



# 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 C<sub>70</sub>: Synthèse, caractérisation et propriétés électrochimiques**

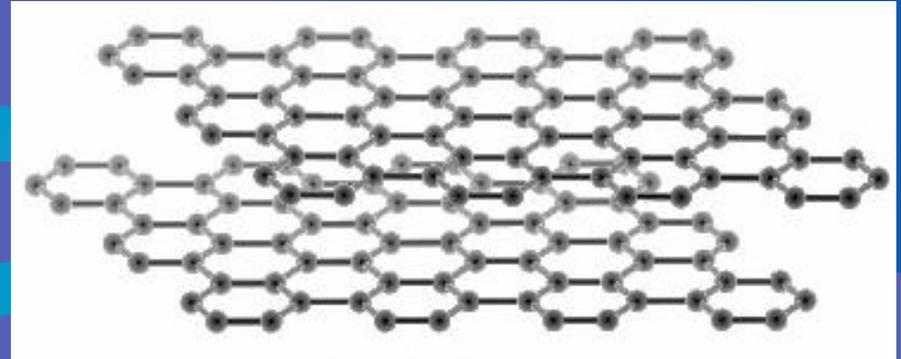
**Quatrième partie: Carbones désordonnés obtenus par divers modes de réduction de CF<sub>x</sub>**

