

Sur un Diagramme Ionicité-Structure pour les Composés Intercalaires Alcalins des Sulfures Lamellaires

JEAN ROUXEL

Laboratoire de Chimie Minérale A (E.R.A. 472) UER de Chimie, B.P. 1044-44037
Nantes Cédex, France

Received April 14, 1975; in revised form September 19, 1975

Une discussion des types structuraux des composés intercalaires est donnée. La coordinence, octaédrique ou trigonale prismatique, prise par le cation A^+ entre feuillets TS_2 est fonction de trois facteurs: sa taille, le taux d'insertion, la nature de la liaison T-S. Il est possible d'établir une relation entre le type structural et l'ionicité des liaisons présentes. Un diagramme général peut être construit; il est susceptible d'être utilisé à la prévision des types structuraux et permet d'interpréter les phases de stade II.

The structure of alkali-metal intercalation compounds in layer disulfide host lattices is discussed. The sulfur surrounding of the alkali-metal (octahedral or trigonal prismatic) is a function of the size of the A^+ ion, the amount of intercalated atoms, and the nature of the T-S bond. It is possible to study the relationship between the structural models and the ionicity of the bonds. Such a diagram could be used to predict the structures to be expected. A discussion of the second stage phases is given.

Introduction

Les chalcogénures lamellaires des éléments de transition peuvent se décrire sur la base d'une succession de feuillets bidimensionnels infinis TX_2 ($X = S, Se, Te$) parallèles entre eux, et construits à partir de deux couches anioniques enserrant une couche cationique. A l'intérieur des feuillets les liaisons sont fortes et la coordinence, octaédrique ou trigonale prismatique, de l'élément T vis à du chalcogène, permet de distinguer entre structures de type CdI_2 ou de type NbS_2 . Entre feuillets successifs existent au contraire des forces faibles, assimilables à des interactions de Van der Waals. Elles autorisent un glissement feuillet sur feuillet en relation avec le polytypisme, mais aussi un écartement des feuillets par le jeu de diverses insertions chimiques.

Nous avons décrit antérieurement (1-4) les types structuraux des composés intercalaires

formés entre les métaux alcalins et les sulfures TS_2 à structure CdI_2 . Les nombreuses phases A_xTS_2 ($0 < x \leq 1$) peuvent être classées d'une part en fonction du fait que l'alcalin occupe tous les espaces interfeuillets ou seulement un sur deux ou un sur quatre (phases de stades I, II, IV, ...), et d'autre part en fonction de la coordinence exercée vis à vis du soufre. Ainsi pour les phases I on distinguera entre phases Ia où l'alcalin est en coordinence octaédrique et phases Ib où son environnement est trigonal prismatique (Fig. 1).

Diagramme Ionicité—Structure pour les Phases I

La coordinence prise par l'alcalin entre feuillets TS_2 successifs dépend de trois facteurs:

—la taille de l'alcalin: les plus gros tendent à exercer la coordinence prismatique, les plus petits la coordinence octaédrique.

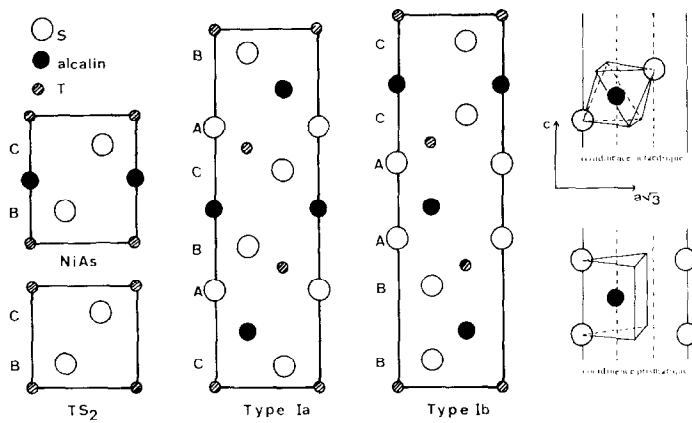


FIG. 1. Types structuraux dans les intercalaires.

—la quantité insérée: les systèmes Na-TiS₂ et K-ZrS₂ présentent chacun une phase Ia et une phase Ib. Le type octaédrique correspond aux taux d'insertion les plus forts.

