium-oxygène. Il est en effet possible de le manipuler à l'air sans précautions particulières et même de le nettoyer à l'eau sans l'altérer de façon sensible. Ce phénomène, qui s'oppose de façon radicale à ce qu'on observe avec les composés binaires graphite-alcalin, doit être mis en relation avec le fait que, dans le ternaire, le feuillet intercalé ne contient pas uniquement des cations, comme c'est le cas dans les phases binaires, mais également des anions. Les attractions qu'exercent entre eux cations et anions confèrent ainsi au feuillet une cohérence interne qui, bien sûr, n'existe pas dans un feuillet mono-couche constitué exclusivement d'ions chargés positivement. On peut penser que cette cohérence intrinsèque du feuillet amoindrit considérablement sa mobilité et réduit du même coup sa réactivité envers les espèces chimiques mises en présence à leur périphérie, et ce, malgré le fort pouvoir oxydant de ces espèces (oxygène, eau).

L'appartenance au second stade du composé fait qu'il comporte évidemment une lacune de Van der Waals sur deux inoccupée, et par conséquent capable d'accueillir une seconde espèce insérée. Nous avons donc tenté une expérience de "bi-insertion" (19) en plaçant dans un tube de verre scellé sous vide un échantillon du composé ternaire de second stade, d'un côté et de l'autre, un excès de métal alcalin lourd pur. L'ensemble est ensuite porté à une température comprise entre 150 et 200°C: l'alcalin est alors liquide et établit dans l'enceinte du tube une pression de vapeur métallique de l'ordre de  $10^{-2}$  mm Hg.

Dans un premier temps, le métal alcalin vient s'installer dans les intervalles graphitiques vides. Localement apparaît donc un composé de bi-insertion, qui est caractérisé par une alternance régulière de feuillets intercalés tantôt pentacouches  $[\text{NaONaONa}]$  et tantôt mono-couches (métal alcalin pur). De ce fait, la période d'identité de la phase quaternaire obtenue n'est autre que la somme des distances interplanaires du ternaire (745 pm) et du binaire  $\text{MC}_8$ , (K, 535 pm; Rb, 565 pm; Cs, 592 pm). Les données radiocristallographiques expérimentales fournissent en effet les trois valeurs numériques suivantes pour les périodes d'identité:

1288 pm pour le quaternaire contenant le potassium,  
1320 pm pour le quaternaire contenant le rubidium,  
1345 pm pour le quaternaire contenant le césium.

Ces différentes phases, qui sont en réalité des composés métastables, n'ont jamais pu être isolées. Au cours du temps

en effet, alors que croît la quantité relative de composé de bi-insertion au détriment de la phase ternaire de départ, commence à se manifester simultanément une attaque par le métal alcalin des feuillets insérés sodium–oxygène.

Si l'on prend comme exemple le cas du potassium, on constate que ce dernier chasse le sodium et utilise à son profit l'oxygène présent dans les feuillets penta-couches, de manière à construire des bi-couches de potassium (13): il se forme donc localement de petites quantités du composé quasi-binaire  $KC_4$ . Par conséquent, deux réactions simultanées se font concurrence, dont l'une consiste pour le potassium à coloniser les intervalles graphitiques vides en s'y installant sous forme de mono-couches, tandis que l'autre conduit ce même potassium à expulser le sodium des intervalles occupés, afin de faire naître des domaines où croissent des bi-couches métalliques, grâce à l'oxygène récupéré au départ du sodium.

Cette compétition se poursuit au cours du temps, la phase de bi-insertion et le composé  $KC_4$  voyant leurs proportions augmenter à mesure que disparaît la phase ternaire graphite–sodium–oxygène.

Bientôt cependant, les feuillets penta-couches (sodium–oxygène) de la phase de bi-insertion sont eux-mêmes attaqués par la vapeur de potassium. Là encore apparaît une expulsion du sodium, accompagnée du remplacement des feuillets précédents par des bi-couches de potassium. Une ségrégation s'opère dès lors, qui conduit à ce que, dans certains domaines, se rassemblent les mono-couches de potassium et dans d'autres, les bi-couches. On aboutit en fin de compte à un mélange biphasé, qui contient à la fois la phase  $KC_8$  et le composé  $KC_4$ , tous deux de premier stade. En poursuivant suffisamment longtemps l'opération, on voit s'établir en définitive un réel état d'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire un système ne contenant plus que la phase  $KC_8$  pure.

## 5. ETUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Des mesures de résistivité électrique ont été réalisées sur des échantillons massifs préparés à partir de graphite pyrolytique. Ceux-ci sont découpés sous forme de disques de 4 mm de diamètre et d'épaisseur bien définie atteignant quelques dixièmes de millimètres. Les mesures ont été effectuées à la fois dans la direction parallèle aux plans de graphène ( $\rho_a$ ) au moyen d'une méthode inductive sans contact, et dans la direction perpendiculaire ( $\rho_c$ ) à l'aide d'un dispositif à doubles contacts coaxiaux placés sur chacune des faces de l'échantillon. Ces techniques originales ont toutes deux été mises au point au laboratoire (20, 21). Les mesures ont été réalisées dans une gamme de températures s'étageant de 4,2 à 295 K.