# Formes allotropiques du carbone

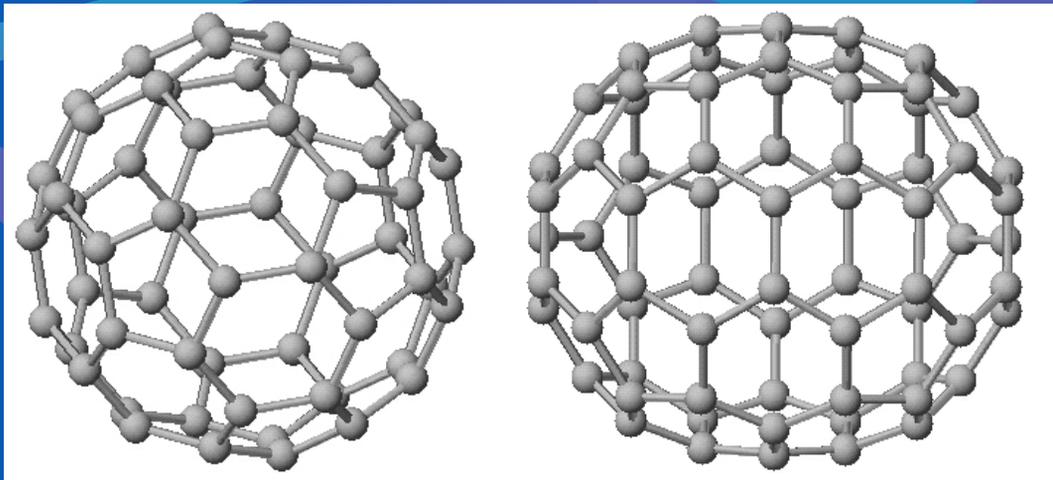
**Diamant**



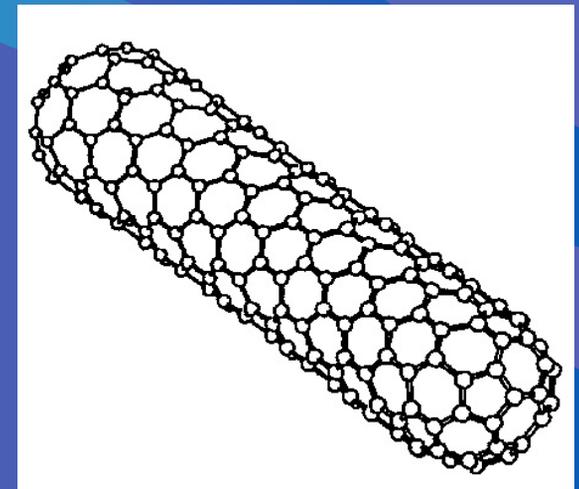
**Graphite**



**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 ?

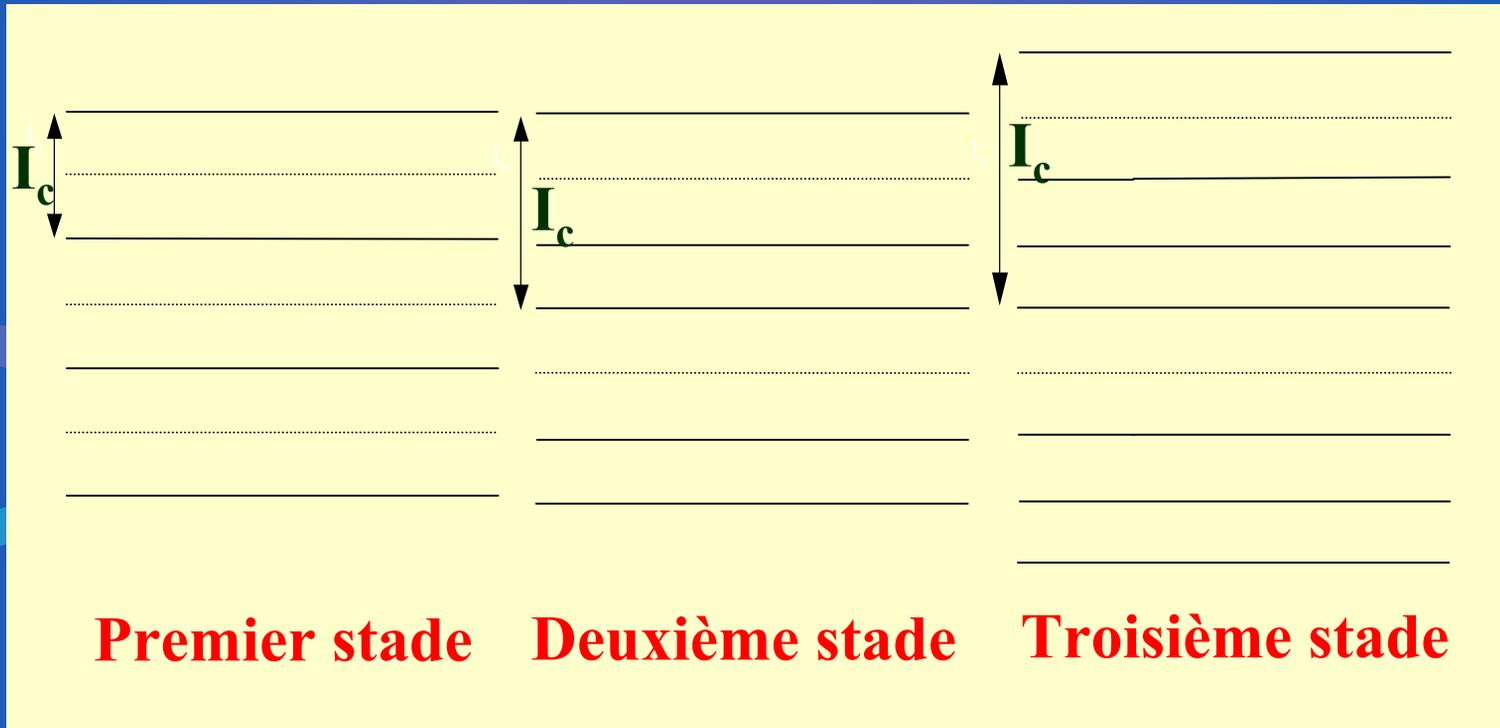


Applications électrochimiques  
(électrodes positives)

# 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<sub>n</sub>

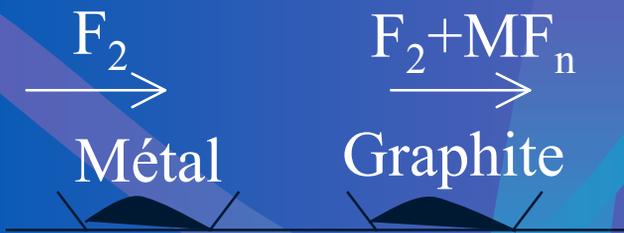
ou

C.I.G-MO<sub>m</sub>F<sub>n</sub>

MoF<sub>6</sub>, WF<sub>6</sub>,  
NbF<sub>5</sub>

VOF<sub>3</sub>,  
VOF<sub>3</sub>-CrO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

