

Dérivés fluorés des différentes variétés allotropiques du carbone - Synthèse, caractérisation et application aux matériaux d'électrode

21 Janvier 2002

Plan

Première partie: Composés d'intercalation du graphite avec des oxyfluorures de métaux de transition

Deuxième partie: Composés nanotubes-fluorures inorganiques: Synthèse et caractérisation

Troisième partie: Etude de la fluoration du C₇₀: Synthèse, caractérisation et propriétés électrochimiques

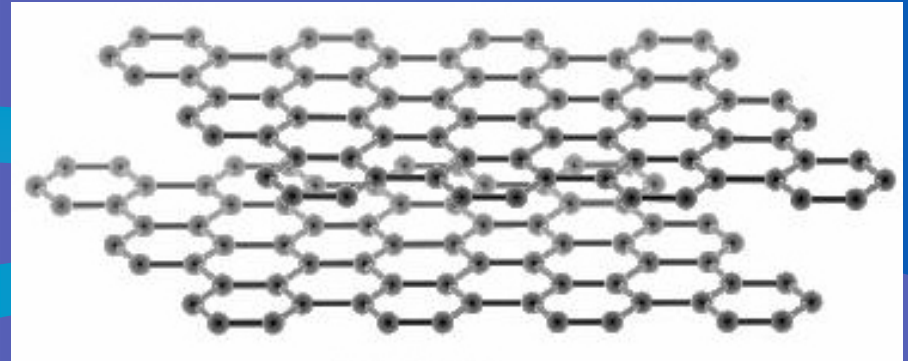
Quatrième partie: Carbones désordonnés obtenus par divers modes de réduction de CF_x

Formes allotropiques du carbone

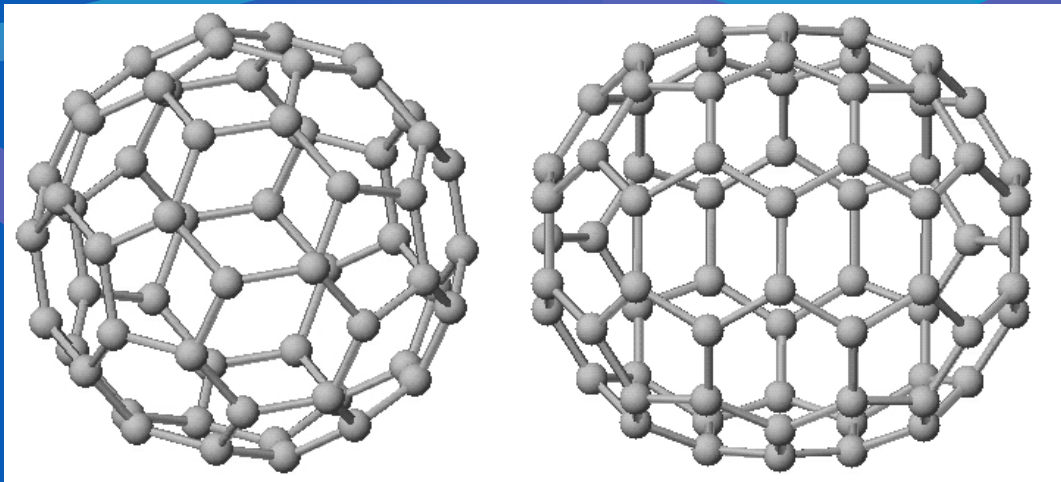
Diamant



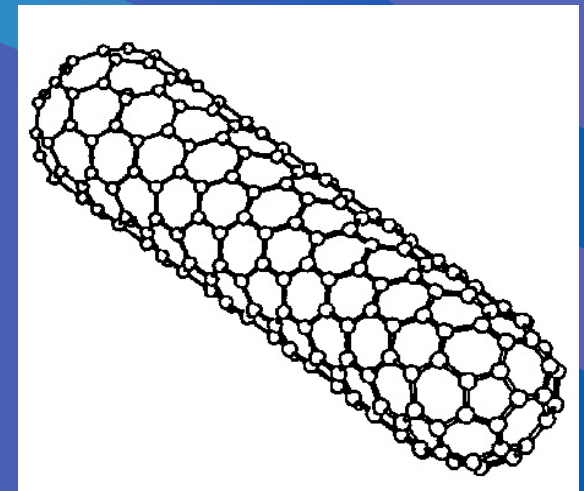
Graphite



Fullerènes



Nanotubes



Composés carbonés fluorés

Graphite

Fluoration,
intercalation de fluorures

Fullerènes C_{60} , C_{70} , ...

Fluor



Fluoration,
intercalation de fluorures
entre les molécules

Nanotubes (SWNT
ou MWNT)

Fluorures

Fluoration,
intercalation de fluorures ?

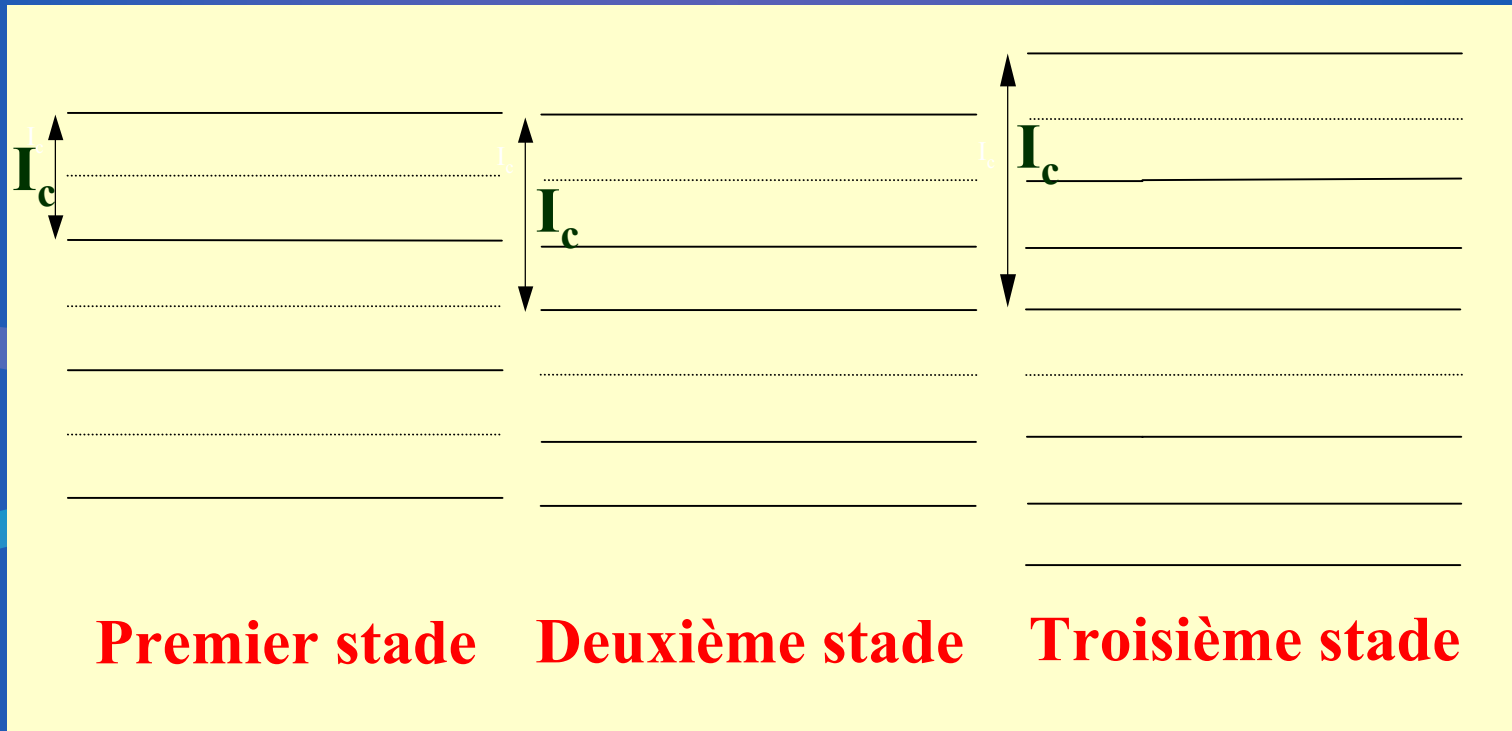


Applications électrochimiques
(électrodes positives)

Graphite

**Composés d'intercalation du graphite
avec des oxyfluorures de métaux de
transition**

Composés d'intercalation du graphite



Notion de stades

Synthèse

Deux étapes:

Elaboration du précurseur: C.I.G-fluorure



Obtention du composé oxygéné

Préparation du précurseur

C.I.G-MF_n

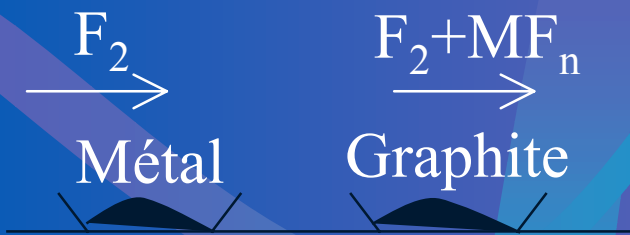
ou

C.I.G-MO_mF_n

MoF₆, WF₆,
NbF₅

VOF₃,
VOF₃-CrO₂F₂

Synthèse sous fluor



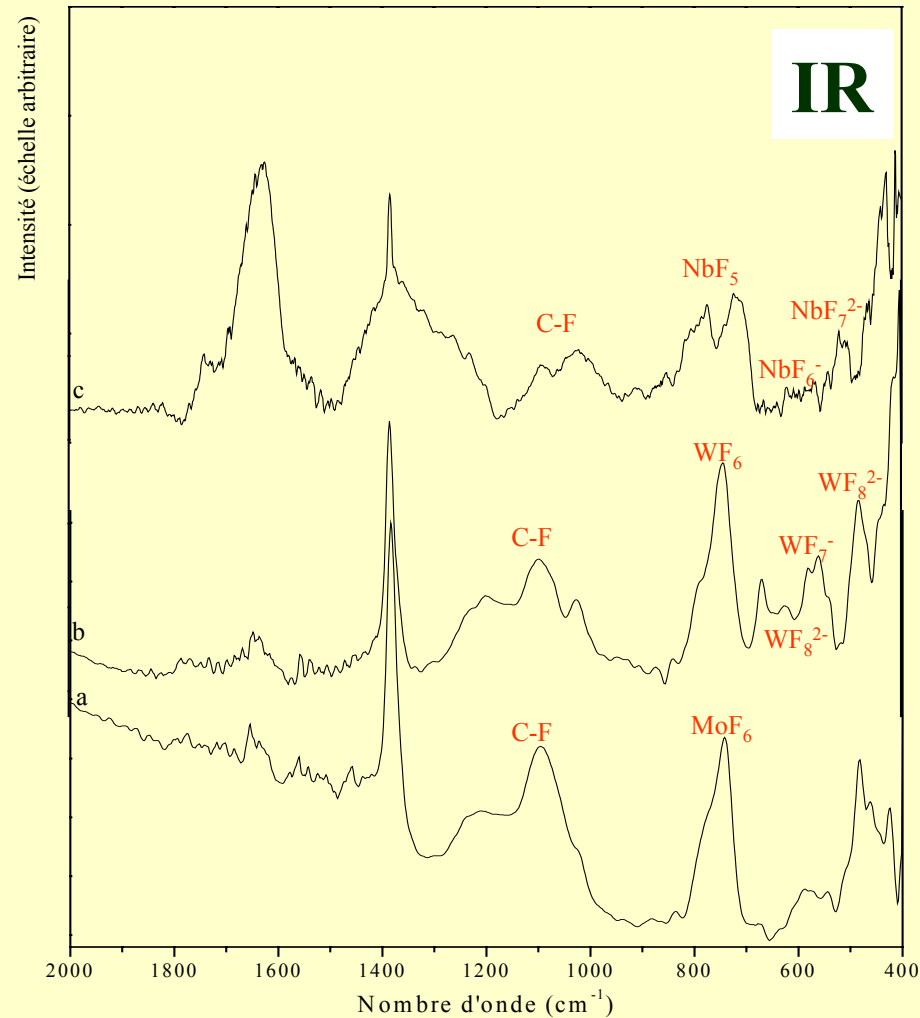
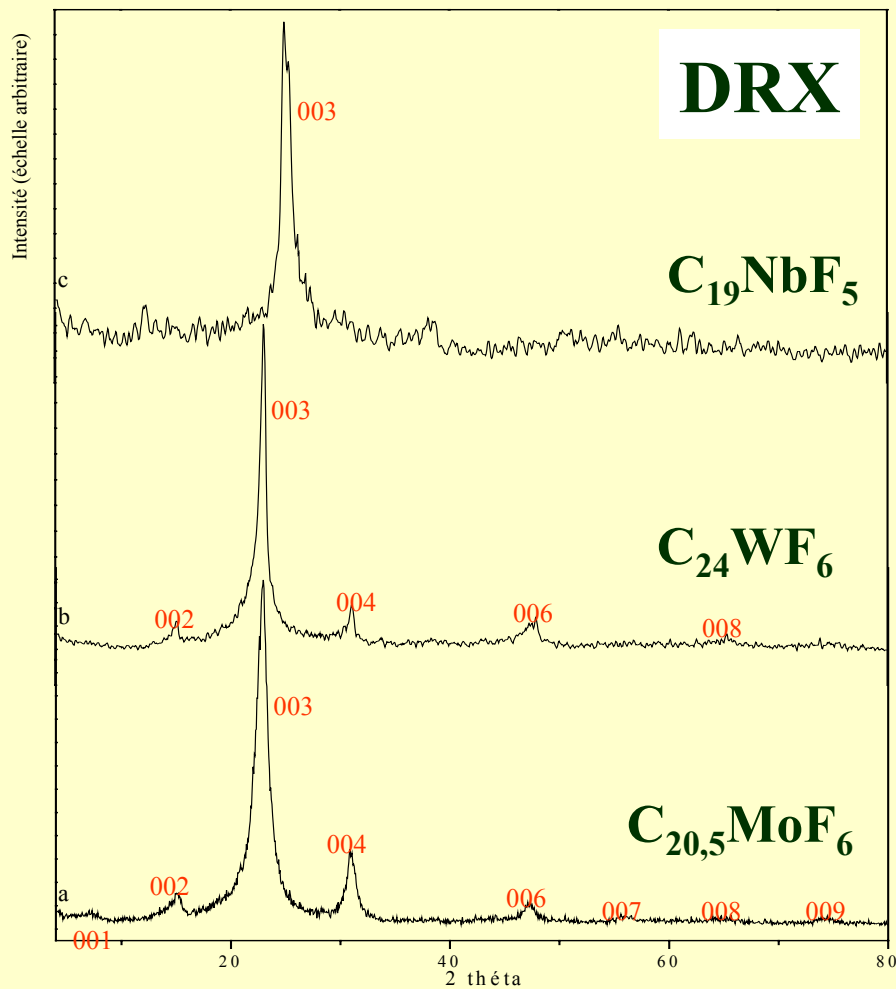
Synthèse dynamique

