EXFOLIATION DU GRAPHITE PAR TRAITEMENT LASER D'UN COMPOSÉ INTERCALAIRE

A. Thomy, J. Ousset, G. Furdin, Jean Pelletier, A. Vannes

► To cite this version:

A. Thomy, J. Ousset, G. Furdin, Jean Pelletier, A. Vannes. EXFOLIATION DU GRAPHITE PAR TRAITEMENT LASER D'UN COMPOSÉ INTERCALAIRE. Journal de Physique Colloques, 1987, 48 (C7), pp.C7-115-C7-118. 10.1051/jphyscol:1987719 . jpa-00227015

HAL Id: jpa-00227015

<https://hal.science/jpa-00227015>

Submitted on 1 Jan 1987

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

EXFOLIATION DU GRAPHITE PAR TRAITEMENT LASER D'UN COMPOSÉ INTERCALAIRE

A. THOMY, J.C. OUSSET, G. FURDIN*, J.M. PELLETIER** et
A.B. VANNES***

*Laboratoire Mixte, CNRS Saint-Gobain, UM 37, CRPAM, BP 28,
F-54703 Pont-à-Mousson Cedex, France*

**Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Université Nancy I,
CNRS UA-158, BP 239, F-54506 Vandœuvre-les-Nancy Cedex, France*

***GEMPPM, Bâtiment 502, ENSA Lyon, F-69621 Villeurbanne Cedex,
France*

****Centre d'Application des Lasers de Forte Energie à la
Transformation des Matériaux, INSA, Bâtiment 403,
F-69621 Villeurbanne Cedex, France*

Résumé - L'exfoliation de graphite a été réalisée par chauffage d'un composé intercalaire (graphite naturel - acide nitrique) au moyen d'un laser continu à CO₂ et d'un laser YAG à impulsions. Les surfaces résultantes sont homogènes et nettement plus étendues que celles obtenues avec le même composé intercalaire par les procédés habituels de chauffage. Les expériences font ressortir l'intérêt du laser dans la recherche des conditions optimales d'exfoliation du graphite et dans les études visant à une meilleure compréhension du phénomène lui-même ; elles montrent clairement l'importance du choc thermique.

Abstract - For the first time graphite has been exfoliated by laser heating of an intercalated compound (natural graphite-nitric acid). A continuous CO₂ laser and a pulsed YAG laser were used. Homogeneous surfaces were prepared which are larger than those obtained by a conventional heating process with the intercalated compound considered. Laser heating appears quite suitable for a better understanding of the exfoliation mechanism itself and for the finding of the best exfoliation conditions. The importance of the thermal shock is clearly evidenced.

INTRODUCTION

On entend par exfoliation du graphite la séparation plus ou moins complète de ses feuillets. La méthode la plus utilisée aujourd'hui consiste à décomposer thermiquement des composés intercalaires obtenus avec du graphite naturel. C'est ainsi que l'on procède en laboratoire pour obtenir des poudres de surface homogène particulièrement appropriées à l'étude des films bidimensionnels (cf.(1)). C'est également la méthode utilisée par l'industrie pour fabriquer le graphite exfolié qui est ensuite transformé par compression et laminage en feuilles qui sont commercialisées sous l'appellation de Grafoil ou Papyex par les Sociétés "Union Carbide" et "Le Carbone Lorraine" respectivement (cf. brevets déposés à partir de 1968).

Jusqu'ici, l'exfoliation de composés intercalaires du graphite a toujours été réalisée dans des fours classiques ou à induction et dans des flammes (cf. articles (2) - (13) qui traitent également des modifications des propriétés superficielles du graphite dues à son exfoliation).

L'étude exposée dans le présent article a été effectuée au moyen de lasers. Elle a pour but de montrer l'intérêt du chauffage laser pour la recherche des conditions optimales d'exfoliation d'un composé intercalaire donné en vue d'obtenir de grandes surfaces spécifiques.