Le tableau 1 fournit les valeurs de  $\rho_a$  et de  $\rho_c$  pour les valeurs extrêmes des températures, ainsi que la valeur de l'anisotropie de résistivité  $A$ , définie comme le rapport  $\rho_c/\rho_a$ .

**TABLEAU 1**  
Résistivités électriques  $\rho_a$  et  $\rho_c$  et anisotropie de résistivité, en fonction de la température, du composé graphite–sodium–oxygène de second stade

$\rho_a$ ( $\mu\Omega$ cm)			$\rho_c$ ( $\Omega$ cm)		$A$	
295 K	4,2 K	RRR <sup>a</sup>	295 K	4,2 K	295 K	4,2 K
10	2,88	3,47	3,46	2,87	$3,46 \cdot 10^5$	$9,96 \cdot 10^5$

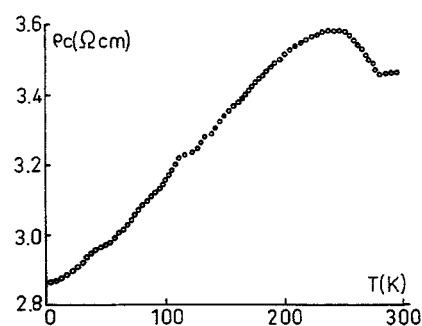
<sup>a</sup> Rapport de résistivité résiduelle.

Sur la Figure 6 par ailleurs, est représentée l'évolution en fonction de la température de la résistivité axiale  $\rho_c$ .

La résistivité  $\rho_a$  à la température ambiante apparaît comme très nettement inférieure à celles de la plupart des composés ternaires contenant des feuillets insérés poly-couches. Mais son évolution thermique est tout à fait comparable à celle de l'ensemble des composés d'insertion du graphite: il s'agit en effet d'une évolution caractéristique d'un comportement quasi-métallique. Aux basses températures,  $\rho_a$  tend vers une valeur résiduelle de 2,88  $\mu\Omega$  cm, qui confère à l'échantillon un rapport de résistivité résiduelle ( $RRR = \rho_a(295 \text{ K})/\rho_a(4,2 \text{ K})$ ) de 3,47.

La résistivité  $\rho_c$  présente un maximum au voisinage de 245 K. Aux températures inférieures à cette valeur, se manifeste donc un comportement métallique, tandis qu'aux températures supérieures, ce comportement est inversé. On explique qualitativement ce comportement de la manière suivante: à basse température, c'est un processus lié à la présence de défauts dans l'échantillon qui gouverne le comportement de la résistivité axiale, tandis qu'aux températures élevées, c'est au contraire un processus d'interactions électrons–phonons qui devient prédominant. Le maximum de résistivité s'explique donc par la superposition des deux phénomènes, qui varient de façon inverse lorsque croît la température.

Pour ce qui concerne l'anisotropie de résistivité, elle apparaît comme particulièrement élevée (presque  $10^6$  à la



**FIG. 6.** Evolution en fonction de la température de la résistivité du composé ternaire graphite–sodium–oxygène de stade 2, dans la direction perpendiculaire aux plans carbonés ( $\rho_c$ ).

température d'ébullition de l'hélium), mais ne varie que peu avec la température.

Des expériences réalisées en RMN du  $^{13}\text{C}$  et du  $^{23}\text{Na}$  ont été entreprises sur de gros échantillons massifs du composé ternaire graphite-sodium-oxygène ( $4,5 \times 7 \times 11 \text{ mm}^3$ ).

Les résultats obtenus sur le noyau de  $^{13}\text{C}$  montrent une raie de résonance, qui s'affine et devient plus symétrique, à mesure que l'angle que font entre eux l'axe  $c$  et le champ magnétique appliqué évolue de  $0^\circ$  jusqu'à  $90^\circ$ . Par rapport à la référence que constitue le benzène liquide et lors de cette évolution, cette raie se déplace de  $-62,65 \text{ ppm}$  à  $+7,27 \text{ ppm}$ ; ceci correspond à une anisotropie du déplacement de  $-69,92 \text{ ppm}$ . Ces déplacements, paramagnétique pour le premier et diamagnétique pour le second (22, 23), sont en relation avec le caractère métallique du composé d'insertion.

Dans une première approximation, on admet généralement que le transfert de charge du feuillet inséré vers le plan de graphène est proportionnel au déplacement mesuré, lorsque champ magnétique appliqué et axe  $c$  sont perpendiculaires. Ce transfert électronique a été évalué à 0,06 électron par atome de carbone. On constate que cette valeur est comprise entre celle déterminée par voie cristallographique et celle calculée à partir de la formule chimique, qui, rappelons-le, suppose que l'ionisation du métal alcalin est totale.