Graphite +
Oxyfluorure



Synthèse statique

Caractérisation du précurseur composés d'intercalation graphite-fluorures



Substitution F/O



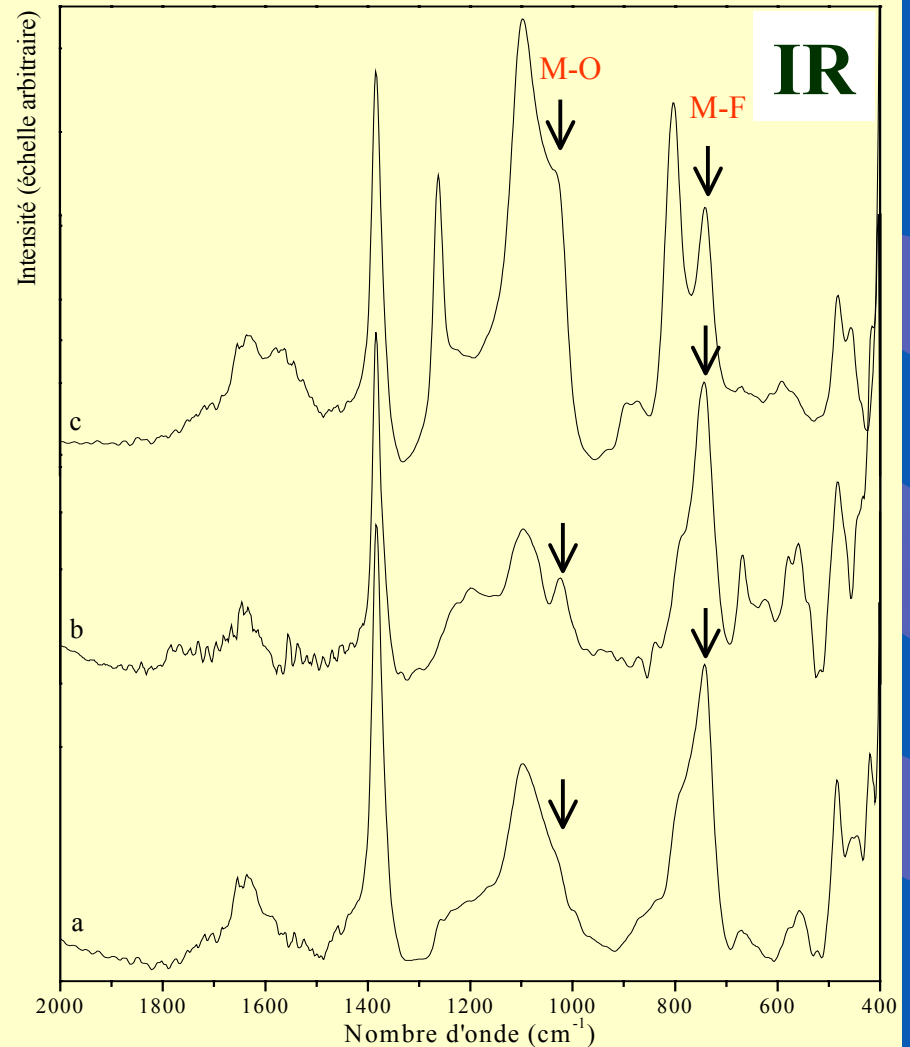
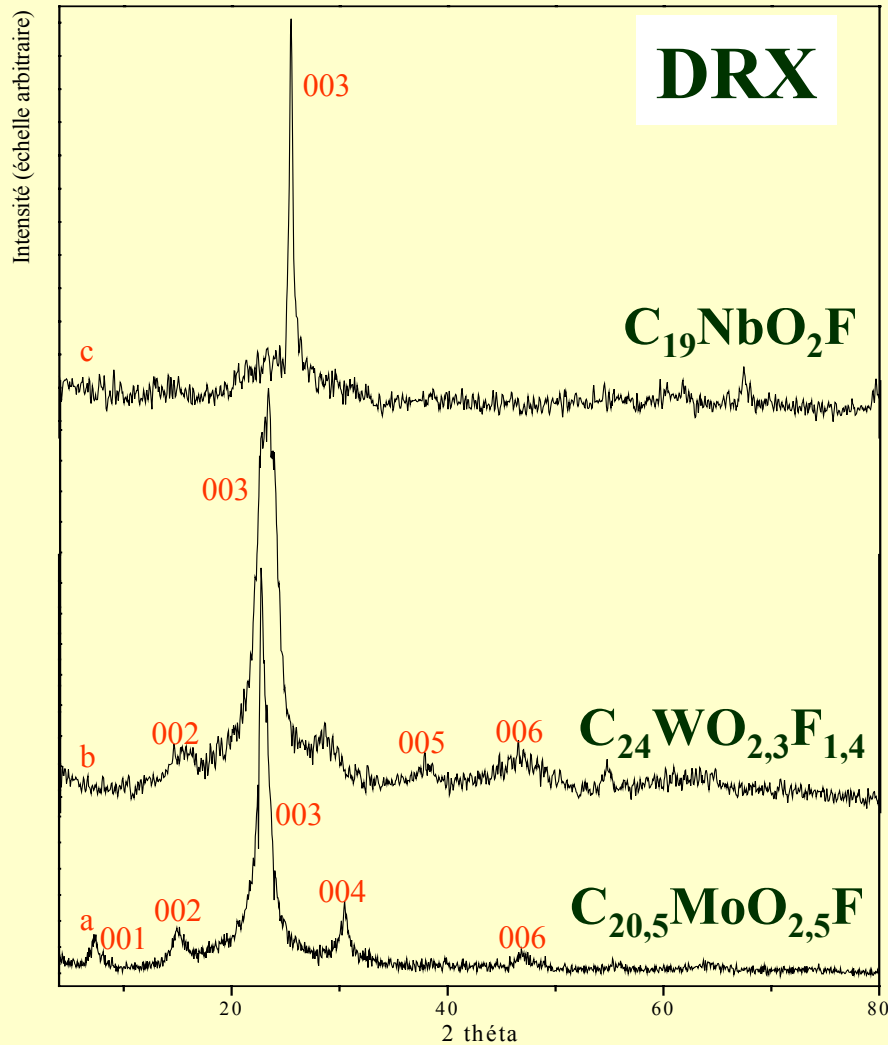
Fluorure



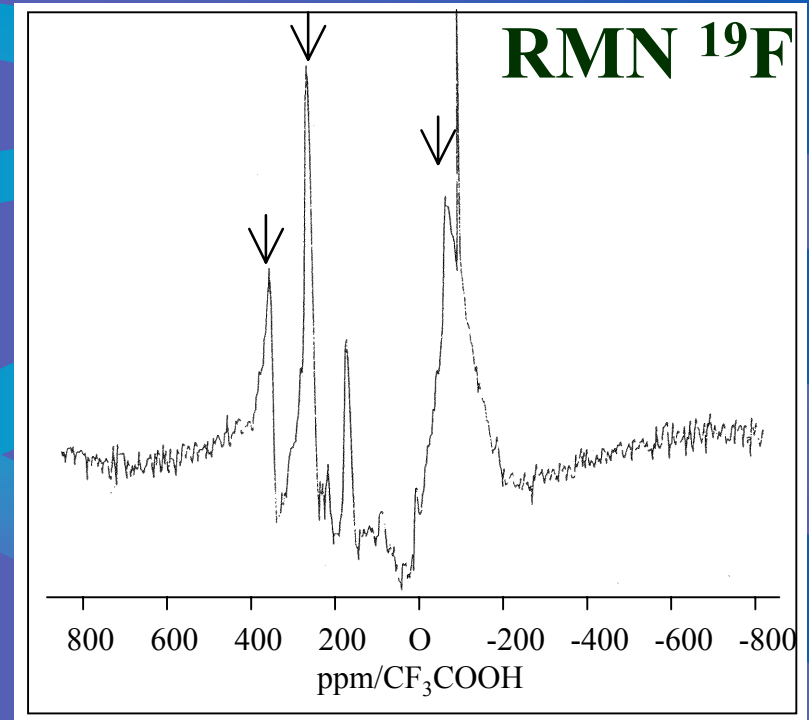
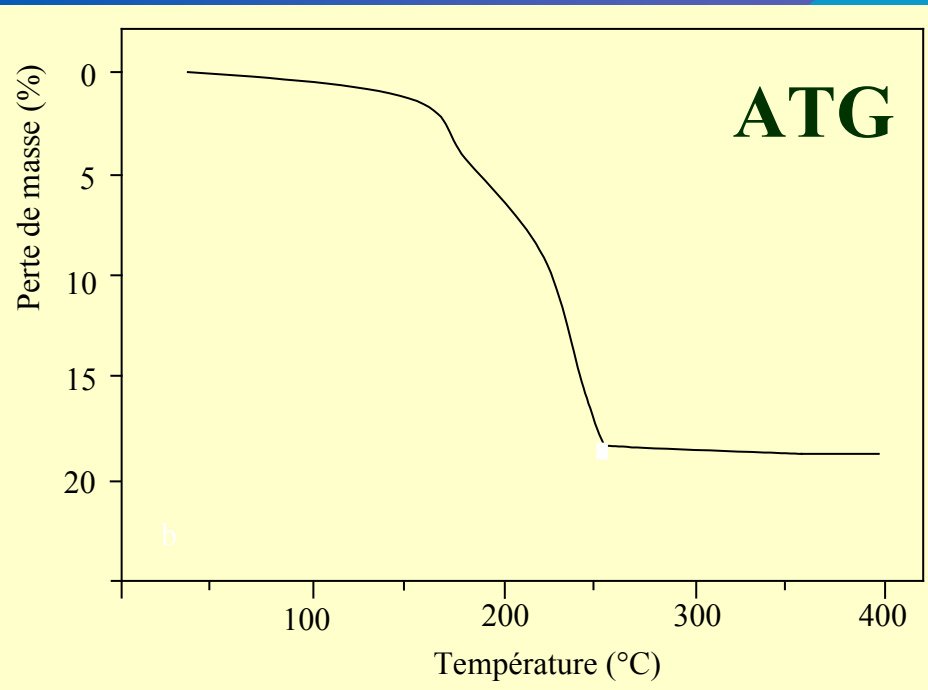
Oxyfluorure



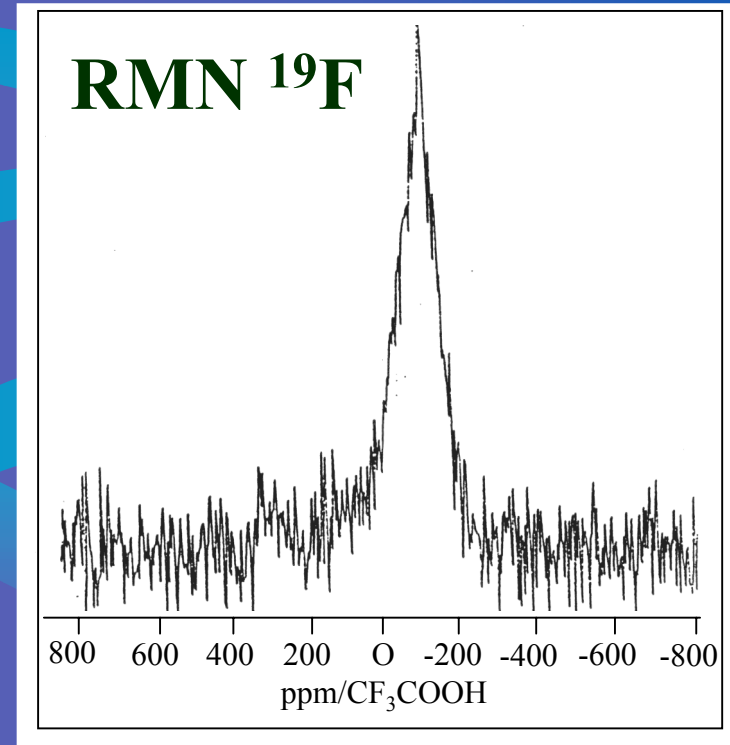
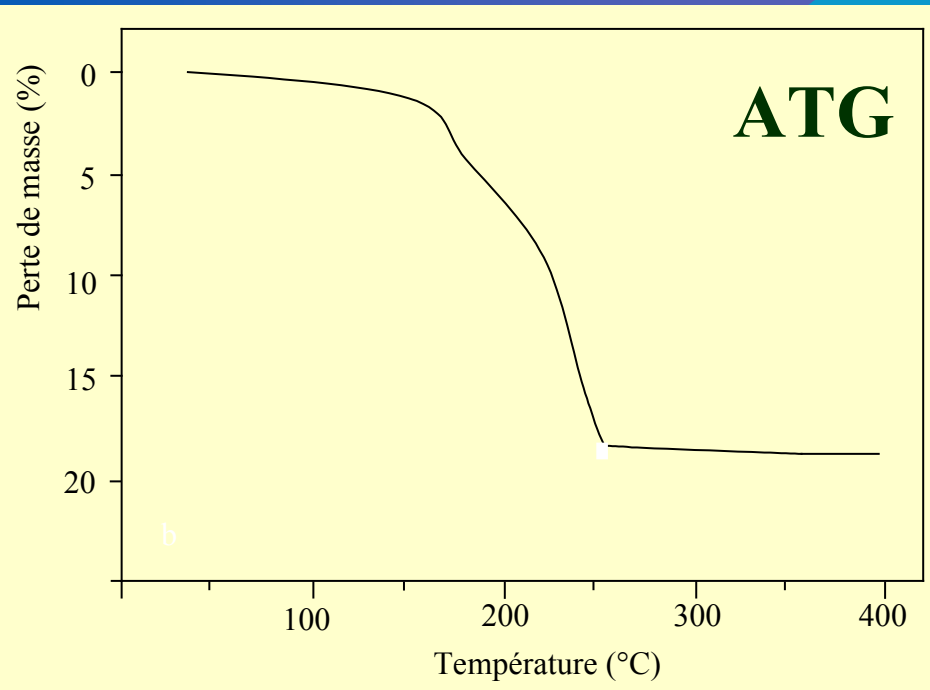
Caractérisation du composé échangé