—la nature de la liaison T-S au sein des feuillets TS₂ du réseau d'accueil: plus elle est ionique et plus elle favorise la forme octaédrique Ia. Ainsi K₁ZrS₂ est octaédrique alors que K₁TiS₂ est trigonal prismatique.

Ces facteurs ont été interprétés et expliqués (2) en tenant compte du fait qu'un octaèdre s'accommode mieux qu'un prisme triangulaire de charges élevées sur les anions (5).

Le but de ce travail est de les relier dans un diagramme unique faisant apparaître l'évolution des types structuraux et susceptible de servir à leur prévision.

L'effet de la taille de l'inséré peut être exprimé par un facteur qui est le rapport $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$. Ce rapport pourrait d'ailleurs

être remplacé par la quantité $\Delta c/a$ où c est l'écartement des feuillets, lié à la taille de l'inséré, alors que le paramètre a est en relation avec le diamètre de l'anion.

Il est plus difficile de traduire quantitativement les autres facteurs. Gamble a proposé récemment (6) de rendre compte des stabilités relatives des environnements octaédrique ou trigonal prismatique dans les chalcogénures binaires TX₂ eux-mêmes, en exprimant le rapport rayon du cation/rayon de l'anion, en fonction de l'ionocité de la liaison T-X. Madhakur (7) utilise dans le même but un modèle plus covalent. Cette ambiguïté n'existe pas au niveau de la liaison alcalin-soufre dans les composés intercalaires: diverses mesures physiques, et notamment les études de knight shift par RMN (8), ainsi que le comportement chimique de ces phases, établissent le caractère ionique de la liaison A-S.

TABLEAU I

IONICITÉ POUR LES PHASES A_xZrS₂ DE TYPE I

A	r_A^+/r_S^{2-}	$\Delta\chi$	$f_i A-S$	x	$i = xf_i$
Li	0.40	1.5	0.43	Ia $0.25 < x \leq 1$	$0.107 < i \leq 0.43$
Na	0.55	1.6	0.47	Ia $0.64 < x \leq 1$	$0.30 < i \leq 0.47$
K	0.75	1.7	0.51	Ia $x = 1$	$i = 0.51$
				Ib $0.42 < x < 0.71$	$0.21 < i < 0.36$
Rb	0.81	1.7	0.51	Ib $0.54 < x < 0.75$	$0.28 < i < 0.38$
Cs	0.92	1.8	0.55	Ib $0.56 < x < 0.66$	$0.31 < i < 0.36$

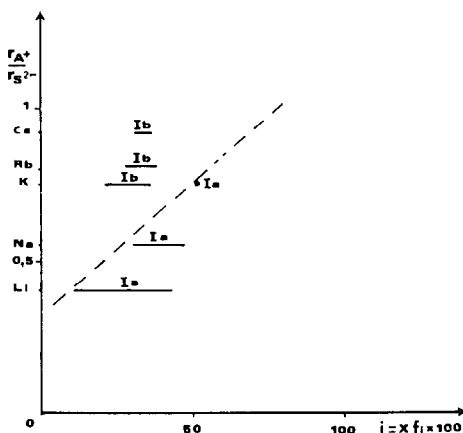


FIG. 2. Domaines d'existence des phases A_xZrS_2 dans le diagramme $r_{A^+}/r_{S^{2-}}$ en fonction de $i = x f_i$.

Cependant des complications nouvelles surgissent en raison de la non stoechiométrie et de l'existence de phases II.

Pour une série d'intercalaires alcalins correspondant à la même structure d'accueil nous avons porté le rapport $r_{A^+}/r_{S^{2-}}$ en fonction de l'ionicité de la liaison A-S, étant admis que le feuillet TS_2 étant le même, son effet est constant tout au long de la série. L'ionicité de la liaison est la grandeur définie par Pauling (9): pour une liaison A-B elle est donnée par

$$f_i(A-B) = 1 - \exp\left[-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2\right]$$

expression dans laquelle χ_A et χ_B sont les électronégativités de A et de B. Les rayons ioniques utilisés sont ceux de Shannon et