LE GRAPHITE ET LE COMPOSÉ INTERCALAIRE

- 1) Le graphite de départ est une poudre de graphite naturel de Madagascar purifié (taux de cendres : 1 ‰) de 0,4 m²/g d'aire spécifique et dont 80 % des grains ont un diamètre équivalent compris entre 0,2 et 1 mm.
- 2) Le composé intercalaire est un composé de stade 2 obtenu avec l'acide nitrique. Sa formule est C₁₀, HNO₃ (voir (14,15) pour une revue générale sur les composés intercalaires).

Ce composé a été choisi pour les raisons suivantes :

- sa synthèse est facile à réaliser et il a été bien caractérisé par des analyses radiocristallographiques (16, 17) ;
- son exfoliation par des procédés de chauffage conventionnels a déjà fait l'objet d'études (18-20) ;
- enfin, ce composé est suffisamment stable pour pouvoir être manipulé à l'air à température ambiante.

Les différents échantillons avaient été conditionnés dans des ampoules scellées qui ne furent ouvertes qu'au moment des expériences.

TRAITEMENTS THERMIQUES PAR LASERS

1) Lasers utilisés

Les traitements ont été effectués au moyen de deux lasers :

- un laser à gaz (CO₂) utilisé en continu de type CI 4000 (Société CILAS) ayant les caractéristiques suivantes : longueur d'onde = 10,6 μm ; puissance réglable entre environ 120 W et 3600 W (en sortie de cavité).
- un laser à solide (YAG) à impulsions de type LAP 300 (Société Laser Applications) avec pour caractéristiques : longueur d'onde = 1,06 μm ; impulsions réglables entre 0,2 et 20 ms ; fréquence des tirs : de 1 à 300 Hz ; puissance moyenne : jusqu'à 300 W, énergie par pulse (en sortie de cavité) = 40 J maximum.

(Pour plus ample information sur l'utilisation des lasers, voir (21, 22)).

2) Expériences réalisées

Huit échantillons du composé intercalaire considéré ont été traités :

- soit en les faisant défiler sous le faisceau du laser CO₂ (échantillons 1-6) ou du laser YAG (échantillon 7),
- soit en les exposant à des pulses du laser YAG dans un tube à essai (éch. 8 et 9)

Quand l'échantillon défilait sous le faisceau, il était disposé sur un support de graphite pour électrodes sur une largeur de 5mm, soit, dans tous les cas, la moitié du diamètre du faisceau au niveau de l'échantillon (10 mm). Ceci garantissait une bonne uniformité énergétique du rayonnement interagissant avec l'échantillon.

Dans les traitements effectués dans un tube à essai quelques particules seulement du composé intercalaire étaient disposées au fond du tube.

Les conditions dans lesquelles les expériences d'exfoliation ont été réalisées sont fournies tableau 1.

TABLEAU 1 - Conditions d'exfoliation et aires spécifiques obtenues
(exfoliation conditions and resulting specific surface area)

Ech (CO ₂)	P (W /cm ²)	V (cm/s)	t (s)		A (m ² /g)
1	140	10	0,1		52,5
2	140	0,5	2		42,5
3	460	0,5	2		56
4	460	1	1		60
5	920	1	1		60,5
6	920	0,5	2		58
Ech (YAG)	E (J/cm ²)	V (cm/s)	τ (ms)	$\bar{v}$	A (m ² /g)
7	45	0,5	20	2	65,5
8	45	0 (*)	20	1	52
9	45	0 (*)	5	1	45

Ech (CO₂) : échantillons traités au moyen du laser continu CO₂ (samples treated with the continuons CO₂ laser) ; Ech (YAG) : échantillons traités au moyen du laser YAG pulsé (samples treated with the YAG pulsed laser) ; P, E : puissance ou énergie incidentes (incident power or energy) ; V : vitesse de défilement de l'échantillon sous le faisceau (scanning speed) ; t : temps d'interaction moyen d'un grain de graphite avec le faisceau (mean interaction time between the laser beam and a graphite grain) ; τ : durée d'un pulse (pulse time) ;

$\bar{v}$: nombre d'irradiations subies par un grain de graphite ($\bar{v} = 2$ est un nombre moyen) (number of irradiations undergone by a graphite grain ($\bar{v} = 2$ is an average number) ; A : aire spécifique des échantillons après exfoliation (resulting specific surface area) ;

(*) : traitement dans un tube à essai (experiment performed in a test-tube)

NB : diamètre du faisceau incident : 1 cm dans tous les cas (incident beam diameter : 1 cm).