Caractérisation du composé échangé



Caractérisation du composé échangé



Mécanisme

Première étape:

Intercalation de HMDSO

Précurseur 1^{er} stade →

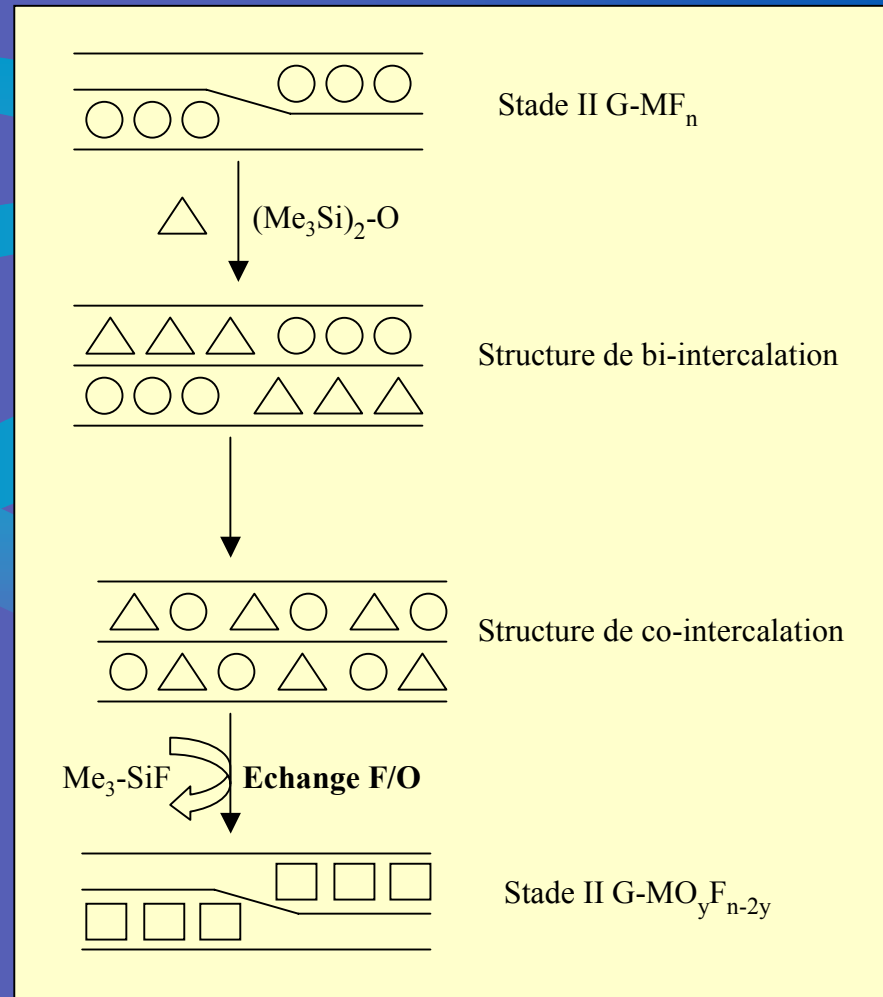
désintercalation

Précurseur 2^{ème} stade →

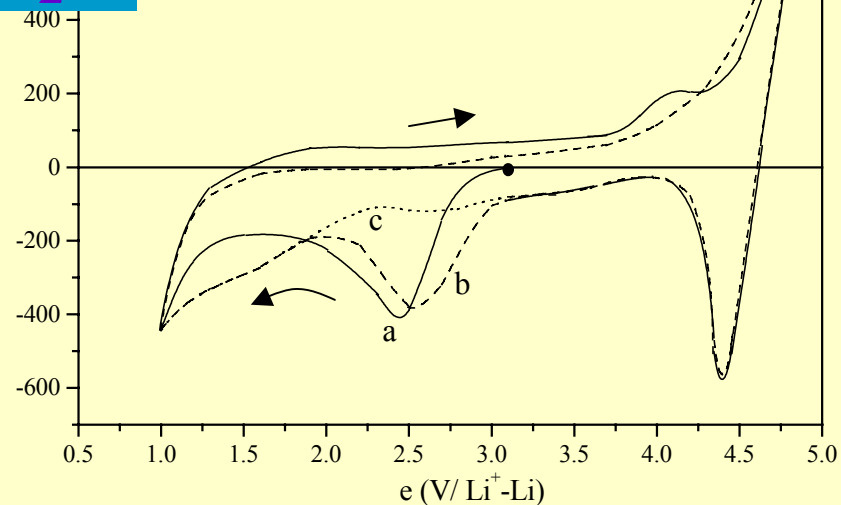
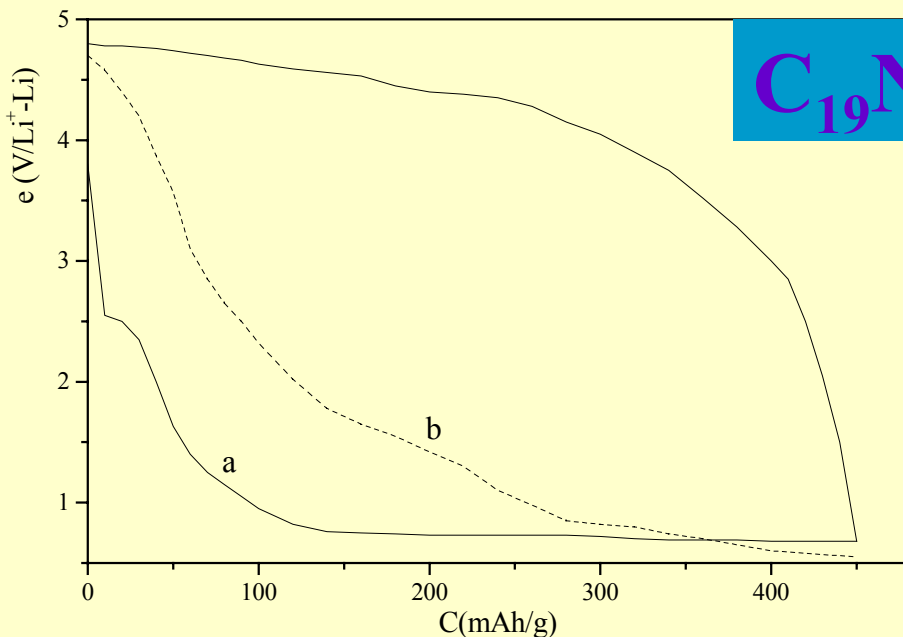
stade conservé

Deuxième étape:

Echange fluor-oxygène



Comportement électrochimique



Composé	OCV (V/Li ⁺ -Li)	Capacité de la première décharge (mAh/g) pour E > 1 V
$C_{20,5}MoO_{2,5}F$	3,5	80
$C_{24}WO_{2,3}F_{1,4}$	4,1	90
$C_{19}NbO_2F$	3,1	90
$C_{18}VO_{2,2}F_{0,6}$	3,6	50
$C_{19}(VCrO_{4,6}F_{1,8})_{0,5}$	4,0	420

Mécanisme

1- Réduction des feuillets graphitiques



2- Réduction du métal



3- Une combinaison de 1 et 2

Conclusion



Echange incomplet, mélange
d'oxyfluorures et d'oxydes



Mécanismes électrochimiques

Nanotubes de carbone

Composés nanotubes-fluorures inorganiques

Nanotubes

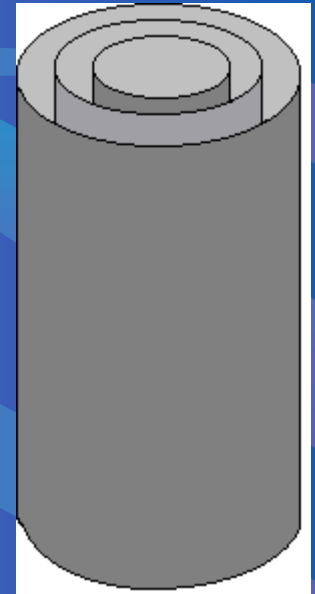
Nanotubes multiparois (MWNT)

Synthétisés au LTPCM de Grenoble
par voie catalytique:
dismutation de CO sur catalyseur Cobalt
sur alumine à 500°C

Présence de particules catalytiques
après la synthèse (Cobalt et alumine)



Purification

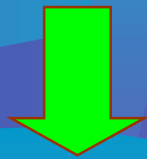


Purification

Elimination du catalyseur (Co) et du support (Al_2O_3)

+

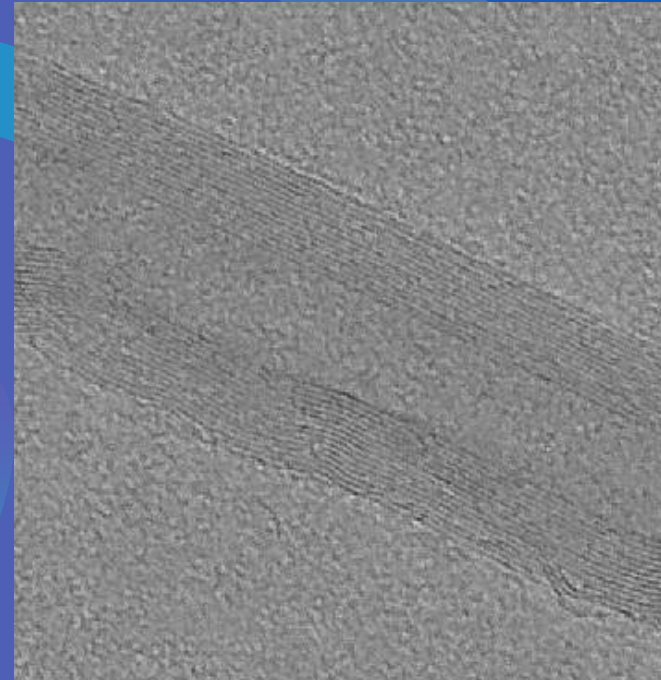
Ouverture des extrémités



Traitement thermique sous air



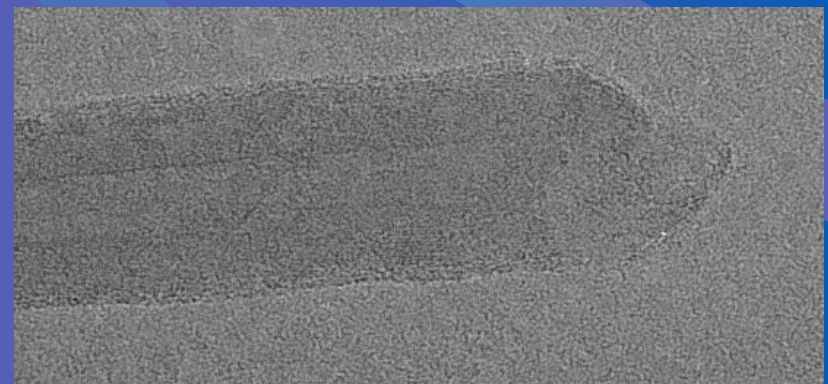
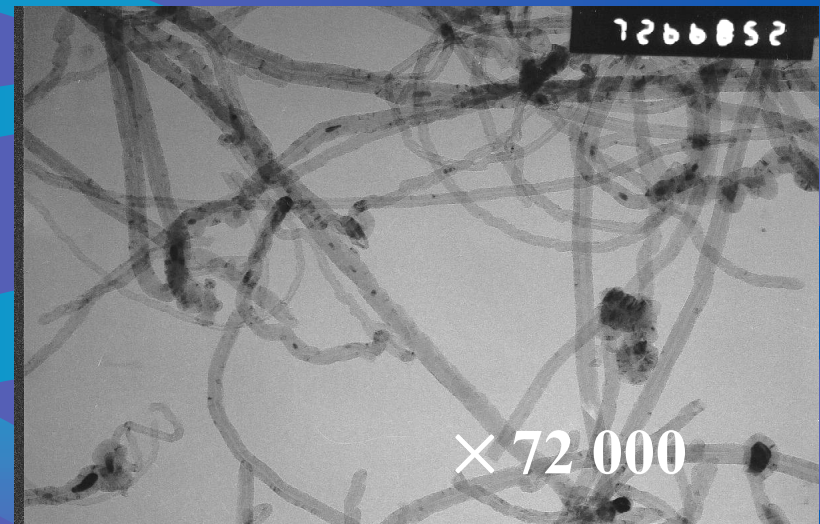
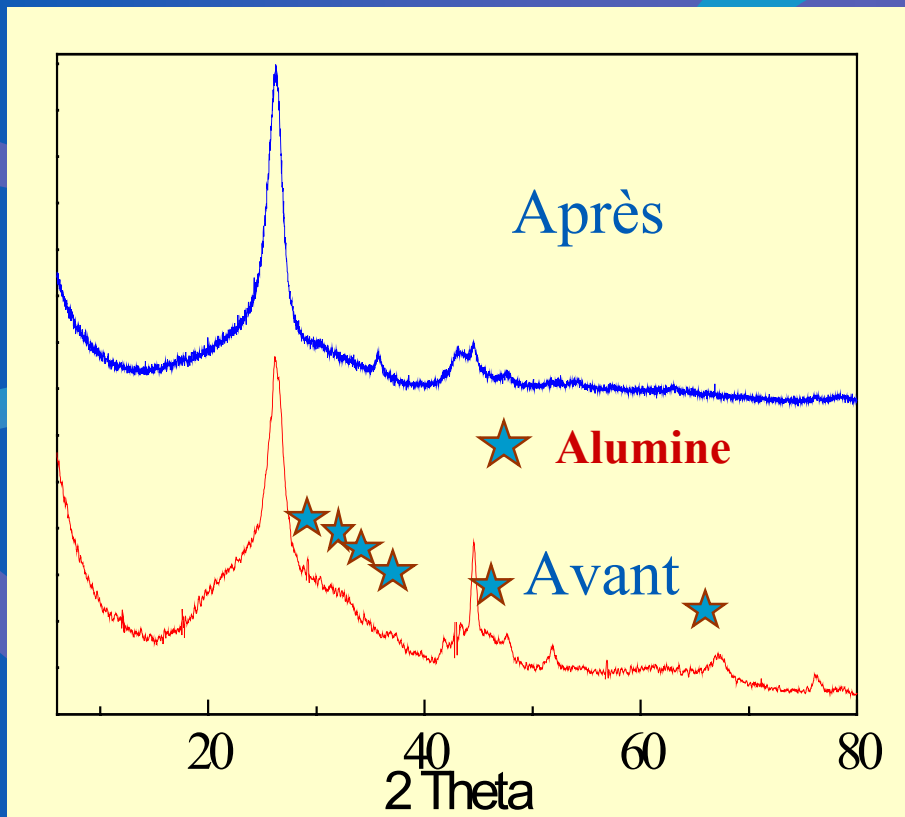
Lavage acide
 $\text{HCl} + \text{HF}$