Prewitt (10). En faisant intervenir le domaine d'existence de chaque phase et en portant $r_{A^+}/r_{S^{2-}}$ en fonction de la quantité $i = x f_i(A-S)$, on obtient une horizontale pour chaque phase A_xTX_2 . Le Tableau I représente les valeurs calculées pour les phases A_xZrS_2 de type I, particulièrement nombreuses et comportant trois phases Ia à coordinence octaédrique et trois phases Ib prismatiques. Les résultats sont illustrés sur la Fig. 2. La séparation entre "domaine" octaédrique et "domaine" prismatique est manifeste. De plus les trois limites inférieures obtenues pour l'expression i dans le cas des phases Ia sont sensiblement alignées sur une droite qui peut être considérée comme la limite de stabilité de la coordinence octaédrique. La non stoechiométrie des phases Ia, illustrée par le facteur x , joue ici un rôle capital: on peut admettre que la teneur minimum en alcalin correspond à la limite de stabilité du modèle Ia.

L'intérêt de tels diagrammes serait d'y regrouper toutes les séries d'intercalaires. Ceci est possible en faisant intervenir un facteur supplémentaire qui est l'ionicité f'_i de la liaison T-X dans les feuilletts TX_2 , ionicité qui agit sur la charge effective de l'anion aussi bien que la liaison A-X. Les conclusions des paragraphes précédents (et notamment la comparaison $K_1TiS_2-K_1ZrS_2$), montrent qu'il faut utiliser comme variable l'expression $i' = x f'_i f_i$.

Pour un même type de structure d'accueil, le type CdI_2 , représenté par TiS_2 et ZrS_2 ,

TABLEAU II

IONICITÉ ET STRUCTURE POUR LES INTERCALAIRES DE TYPE I CORRESPONDANT A UNE STRUCTURE D'ACCUEIL CdI_2

A	$f_i f'_i$	$TiS_2 \quad f'_{iTi-S} = 0.22$		$f_i f'_i$	$ZrS_2 \quad f'_{iZr-S} = 0.26$	
		x	$i' = x f_i f'_i$		x	$i' = x f_i f'_i$
Li	0.095			0.111	Ia $0.25 < x \leq 1$	$0.028 < i' \leq 0.111$
Na	0.103	Ia $0.79 < x \leq 1$	$0.0812 < i' \leq 0.103$	0.122	Ia $0.64 < x \leq 1$	$0.078 < i' \leq 0.122$
		Ib $0.38 < x < 0.72$	$0.039 < i' < 0.074$			
K	0.112	Ib $0.28 < x \leq 1$	$0.031 < i' \leq 0.112$	0.133	Ia $x = 1$	0.133
					Iab $x = 0.86$	0.114
Rb	0.112	Ib $0.42 < x \leq 1$	$0.047 < i' \leq 0.112$	0.133	Ib $0.42 < x < 0.71$	$0.056 < i' < 0.094$
						Ib $0.54 < x < 0.75$
Cs	0.121	Ib $0.56 < x \leq 1$	$0.068 < i' \leq 0.121$	0.143	Ib $0.56 < x < 0.66$	$0.080 < i' < 0.094$

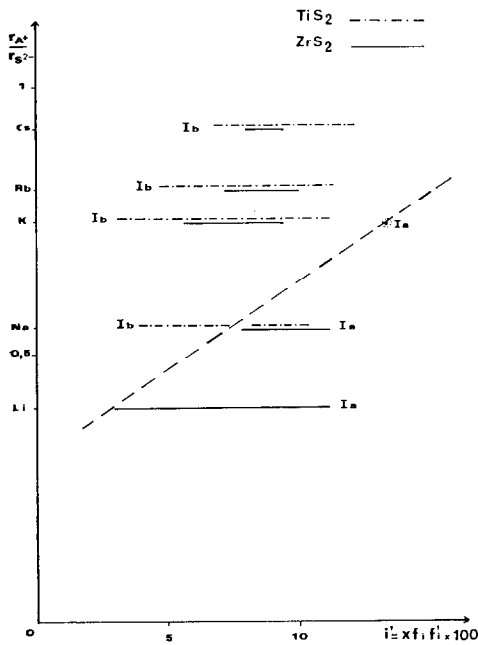


FIG. 3. Domaines d'existence des phases A_xMS_2 dans le diagramme $r_{A^+}/r_{S^{2-}}$ en fonction de $i' = x f_i f'_i$.