## Synthèse sous fluor



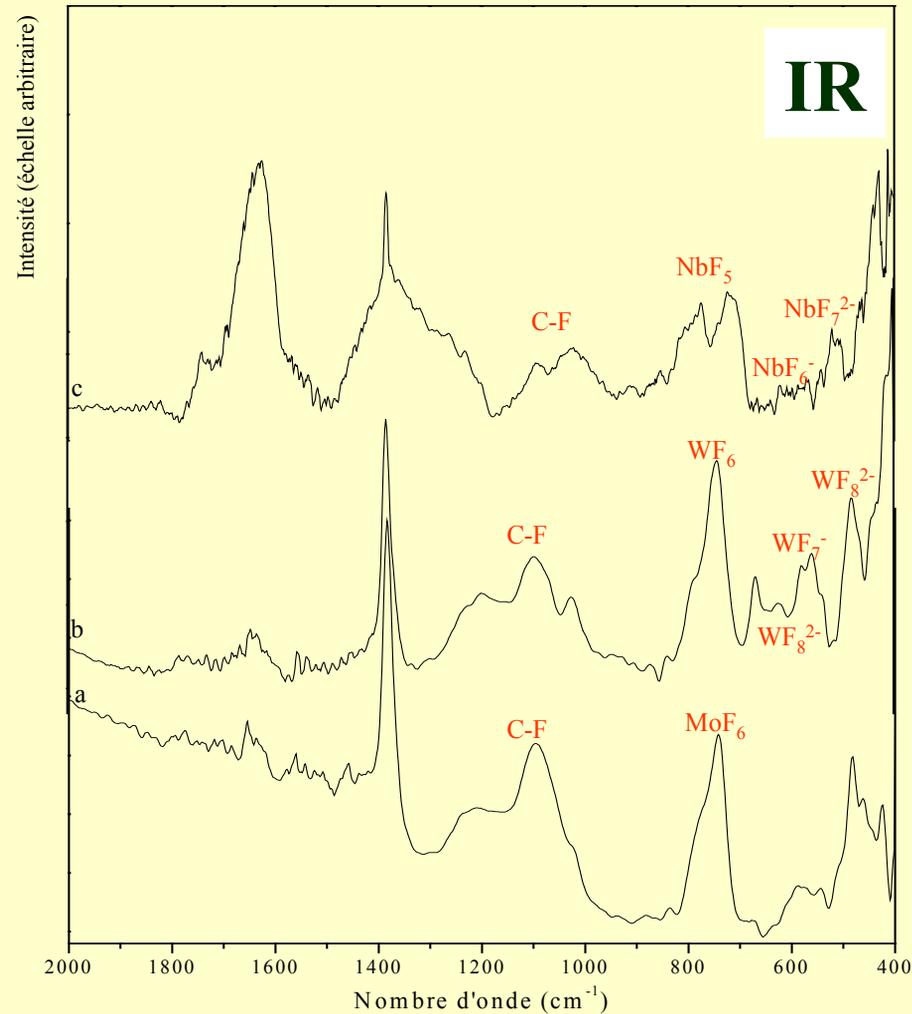
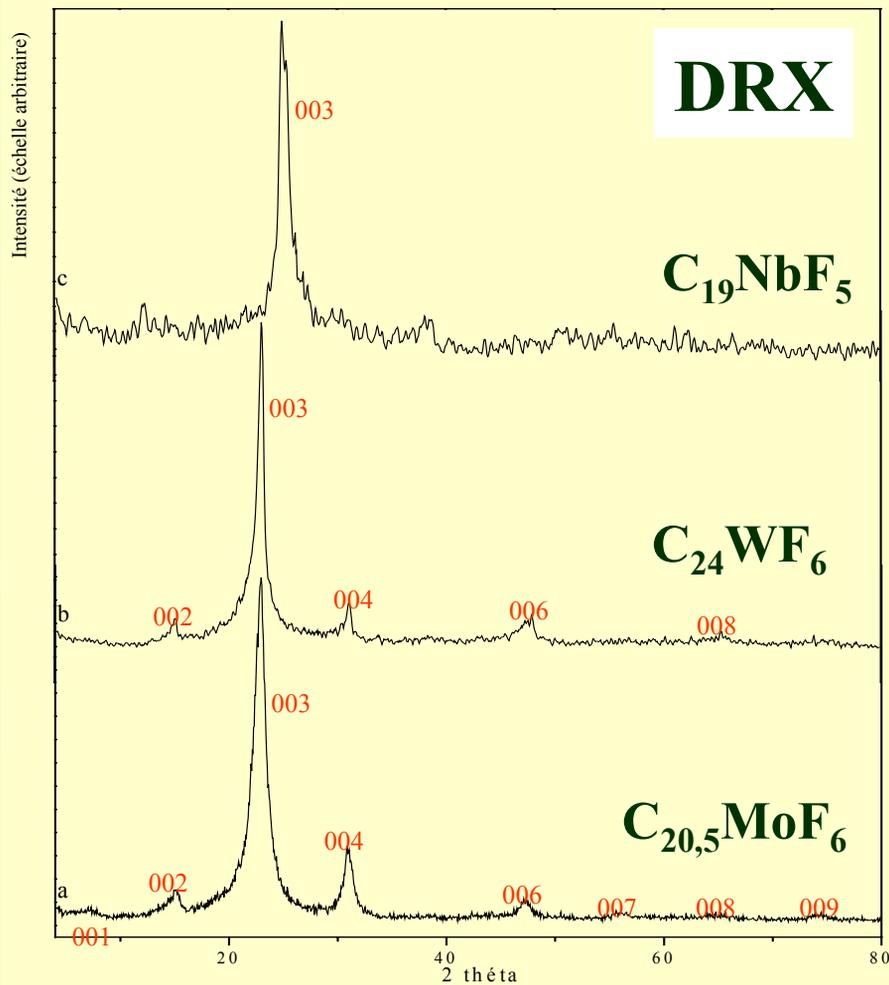
Synthèse dynamique