Influence du traitement

DRX

MET



L'intercalat

Recherche d'une interaction forte avec le réseau hôte
(échange électronique)



Utilisation d'un acide de Lewis de type fluorure

Ti

Nb

Mo

Ta

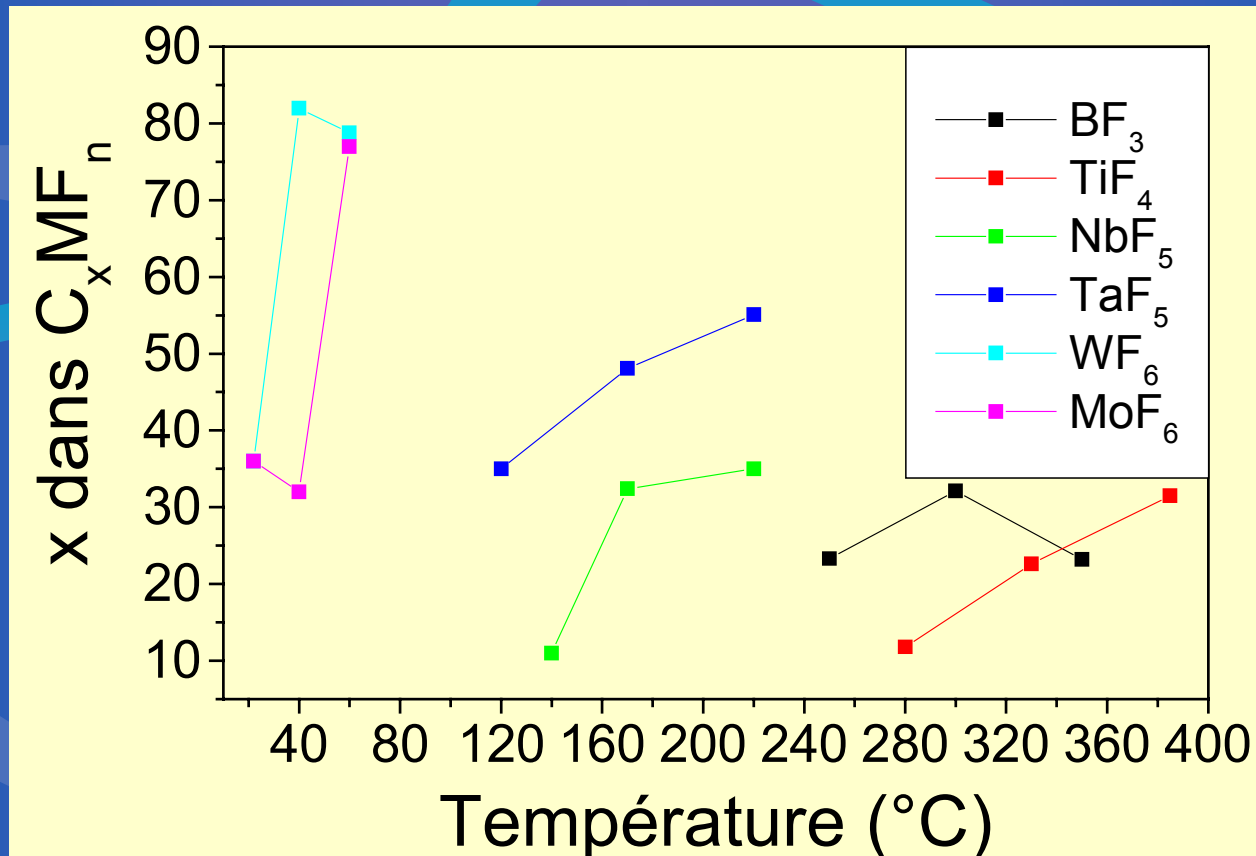
W

B

I

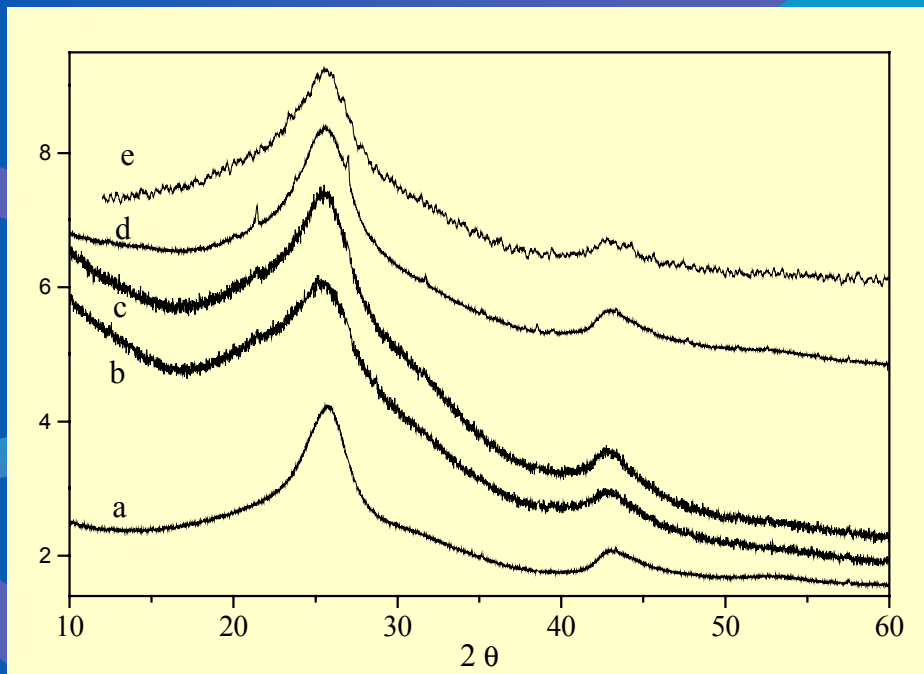
Synthèse des composés CNT / MF_n

Fixation des halogénures fortement dépendante des conditions de synthèse

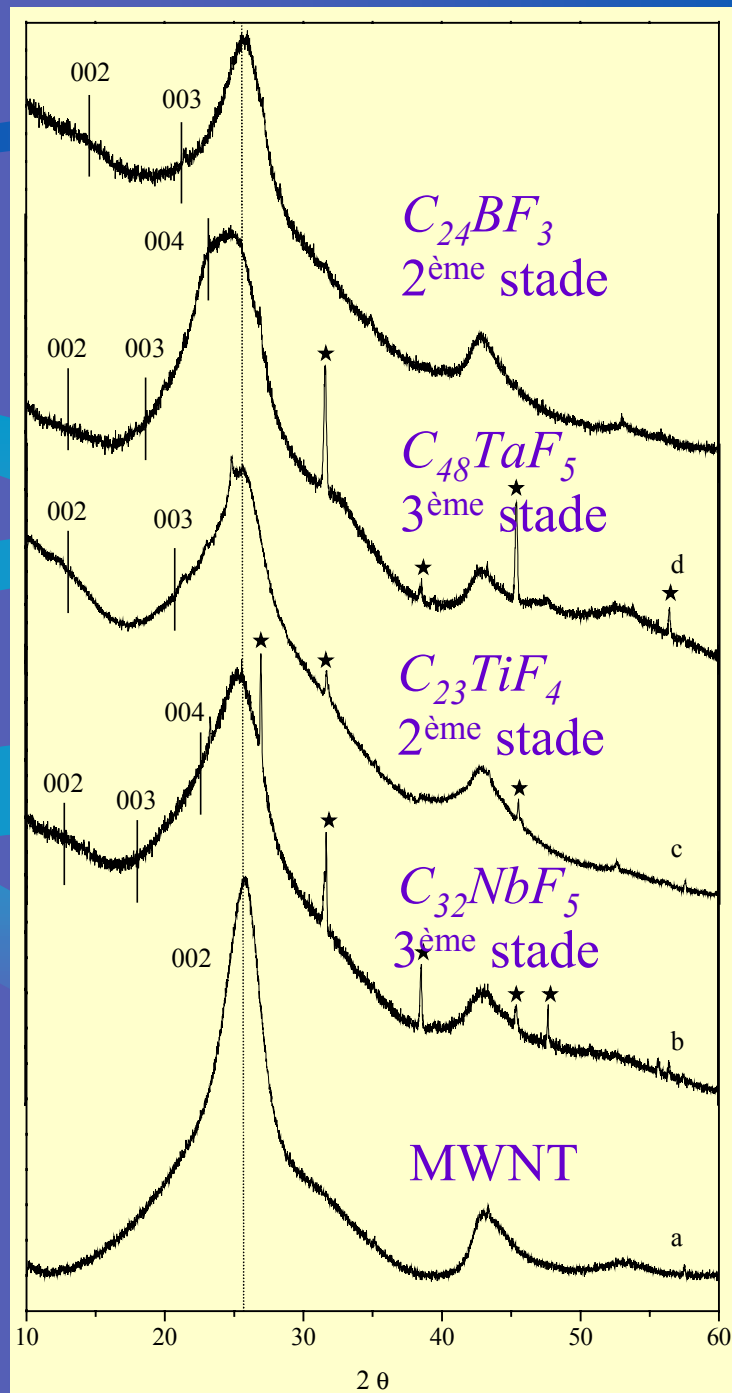


DRX

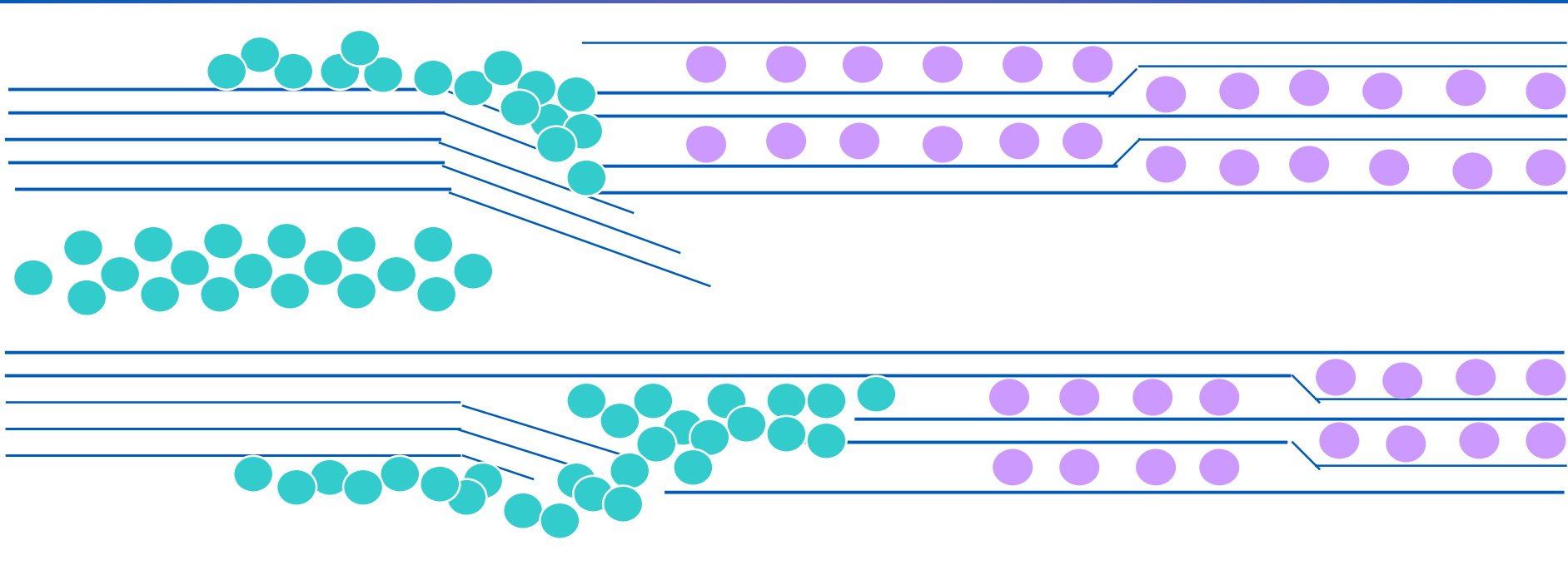
Intercalation non observée



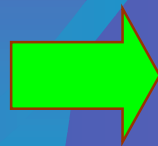
Intercalation observée



Structure



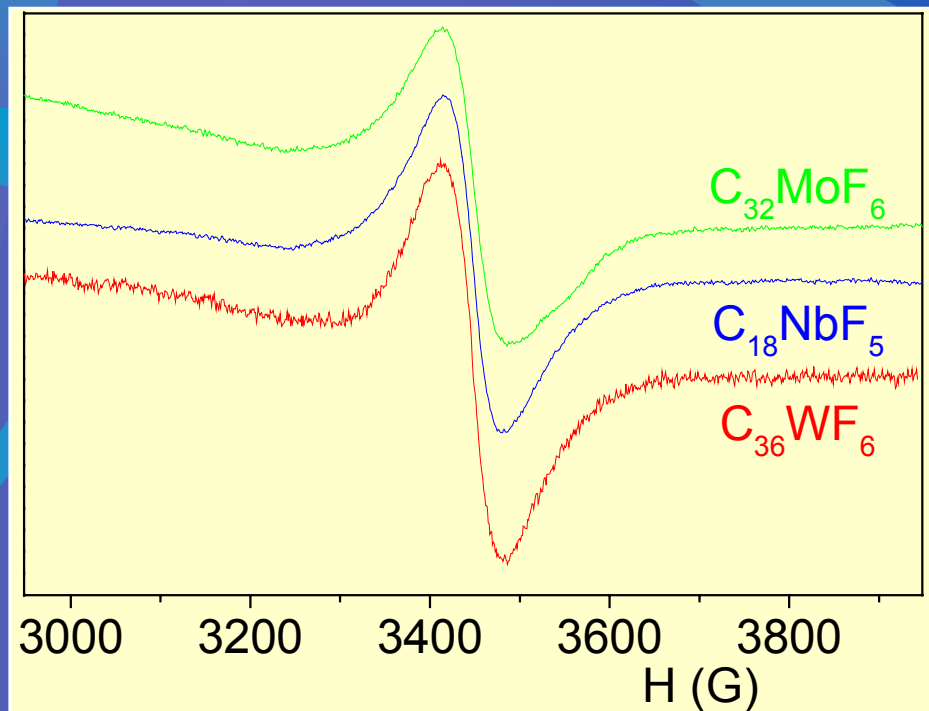
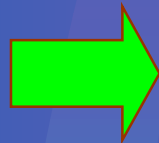
Morphologie



Un transfert de charge effectif

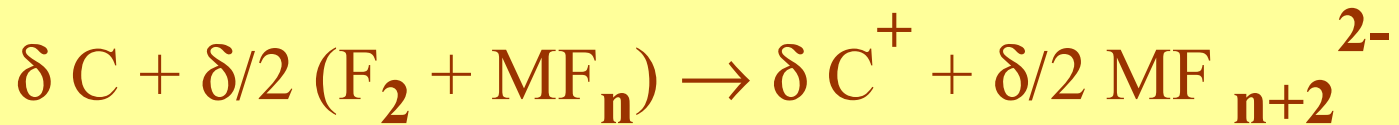
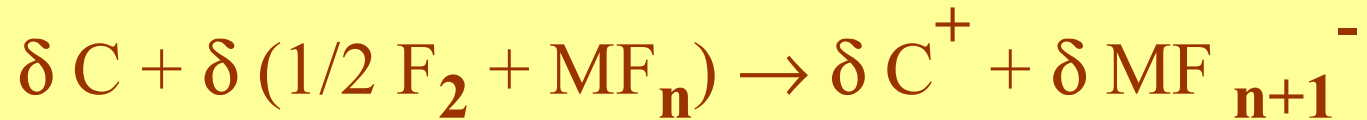