TABLEAU III
LE DIAGRAMME Na-VS₂

$f'_i V-S$	$f_i f'_i$	x	$i' = x f_i f'_i$
0.18	0.085	$0.3 < x \leq 1$	$0.0255 < i' \leq 0.085$

nous avons considéré le rapport $r_{A^+}/r_{S^{2-}}$ en fonction de i' .

Le Tableau II donne les valeurs numériques calculées pour les différentes phases A_xTiS_2

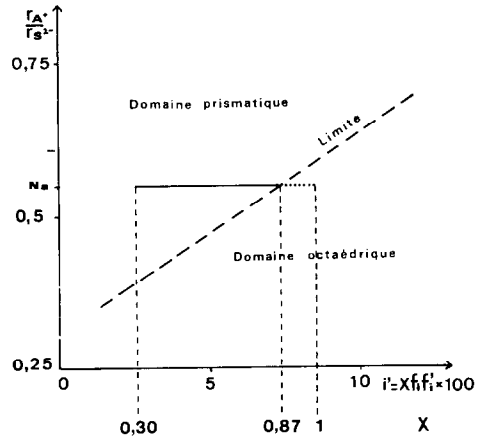


FIG. 4. Application aux composés Na_xVS_2 ($0.30 < x \leq 1$).

et A_xZrS_2 . L'ensemble est illustré par la Fig. 3. Il est possible de tracer une limite nette entre domaine octaédrique et domaine prismatique pour l'alcalin.

Ce diagramme pourrait être utilisé à la prévision des types structuraux des intercalaires susceptibles d'être obtenus avec les chalcogénures TX_2 de type CdI_2 . Nous l'avons appliqué au système Na-VS₂ de Wiegiers (11) avec $0.30 < x \leq 1$ (Tableau III). Il apparaît (Fig. 4) que l'on doit rencontrer essentiellement une phase prismatique Ib, la limite supérieure pour x ne pouvant pas toutefois excéder la valeur 0.87. Par ailleurs un étroit domaine octaédrique Ia est possible au voisinage de $x = 1$. Ceci est tout à fait en accord avec les résultats de Wiegiers: une phase prismatique est observée pour les plus faibles valeurs de x et bien que la limite supérieure n'en soit pas donnée, les variations

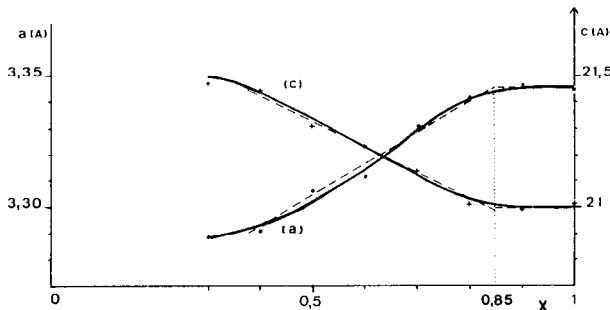


FIG. 5. Valeurs de a et c pour les compositions Na_xVS_2 ($0.30 < x \leq 1$), d'après Wiegiers.

TABLEAU IV
LES PHASES DE TYPE II

A	TiS ₂		ZrS ₂	
	x	2i'	x	2i'
Na	0.17 < x < 0.33	0.033 < 2i' < 0.068	x = 0.32	0.078
K	0.14 < x < 0.16	0.031 < 2i' < 0.036	0.18 < x < 0.30	0.048 < 2i' < 0.080
Rb	0.12 < x < 0.32	0.027 < 2i' < 0.072	0.33	0.88
Cs	0.08 < x < 0.10	0.019 < 2i' < 0.024	0.37	0.106

des paramètres *a* et *c* (Fig. 5) suggèrent qu'elle est voisine de 0.85. On peut noter d'autre part que le paramètre *c* de cette phase décroît si *x* augmente conformément à nos observations (2). Par ailleurs Wiegiers a signalé que les échantillons riches en sodium (*x* > 0.8) étaient souvent contaminés par une forme isomorphe de NaTiS₂ et NaCrS₂ (structure Ia). Nous pensons donc que le système Na-VS₂ comporte une phase prismatique Ib (0.30 < *x* < 0.85) et une phase octaédrique avec *x* ≈ 1.