Surface spécifique obtenue par exfoliation à la flamme (environ 30 m²/g) (specific surface area obtained by flame exfoliation : about 30 m²/g).

CARACTERISATION DE LA SURFACE APRES EXFOLIATION

Cette caractérisation a été faite à partir de l'isotherme d'adsorption de krypton de 77,3 K. (Se rapporter à (1) pour une description de la méthode).

RESULTATS - DISCUSSION

Les surfaces obtenues sont d'une homogénéité comparable à celle des graphites exfoliés par les méthodes habituelles (cf. (1)). Les aires spécifiques sont nettement supérieures à celles obtenues à la flamme (deux fois environ, cf. tableau 1).

L'ensemble des expériences donne une idée de l'importance des différentes variables considérées. Les essais effectués avec le laser YAG (échantillons 7,8,9) montrent clairement l'importance du choc thermique et du temps d'interaction des grains du composé intercalaire avec le faisceau.

En conclusion, cette étude apporte la démonstration que le laser est un outil intéressant aussi bien pour la recherche des conditions optimales d'exfoliation du graphite que pour une meilleure compréhension du phénomène lui-même.

Remerciements : Nous remercions vivement Madame C. VIALLE pour son assistance technique.

BIBLIOGRAPHIE

1. - A. THOMY, X. DUVAL, J. REGNIER, Surf. Sci. Reports 1, 1 (1981)
2. - X. DUVAL, A. THOMY, CR Acad. Sci, Paris, 259, 4007 (1964)
3. - A. THOMY, X. DUVAL, J. Chim. Phys. 66, 1966 (1969)
4. - R.E. STEPHENS, S.ROSS, S.P. WESSON, Carbon 11, 525 (1973)
5. - M.H. RICHMAN, A.P. LEVITT, E.S. DECESARE, Metallography 6, 497 (1973)
6. - M.B. DOWELL, Bienn. Conf. Carbon 12, Pittsburgh p.31 et 35 (1975)
7. - X. DUVAL, A. THOMY, Carbon 13, 242 (1975)
8. - C. MAZIERES, G. COLIN, J. JEGOUDEZ, R. SETTON, Carbon 14, 176 (1976)
9. - C. BOCKEL, A. THOMY, Carbon 19, 142 (1981)
10. - S.H. ANDERSON, D.D. CHUNG, Carbon 22, 253 (1984)
11. - R. CLARKE, P.M. HORN, S.E. NAGLER, T.F. ROSENBAUM, J. Appl. Phys. 55, 1231 (1984)
12. - H. SPATZEK, Actes du Colloque International sur les Carbones, Baden-Baden, Springer Verlag p. 811 (1986)
13. - M. KLATT, G. FURDIN, A. HEROLD, N. DUPONT-PAVLOVSKY, Carbon 24, 731 (1986)
14. - M.S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, Adv. Phys. 30, 139 (1981)
15. - A HEROLD' in Intercalated Materials, Ed. F. LEVY, Reidel, Dordrecht p. 323 - 421 (1979)
16. - W. RÜDDORF, Zeit. Physik. Chem. 45, 42 (1940)
17. - H. FUZELLIER, Thèse d'Etat, Nancy, CNRS AO 9580 (1974)
18. - M. KLATT, Thèse de l'Université de Nancy I (1985)
19. - D. ROYER, DEA Nancy (1986)
20. - G. FURDIN, Rapports Scientifiques internes
21. - "Le laser : principe et techniques d'application" - Coordonnateur : H.MAILLET
Technique et Documentation - Lavoisier (1986)
22. - "Lasers et Industries de transformation" - Coordonnateur : A.B.VANNES,
Technique et Documentation - Lavoisier (1986)