- L'intercalation provoque l'apparition d'une contribution paramagnétique
- Spins localisés sur les atomes de carbone
- MWNT purifiés: pas de signal

RPE



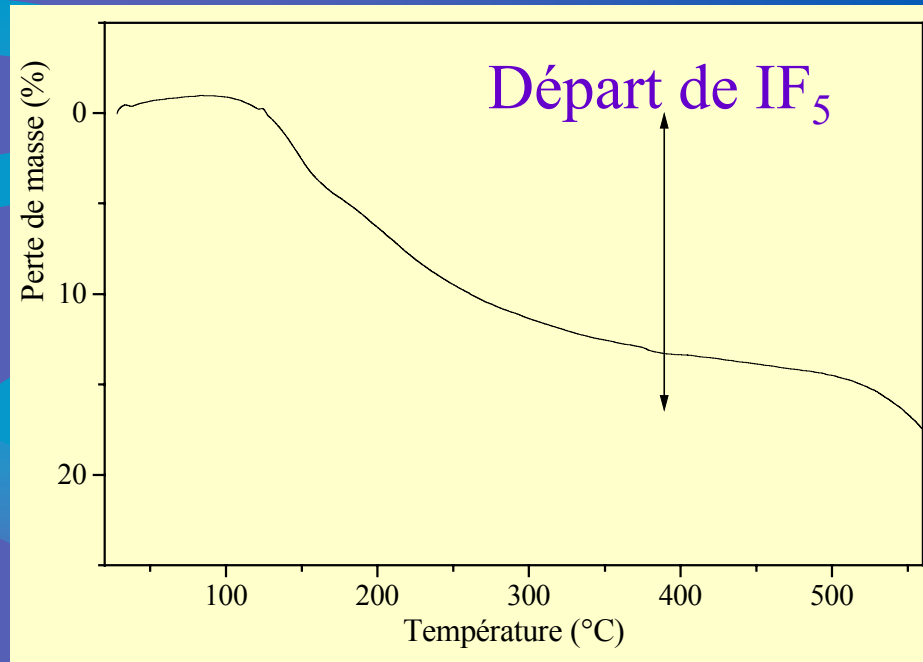
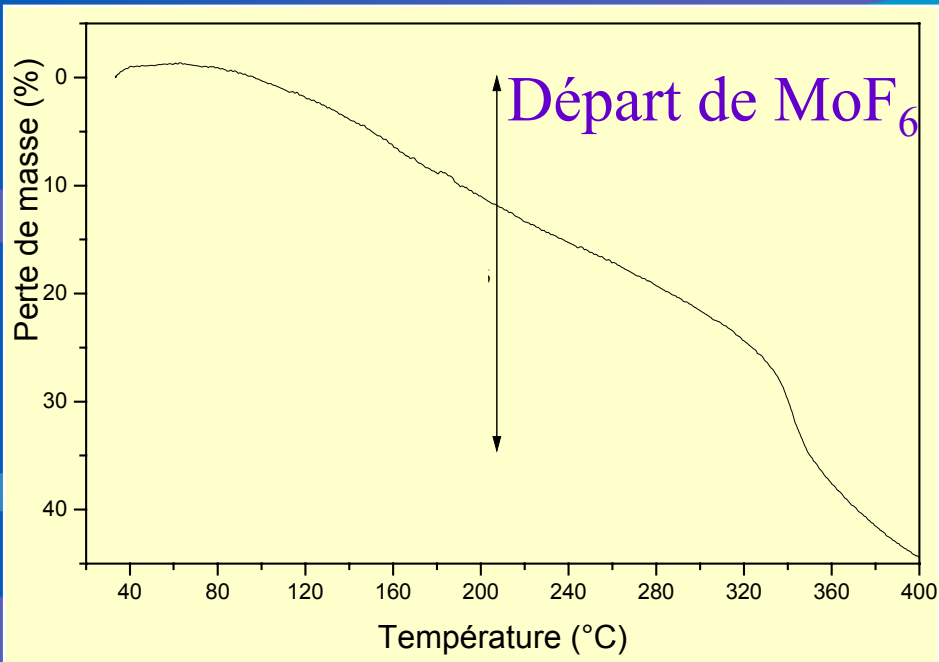
Origine de l'échange électronique

Oxydation des plans graphitiques selon:



Espèces intercalaires anioniques

ATG



Conclusion



Une intercalation effective



Une modification de la densité
électronique des CNT

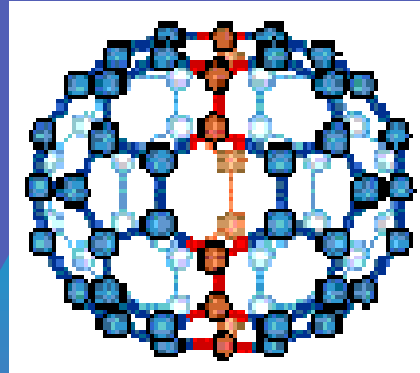


Essais électrochimiques: incomplets

Fullerènes

Etude de la fluoration du C_{70}

Structure du C_{70}



C_{70}

Symétrie D_{5h} de la molécule
Cinq types de carbone différents
Structure hexagonale (température ambiante)
 $a=1,07$ nm et $c=1,715$ nm
25 hexagones 12 pentagones