Un diagramme identique doit être possible pour les intercalaires dérivés de structures d'accueil à sandwich prismatique (NbS₂, MoS₂). Les travaux concernant ces phases sont nombreux, cependant les seules données structurales précises sont celles fournies par Jellinek (12) pour quelques compositions A_xNbS₂. La stoechiométrie n'a pas été étudiée.

Le Problème des Phases II

Un problème important dans le cas des systèmes d'intercalaires est celui des phases de type II où l'alcalin n'occupe plus qu'un sur deux des feuillets vides du réseau d'accueil. Aucune méthode de détermination structurale analogue à celle que nous avons mise au point pour les phases de type I (4) n'a pu encore être avancée.

Une phase de type II A_xTX₂ peut se formuler A_{2x}[XTX]□[XTX]. En considérant un peuplement 2*x* et en raisonnant comme précédemment, les différentes phases II identifiées à ce jour mènent aux valeurs du Tableau IV. Ces valeurs reportées sur la Fig. 6, et

confrontées à la frontière entre modèle octaédrique et modèle prismatique telle qu'elle a été trouvée ci-dessus, suggèrent pour les huit phases II A_xTiS₂ et A_xZrS₂: coordinence octaédrique pour Na_xZrS₂ (*x* = 0.32), coordinence prismatique pour Na_xTiS₂ (0.17 < *x* < 0.33), K_xTiS₂ (*x* = 0.15), Rb_xTiS₂ (0.12 < *x* < 0.32), Cs_xTiS₂ (*x* = 0.09), K_xZrS₂ (0.18 < *x* < 0.30), Rb_xZrS₂ (*x* = 0.33), et Cs_xZrS₂ (*x* = 0.37).

Le sodium, uniquement en site octaédrique dans le cas du composé Na_xZrS₂ du premier stade, manifeste ici fort logiquement le même comportement. Dans le cas de TiS₂ il y avait pour le sodium à la fois le type Ia octaédrique et le type Ib prismatique en premier stade: l'unique phase II Na_xTiS₂ serait de type prismatique. Il en est de même pour le potassium vis à vis de ZrS₂ avec une seule phase

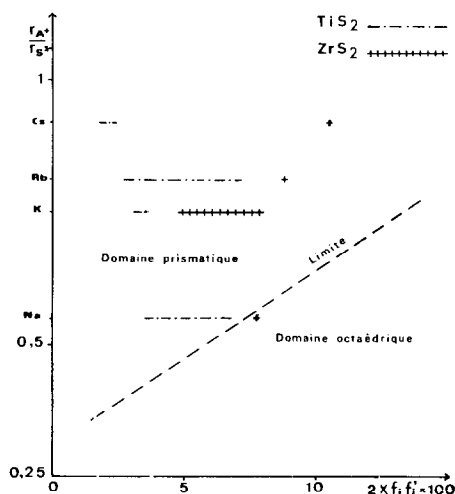


FIG. 6. Classement des phases II.

II, prismatique, alors qu'en stade I les deux formes K_xZrS_2 existent. Il est possible de proposer une interprétation. On peut remarquer en premier lieu que les phases II considérées tombent dans un domaine de composition tel que la population $2x$ des feuillets occupés est du même ordre que celle rencontrée dans les phases I à coordinence prismatique. Par ailleurs, pour une même population en alcalin, il est clair qu'une phase de stade II mènera à une charge anionique formelle plus faible qu'en stade I, les feuillets n'étant en relation que d'un seul côté avec une couche insérée. En ce sens le modèle prismatique est stabilisé en stade II.