Graphite +  
Oxyfluorure



Synthèse statique

# Caractérisation du précurseur composés d'intercalation graphite-fluorures



# Substitution F/O



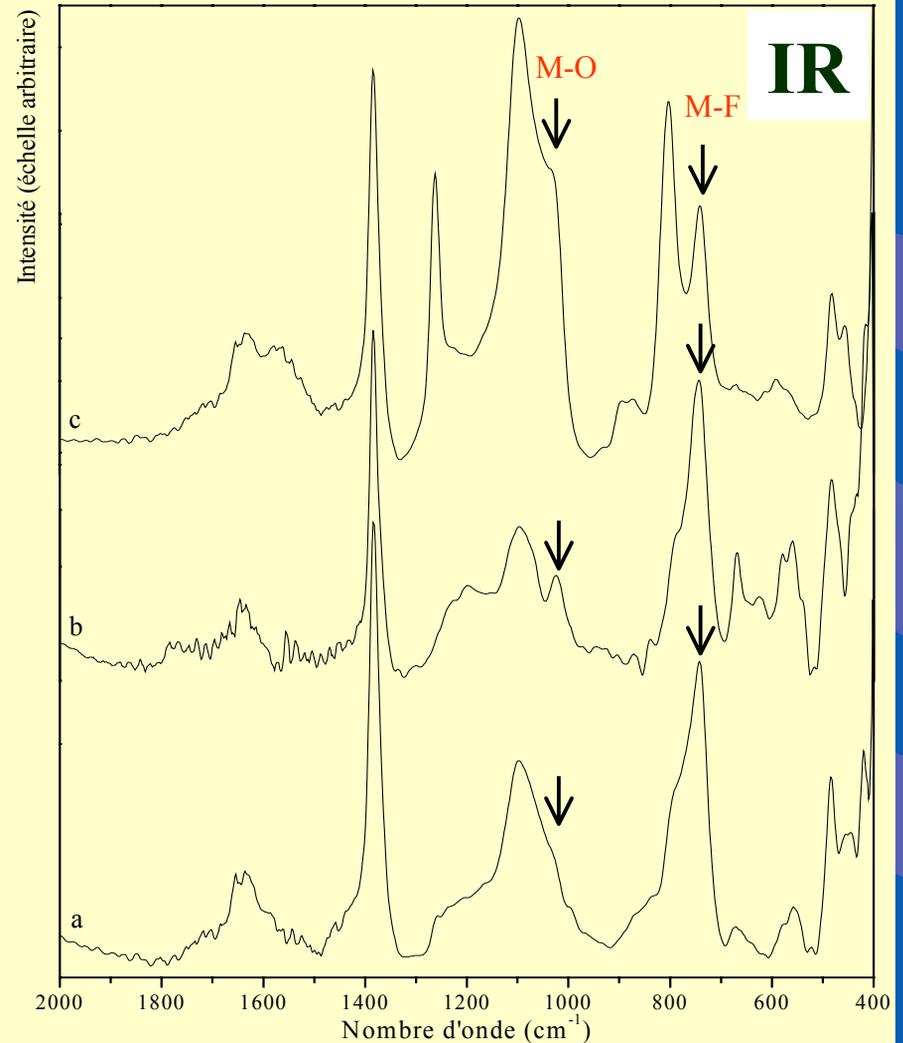
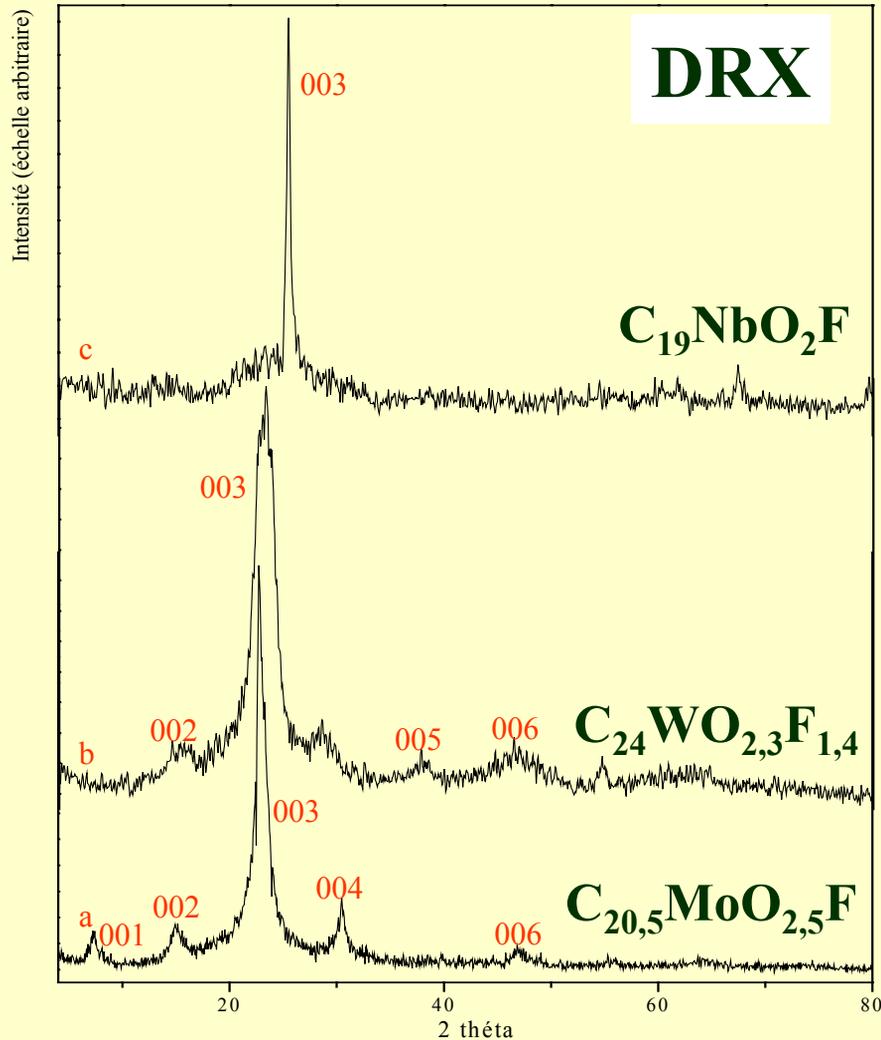
## Fluorure