Fluoration à l'ambiante



Composé orange

Grande dispersion en composition

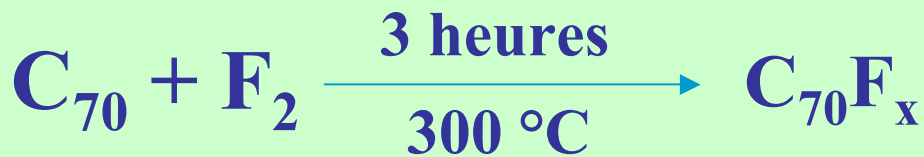
Synthèse



Synthèse sous atmosphère de fluor



Action directe du fluor sur le C₇₀

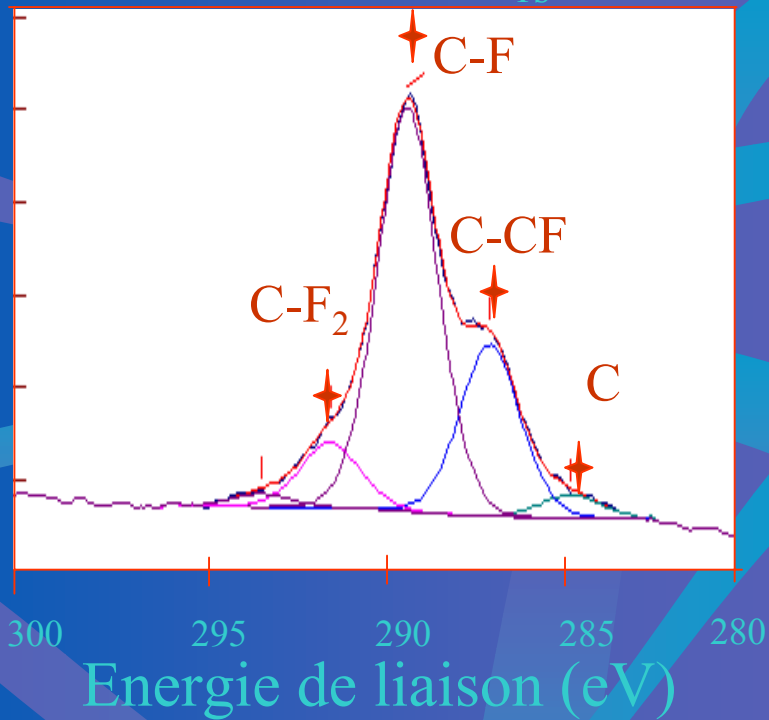


Composé blanc

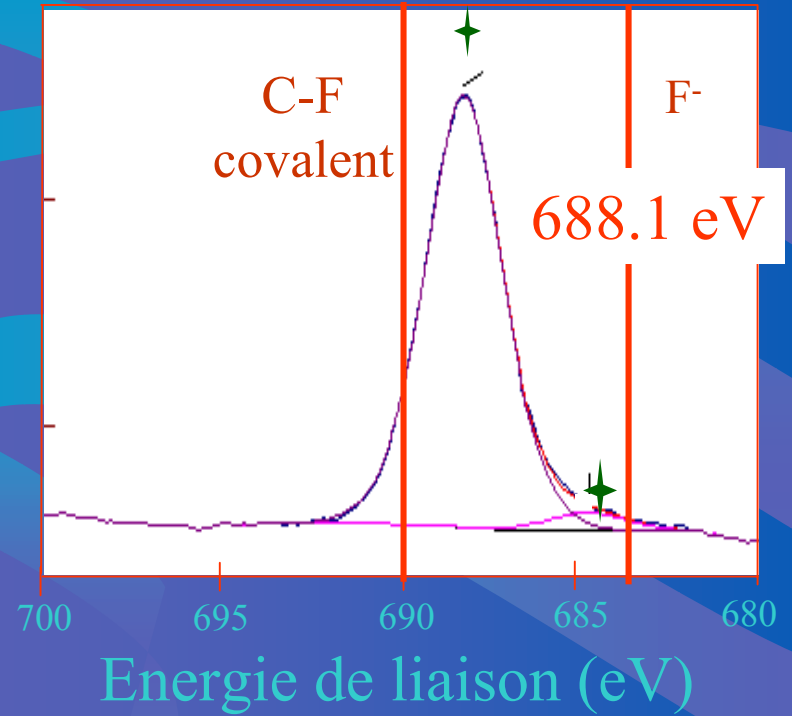
x déterminé par XPS

XPS

Carbone C_{1s}

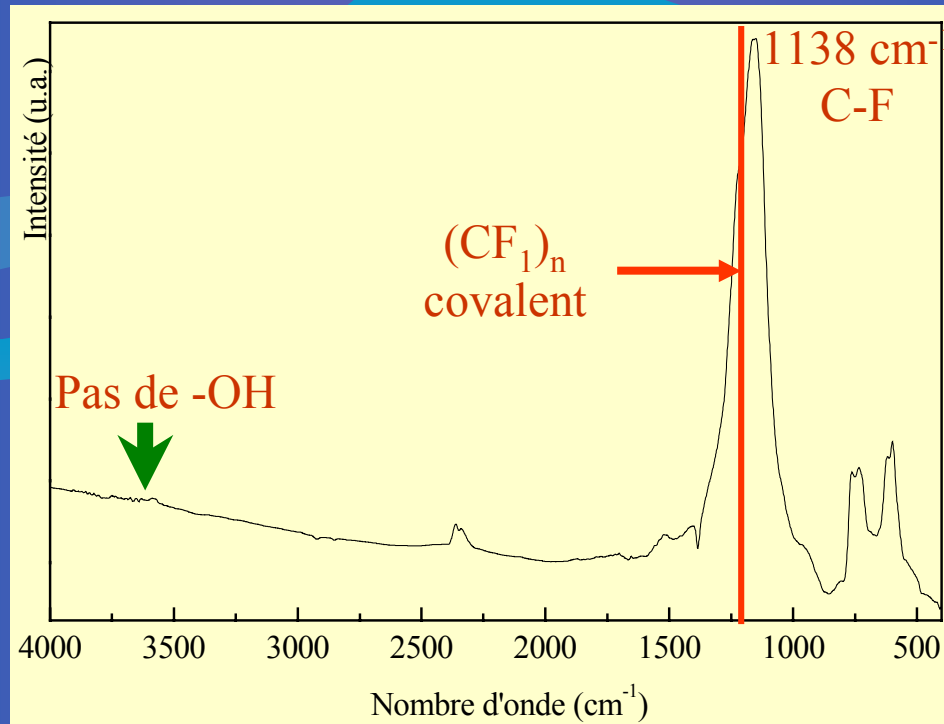


Fluor F_{1s}



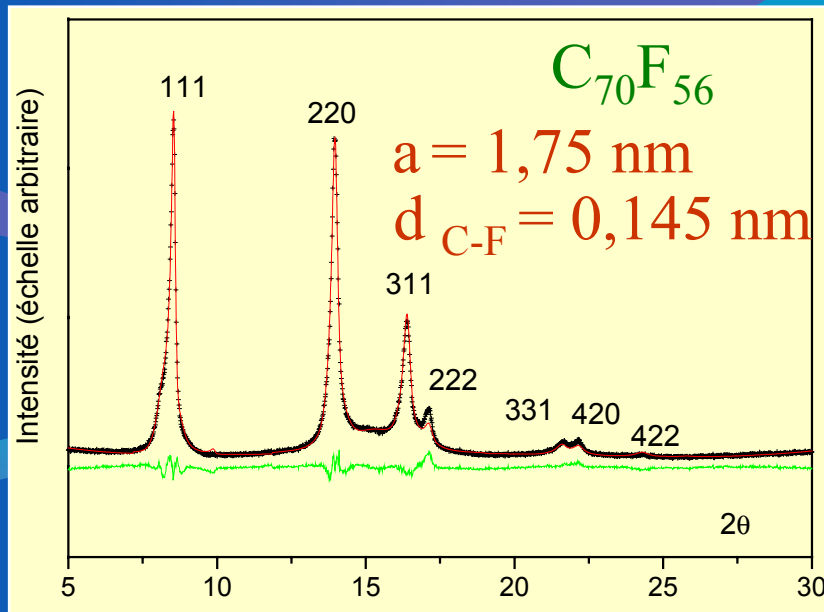
Formule déterminée : $C_{70}F_{56}$

Spectroscopie Infra Rouge

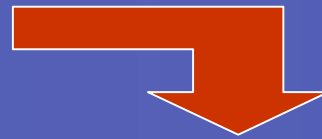
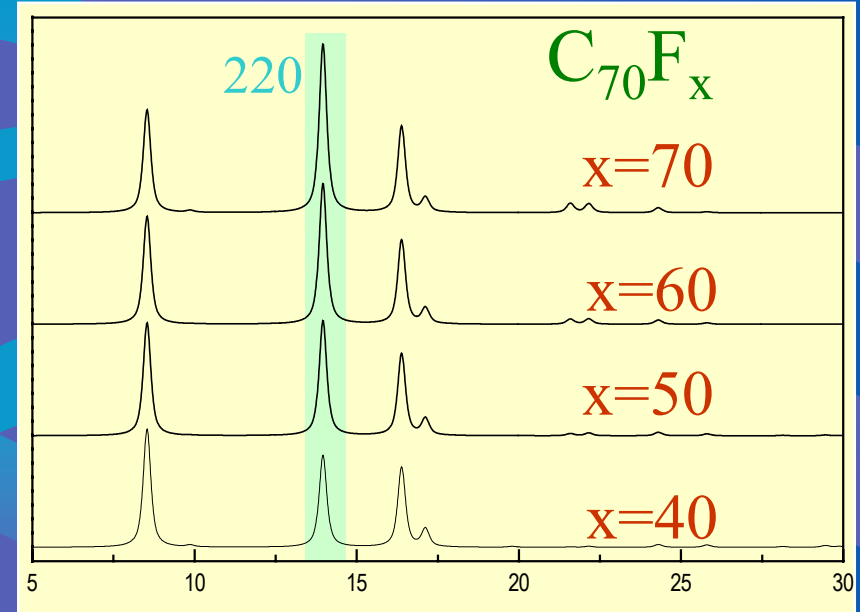


Affinement par la méthode de Rietveld

Diffractogrammes X expérimental et calculé

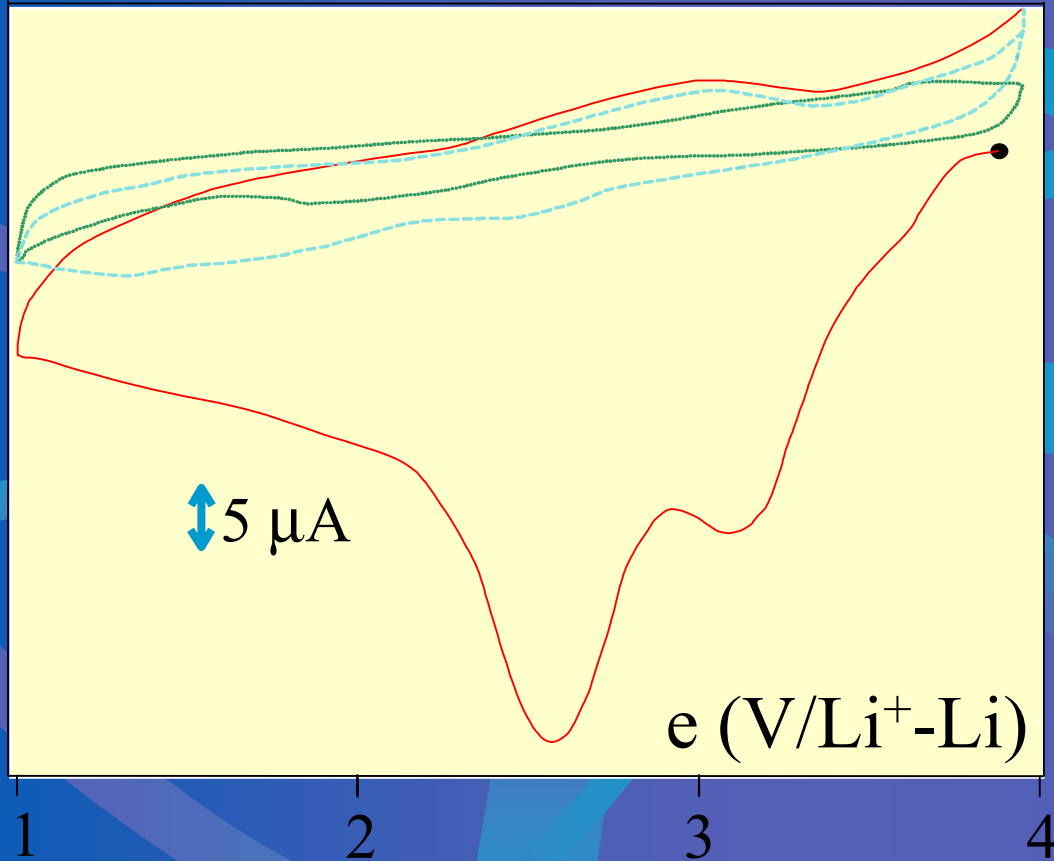


Diffractogrammes X calculés



Raie 220 intensité directement proportionnelle au taux de fluor

Electrochimie (électrolyte solide)



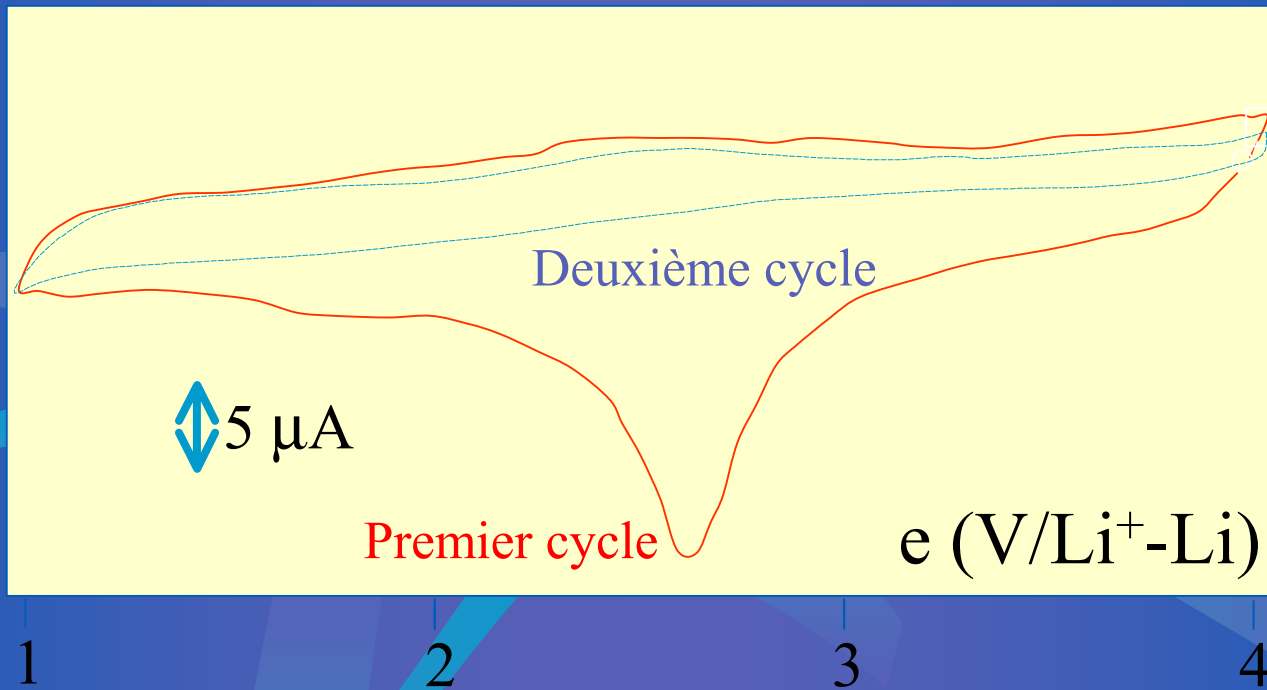
— Premier cycle (VCO=3,9 V)

— Deuxième cycle

— Troisième cycle

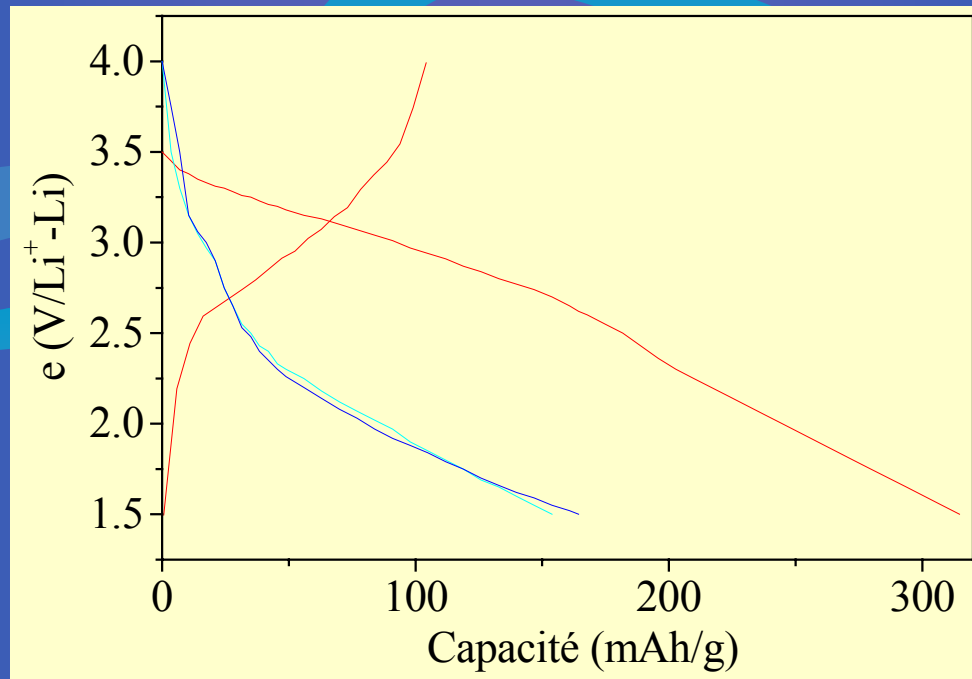
Voltamétrie cyclique
à 15 mV/min

Electrochimie (électrolyte solide)