Les résultats obtenus sur le noyau de  $^{23}\text{Na}$  montrent tout d'abord qu'une raie fine de résonance présentant un déplacement de  $+1130 \text{ ppm}$  (le cation  $\text{Na}^+$  étant choisi comme référence), indépendant de l'angle que font entre eux l'axe  $c$  de l'échantillon et le champ appliqué, doit être attribué à la présence de sodium métallique en inclusions entre les plans de graphène, et donc non inséré. Une quantité proche de 20% du sodium total se trouverait ainsi sous forme de métal massif inclus. Cette observation nous a conduit à rectifier la formule chimique du composé, obtenue à partir de l'analyse élémentaire.

La raie principale de résonance du  $^{23}\text{Na}$  correspondant au sodium inséré est composée en fait de deux raies, dont l'existence traduit la présence de deux sites privilégiés pour le sodium. Le rapport des aires de ces deux raies, voisin de  $3/7$ , permet de penser que la plus importante correspondrait aux ions  $\text{Na}^+$  placés sur les couches externes du feuillet inséré, tandis que la plus faible serait attribuée à la présence des cations de la couche centrale. Rappelons, à ce sujet, que l'étude radiocristallographique permettait de répartir les sodium du feuillet inséré de la manière suivante: 3 atomes au centre du feuillet pour 6 atomes sur les couches externes. Cette bonne concordance qualitative vient encore étayer le modèle proposé.

## 6. CONCLUSION

L'originalité de la phase bleue de second stade que nous avons préparée réside essentiellement dans le fait que le

feuillet qui y est inséré apparaît comme un tranche de peroxyde de sodium. C'est à notre connaissance la première fois que des ions peroxyde sont insérés dans le graphite; il est intéressant de souligner que, dans le feuillet, ces anions moléculaires se positionnent de façon exactement perpendiculaire aux plans de graphène. Par ailleurs, le composé ternaire homologue de stade 3 a pu également être isolé.

Nous devons enfin insister tout particulièrement sur la remarquable stabilité chimique de ces composés, qui permet, on l'a vu, de les manipuler à l'air sans précautions particulières et de les plonger dans l'eau sans qu'ils subissent d'altération sensible.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier J. Conard, M. Lelaurain et E. McRae pour les mesures physiques ou cristallographiques, qu'ils ont bien voulu réaliser sur les échantillons graphite-sodium-oxygène synthétisés. Ils remercient également D. Berger et A. W. Moore, qui leur ont fourni gracieusement les échantillons de graphite pyrolytique.

## RÉFÉRENCES

1. R. C. Asher et S. A. Wilson, *Nature* **181**, 409 (1958).
2. R. C. Asher, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **10**, 238 (1959).
3. A. Métrot, D. Guérard, D. Billaud, et A. Hérol, *Synth. Met.* **1**, 363 (1979-1980).
4. M. L. Dzurus, G. R. Hennig, et G. L. Montet, "Proc. 4th Conf. Carbon (Buffalo)," p. 165. 1960.
5. I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O. V. Zharikov, et V. A. Palnichenko, *Solid State Commun.* **64**, 1445 (1987).
6. V. V. Avdeev, V. A. Nalimova, et K. N. Semenenko, *Synth. Met.* **38**, 363 (1990).
7. I. A. Udod et V. K. Genchel, *High Pressure Res.* **8**, 581 (1992).
8. D. Guérard, N. El Alem, C. Takoudjou, et F. Rousseaux, *Synth. Met.* **12**, 195 (1985).
9. D. Billaud et A. Hérol, *Carbon* **16**, 301 (1978).
10. A. Hérol, M. Lelaurain, et J. F. Maréché, *C. R. Acad. Sc. Paris, série II* **312**, 361 (1991).
11. A. Hérol, M. Lelaurain, et J. F. Maréché, *Mater. Sc. Forum.* **91-93**, 89 (1992).
12. A. Hérol, M. Lelaurain, J. F. Maréché, et E. McRae, *C. R. Acad. Sc. Paris, série II b* **321**, 61 (1995).
13. C. Hérol, M. El Gadi, J. F. Maréché, et P. Lagrange, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **244**, 41 (1994).
14. M. El Gadi, C. Hérol, et P. Lagrange, *Carbon* **32**, 749 (1994).
15. M. El Gadi, A. Hérol, C. Hérol, P. Lagrange, M. Lelaurain, et J. F. Maréché, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **244**, 29 (1994).
16. R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structure," Vol. 1, p. 169. Interscience, New York 1983.
17. J. Clément, P. Lagrange, D. Guérard, et F. Rousseaux, *Analisis* **18**, 19 (1990).
18. L. Pietronero et S. Strässler, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 593 (1981).
19. A. Essaddek, C. Hérol, et P. Lagrange, *C. R. Acad. Sc. Paris, série II* **319**, 1009 (1994).
20. E. McRae, J. F. Maréché, et A. Hérol, *J. Phys. E* **13**, 241 (1980).
21. J. F. Maréché, E. McRae, A. Bendriss-Rerhrhaye, et P. Lagrange, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 477 (1986).
22. J. Conard et H. Estrade, *Mater. Sci. Eng.* **31**, 173 (1977).
23. J. Conard, H. Estrade, P. Lauginie, M. El Makrini, P. Lagrange, et D. Guérard, *Synth. Met.* **2**, 261 (1980).