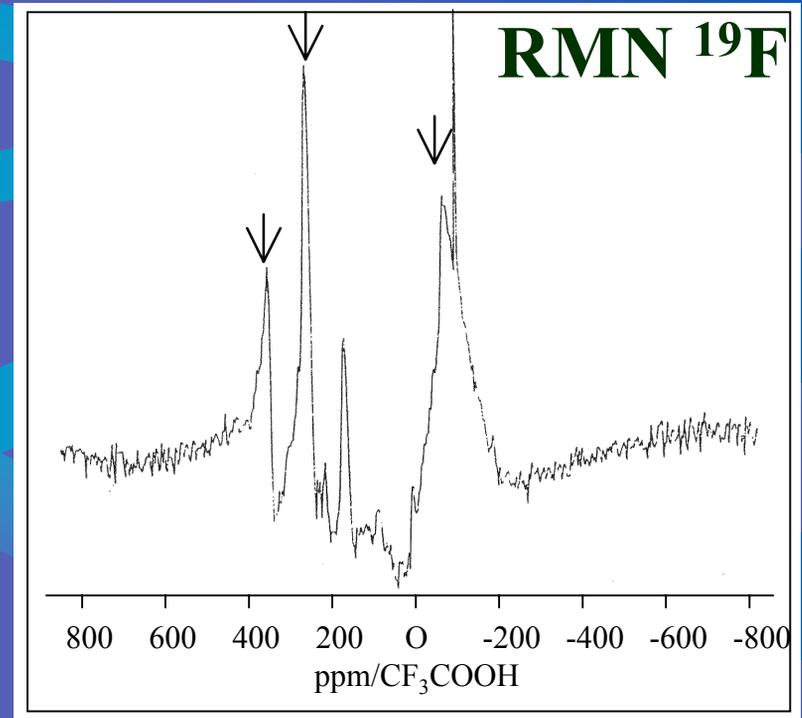
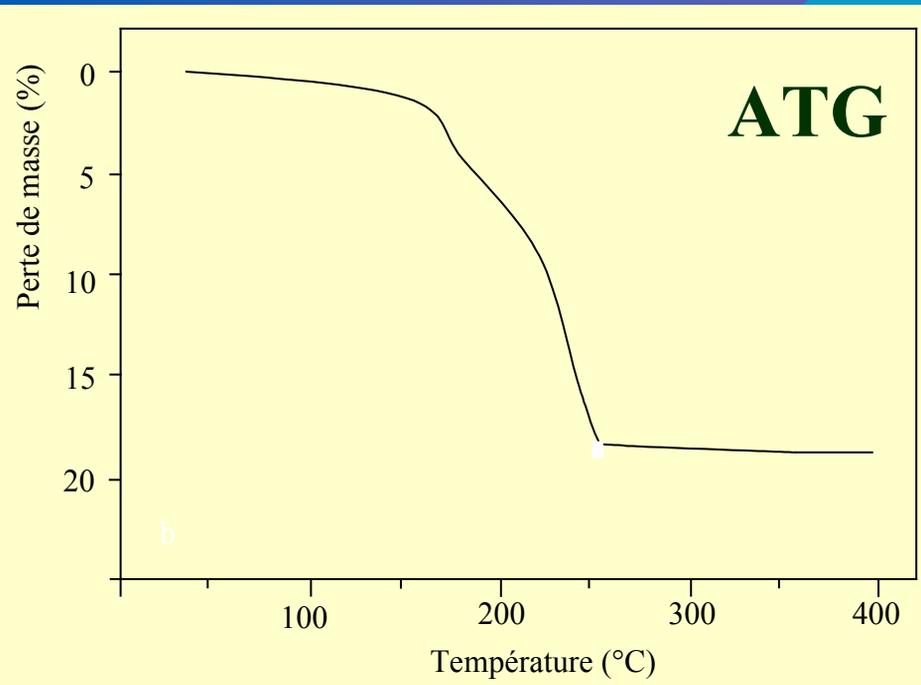
## Oxyfluorure