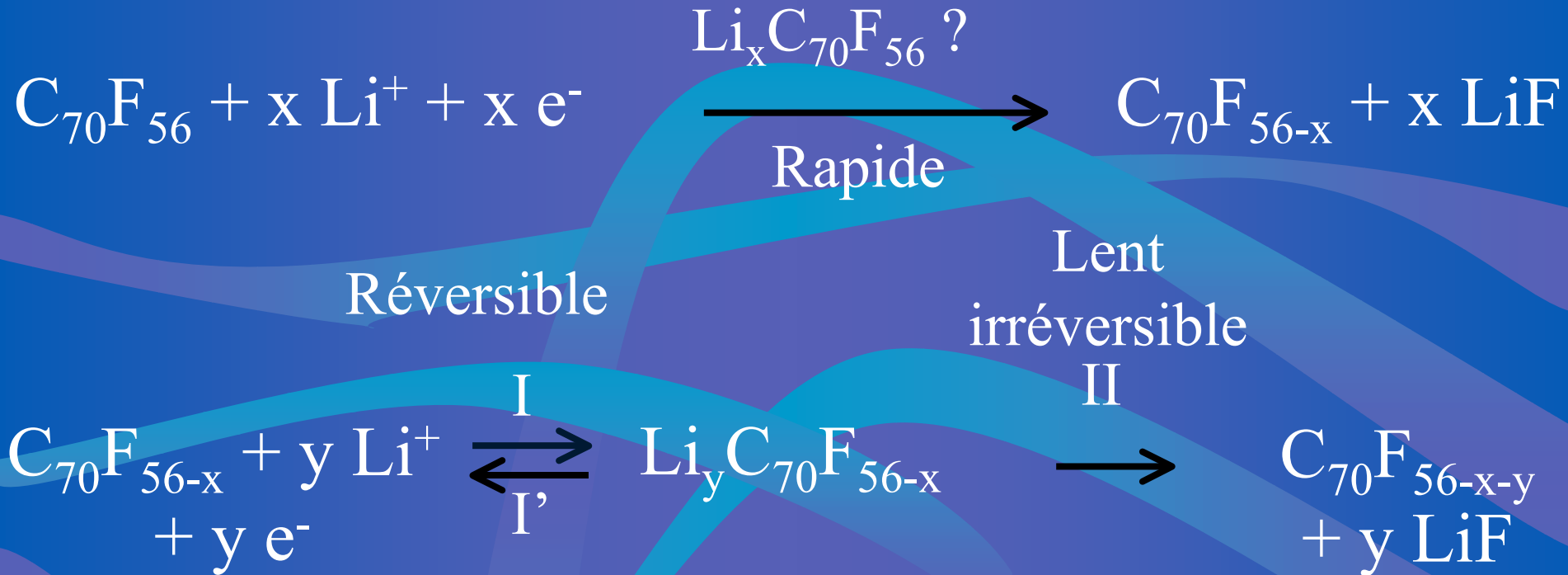
Voltamétrie cyclique à 1.5 mV/min

Electrochimie (électrolyte solide)



Décharge galvanostatique ($i = 10 \mu\text{A}$)

Mécanisme réactionnel



Compétition entre I et II

Conclusion



Taux de fluoration supérieur et meilleure cristallinité que pour une synthèse à basse température



Faible dispersion en composition



Propriétés électrochimiques

Carbones désordonnés

**Carbones désordonnés obtenus par
divers modes de réduction de fluorures
de graphite**

Deux types de CF_x utilisés

CF_x élaborés à

basse température

CFBT1 ($CF_{0,86}$), CFBT2 ($CF_{0,9}$)

CFBT2T ($CF_{0,9}$)

ionocovalent

haute température

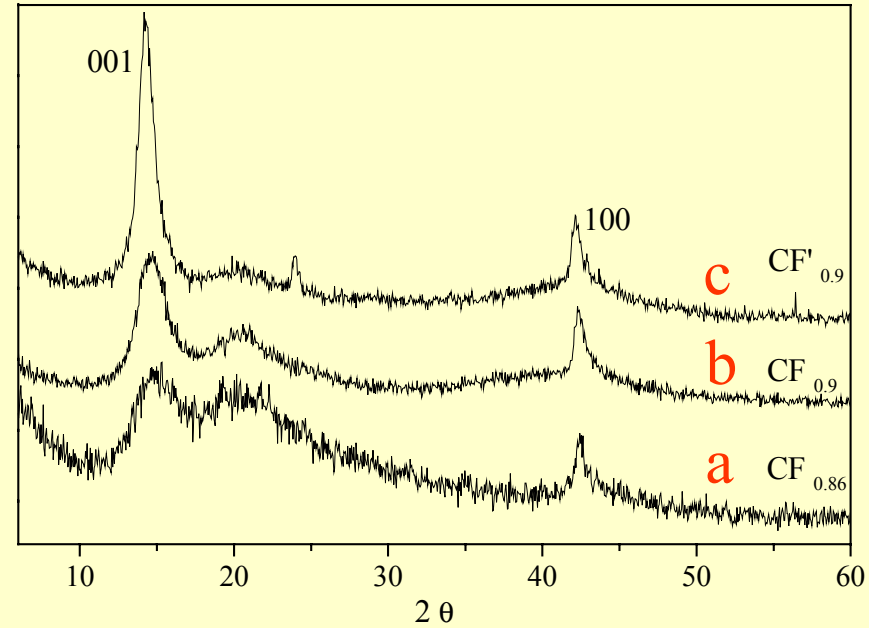
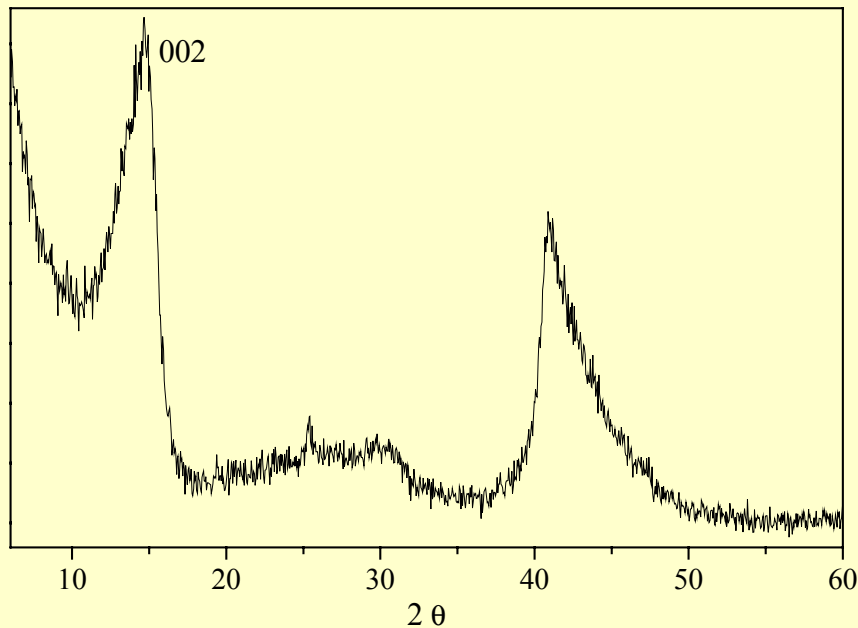
CFHT (CF_1)

covalent

Réduction chimique (KOH),
thermique ou électrochimique

Effets de la réduction

Diffractogrammes X des précurseurs utilisés

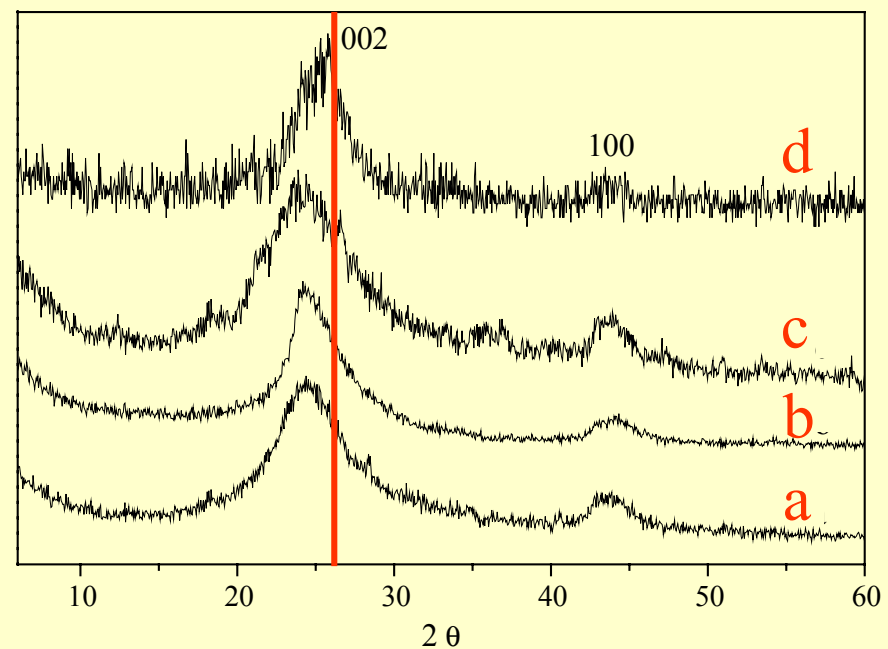
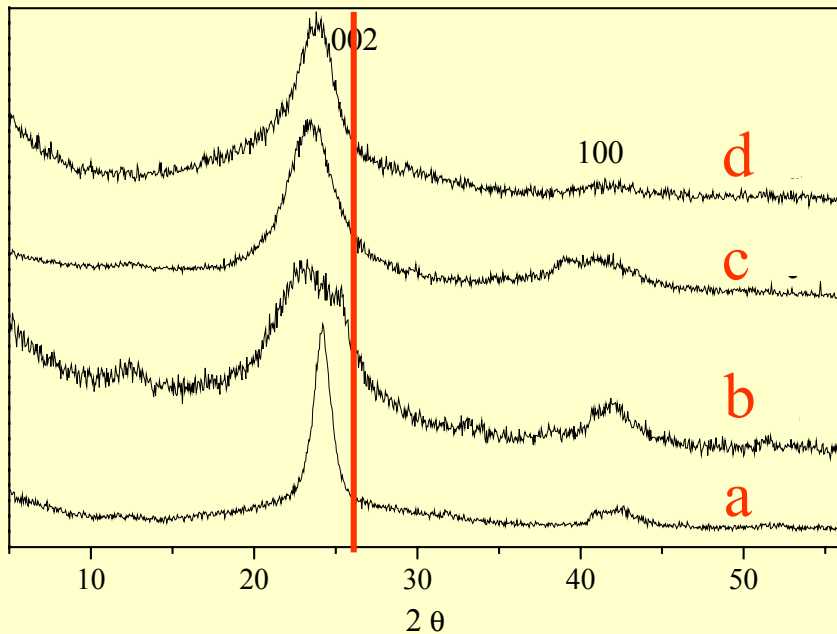


CFHT

- a) CFBT1
- b) CFBT2
- c) CFBT2T

Effets de la réduction (chimique et thermique)

Obtention d'une structure de type carbone désordonné

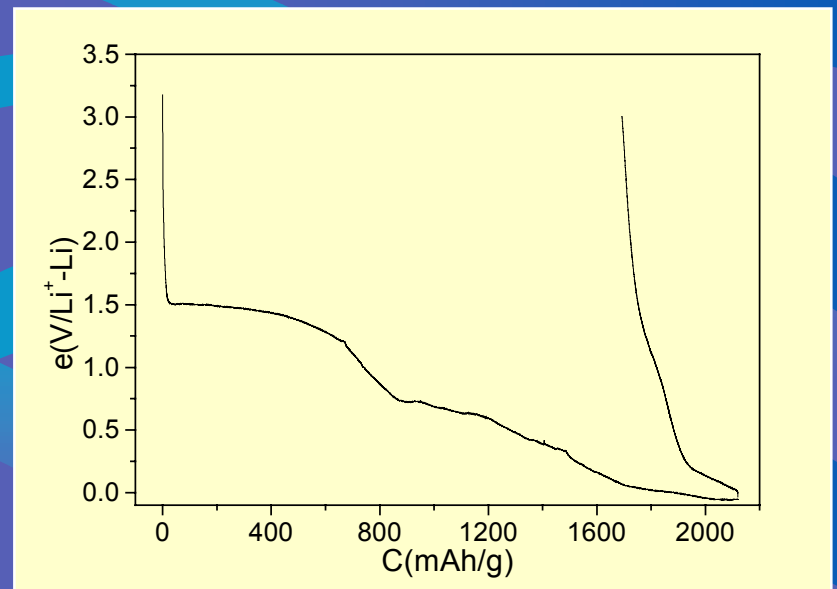
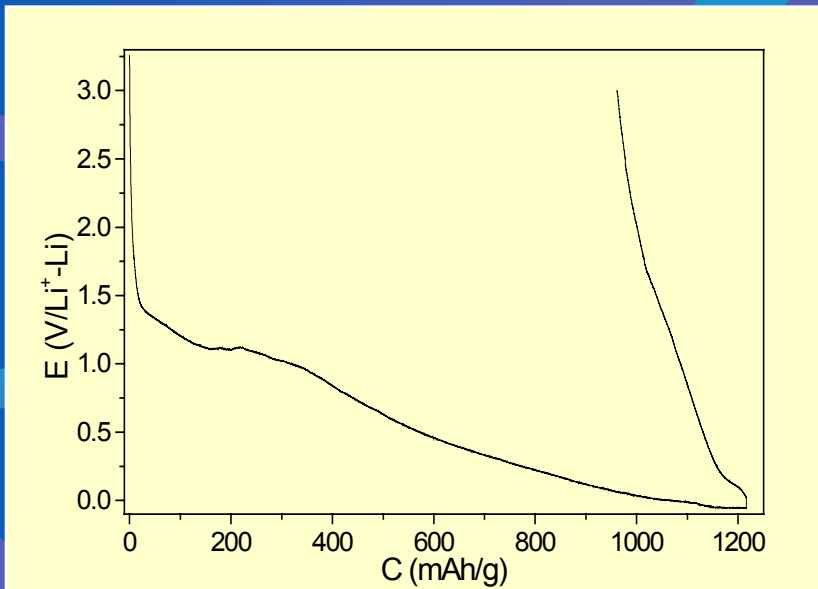