Conclusions—Autres Facteurs Structuraux

Dans le cas des intercalaires alcalins la limite supérieure d'insertion se situe à $x = 1$. Ceci correspond à une saturation géométrique du réseau d'accueil. Cependant nous avons étudié quelques systèmes alcalinoterreux et en particulier le système Ca–TiS₂ (13). Le rayon ionique du calcium est comparable à celui du sodium ($r_{Ca^{2+}} = 0.94$ Å pour $r_{Na^+} = 0.98$ Å), les facteurs géométriques sont donc similaires. Mais la limite supérieure pour le calcium ($x = 0.50$), est exactement la moitié de ce qu'elle est pour le sodium. Ceci introduit directement le rôle de la charge portée par l'inséré. En désignant par y le nombre d'électrons cédés au squelette d'accueil le produit xy pourrait être constant: $xy = 1$. Ceci introduit un nouveau facteur lié à la structure de bande du réseau d'accueil. En fait nous n'avons pu réussir encore une insertion dans les mêmes conditions du cation Al³⁺ pour lequel on attendrait une limite maximum $x = 0.33$. Par ailleurs dans le cas de ZrS₂ la limite supérieure se situe à 0.33 et non 0.50. Une meilleure connaissance de la structure de bande de TiS₂ doit permettre d'apporter une réponse à ce problème.

L'attraction entre couches alcalines A^+ et feuillets ionisés (TS₂) a permis d'expliquer la contraction apparemment anormale du paramètre c lorsque x croît dans les phases prismatiques (2). Mais il existe aussi une répulsion entre couches A^+ successives et

cette répulsion pourrait expliquer la formation des phases de stade II pour les faibles teneurs en alcalin: l'alcalin occupe d'abord des couches plus distantes de façon à minimiser la répulsion. Le feuillet TS₂ forme écran entre les couches A^+ . Or il existe des structures d'accueil construites à partir de feuillets plus épais. Tel est le cas du carbosulfure de tantale Ta₂S₂C avec un feuillet comportant cinq couches se succédant dans l'ordre S–Ta–C–Ta–S. Les systèmes de composés intercalaires dérivés de cette structure ont été étudiés (14): il n'y a pas de phases de type II. Ceci peut être rapproché de l'effet d'écran accru dû au feuillet épais [STaCTaS].

Nous n'avons discuté ici que des intercalaires alcalins. Le mode de préparation de ces phases, à partir des solutions d'alcalins dans l'ammoniac liquide, conduit d'abord à des produits contenant de l'ammoniac. La structure de ces phases (NH₃)_yA_xTX₂ est complexe, elle est en cours d'étude. L'insertion d'ammoniac uniquement est possible. Nous avons montré antérieurement que le type structurale est alors prismatique (4) sans toutefois préciser la position des trois atomes d'hydrogène. Un travail récent de Gamble et collaborateurs (15) suppose que l'axe d'ordre 3 de la molécule NH₃ est parallèle au plan des feuillets TX₂ et non perpendiculaire comme on pourrait a priori le penser.

Bibliographie

1. A. LEBLANC, M. DANOT, ET J. ROUXEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 87 (1969).
2. A. LEBLANC, M. DANOT, L. TRICHET, ET J. ROUXEL, *Mat. Res. Bull.* **9**, 191 (1974).
3. M. DANOT, J. BICHON, ET J. ROUXEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **8**, 3063 (1972).
4. J. COUSSEAU, L. TRICHET, ET J. ROUXEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3**, 872 (1973).
5. R. HUISMAN, R. DE JONGE, C. HAAS, ET F. JELLINEK, *J. Solid State Chem.* **3**, 56 (1971).
6. F. R. GAMBLE, *J. Solid State Chem.* **9**, 358 (1974).
7. A. MADHUKAR, *Solid State Comm.* **16**, 383 (1975).
8. D. JEROME, L. TRICHET, ET J. ROUXEL, à paraître.

9. L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, No. 9. (1960).
10. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **B25**, 925 (1969).
11. G. A. WIEGERS, R. VAN DER MEER, H. VAN HEININGEN, H. J. KLOOSTERBOER, ET A. J. A. ALBERINK, *Mat. Res. Bull.* **9**, 1261 (1974).
12. W. P. F. A. M. OMLoo ET F. JELLINEK, *J. Less Common Metals* **20**, 127 (1970).
13. A. LEBLANC ET J. ROUXEL, *C.R. Acad. Sci.* **279**, 303 (1974).
14. R. BREC, J. RITSMA, L. OUVRARD, ET JEAN ROUXEL, à paraître.
15. R. CHIANELLI, J. C. SCANBON, M. S. WITTINGHAN, ET F. R. GAMBLE, à paraître.