a) CFBT1-KOH b) CFBT1-550
c) CFHT-KOH d) CFHT-610

a) CFBT2-KOH b) CFBT2-600
c) CFBT2T-KOH d) CFBT2T-570

Propriétés électrochimiques

Courbes de cyclage électrochimiques caractérisées par différents phénomènes



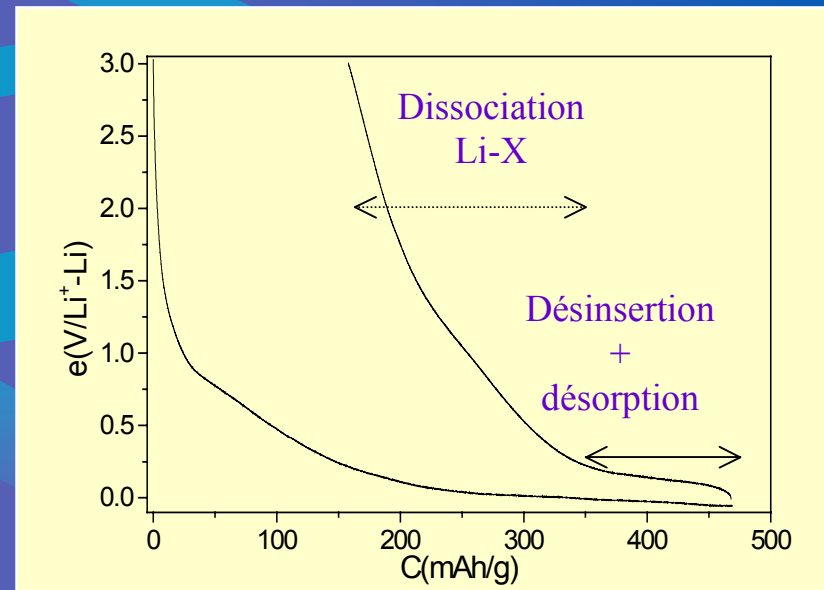
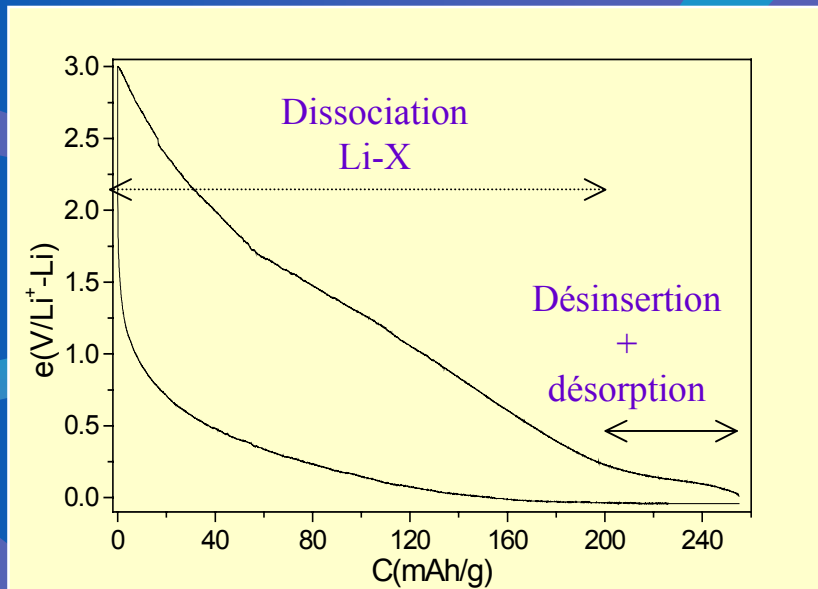
Premier cycle

CFBT2-KOH

CFBT2-600

Propriétés électrochimiques

Courbes de cyclage électrochimiques caractérisées par différents phénomènes



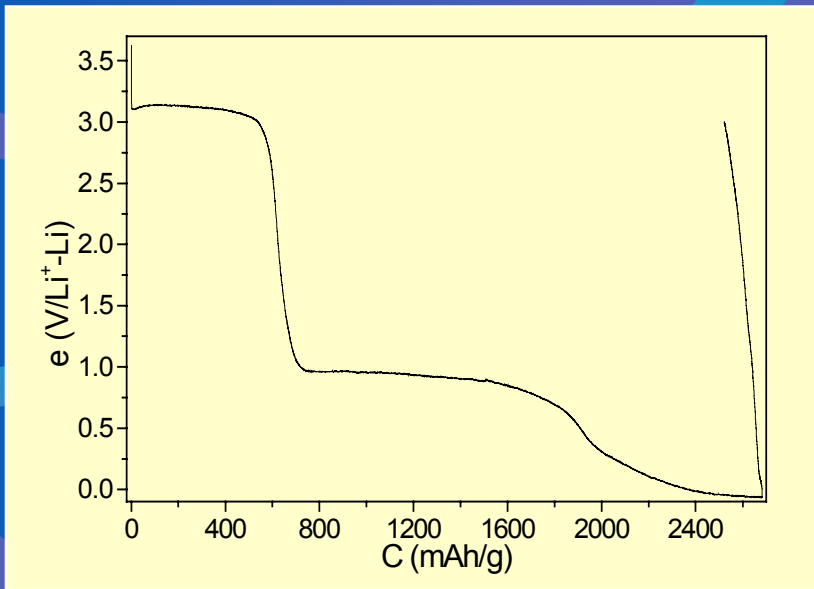
Deuxième cycle

CFBT2-KOH

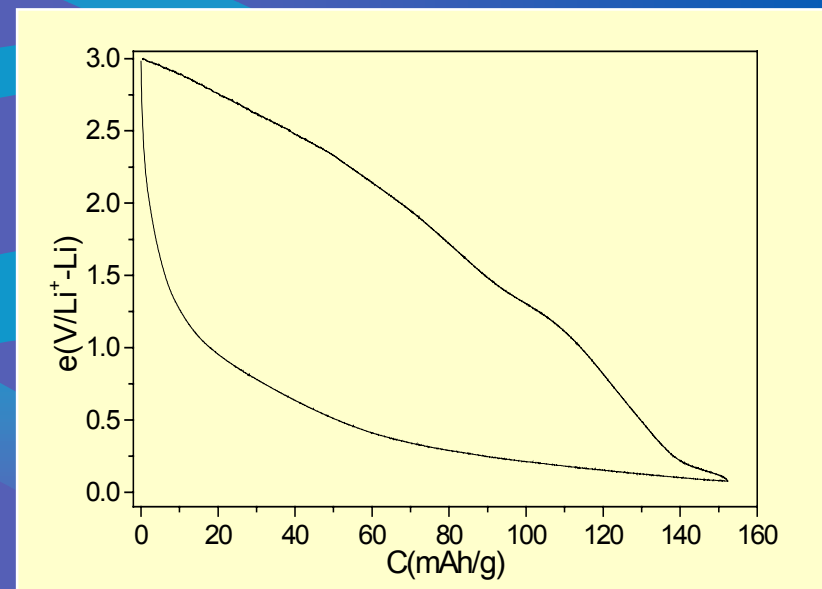
CFBT2-600

Propriétés électrochimiques

Courbes de cyclage électrochimiques caractérisées par différents phénomènes



Premier cycle

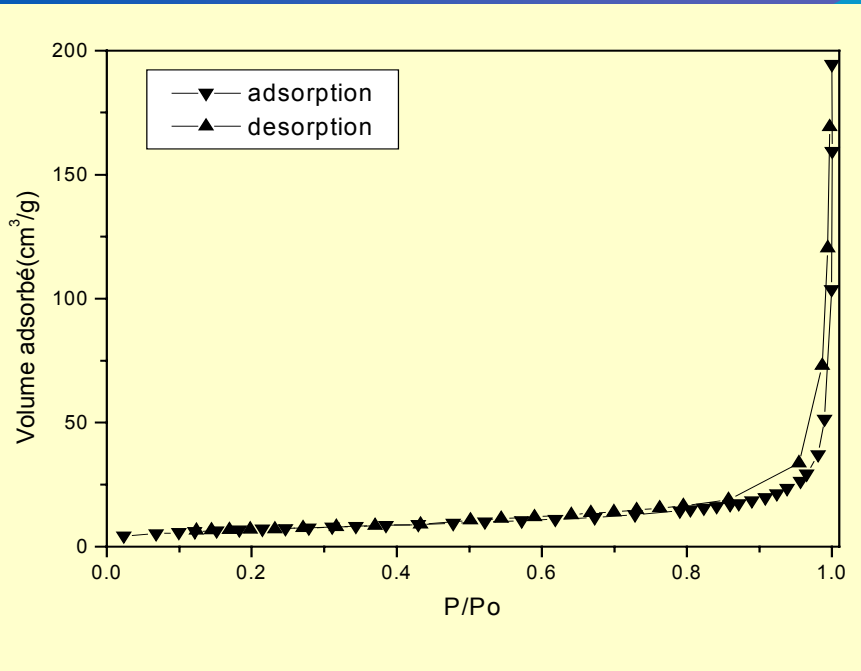


Deuxième cycle

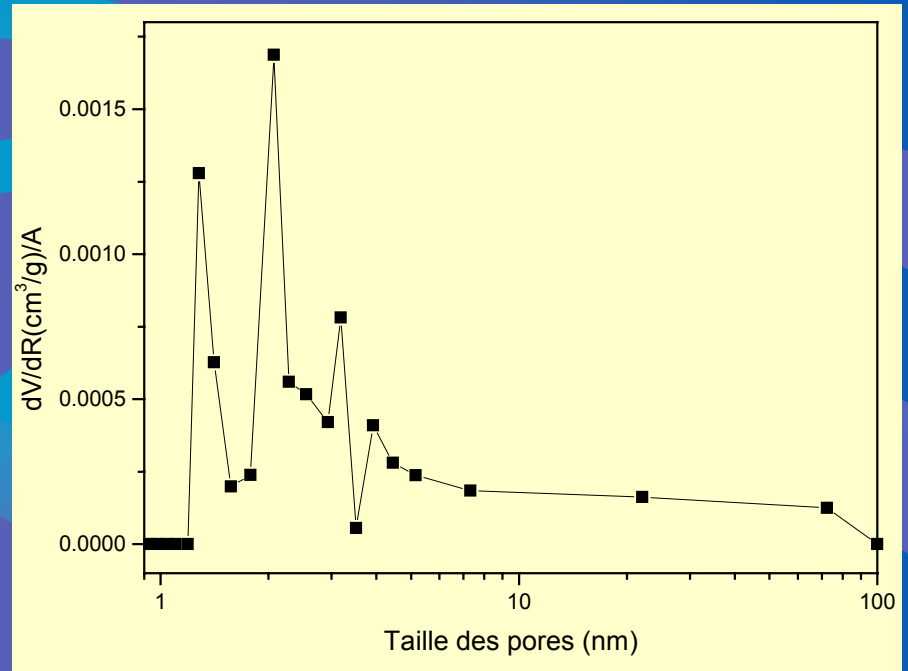
CFBT2-réduit par voie électrochimique

Porosité

Adsorption



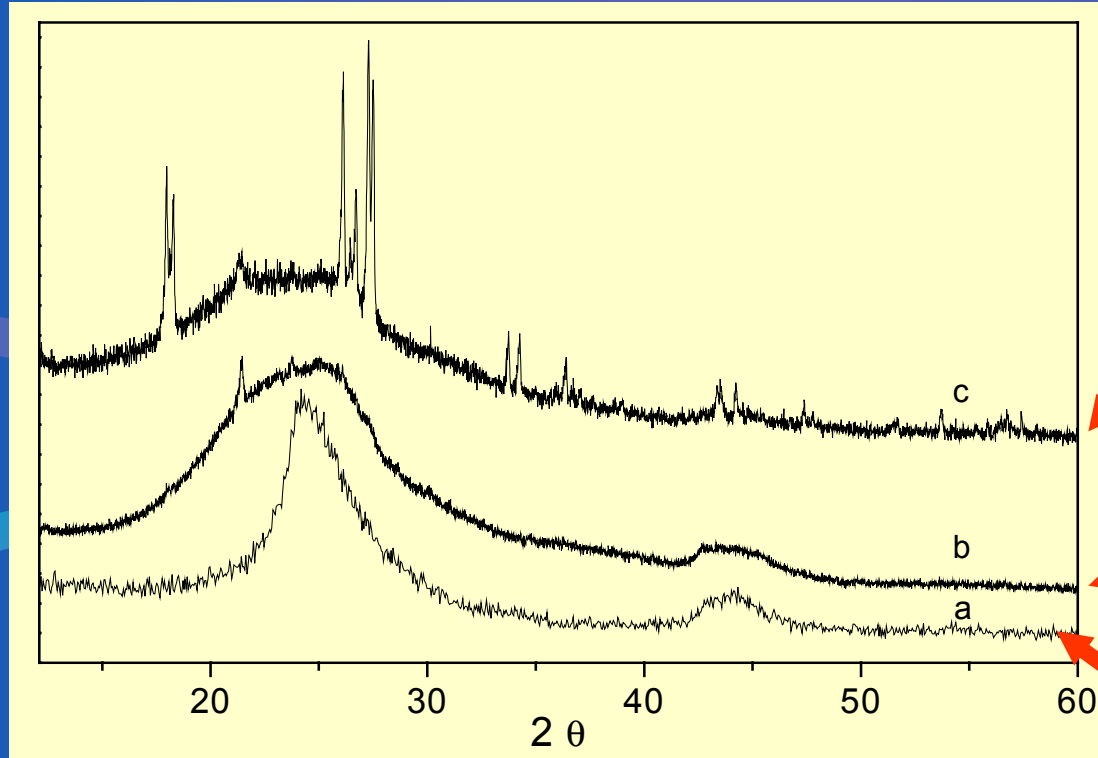
Taille des pores



$S = 25 \text{ m}^2/\text{g}$

CFBT2-600

DRX après décharge électrochimique



$E = 3 \text{ V}$,
première charge

$E = 0 \text{ V}$,
première décharge

Avant décharge

CFBT2-600

Conclusion



Obtention de carbones désordonnés



Capacité réversible relativement
peu intéressante



Mécanismes électrochimiques

Conclusion générale - Perspectives



Obtention de nouveaux matériaux carbonés



Propriétés électrochimiques



Etudes complémentaires