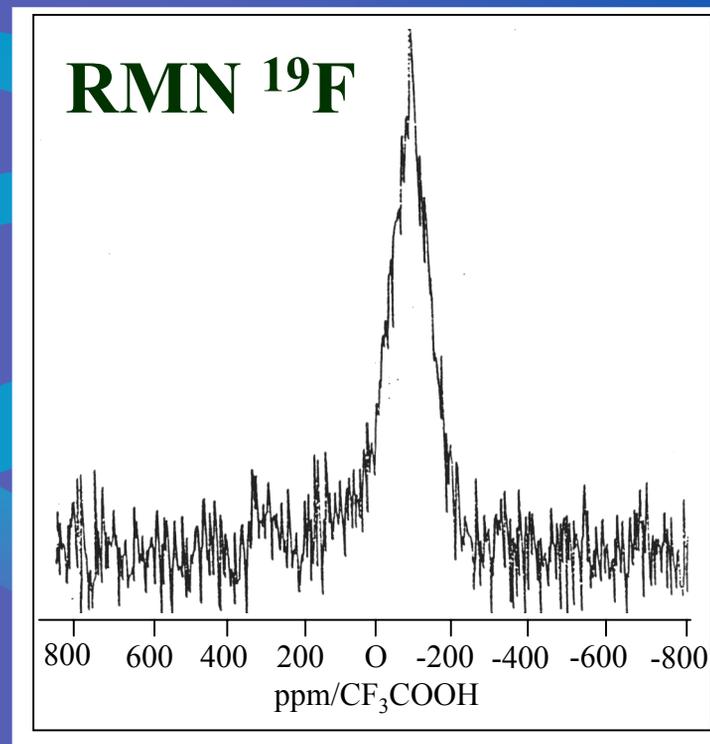
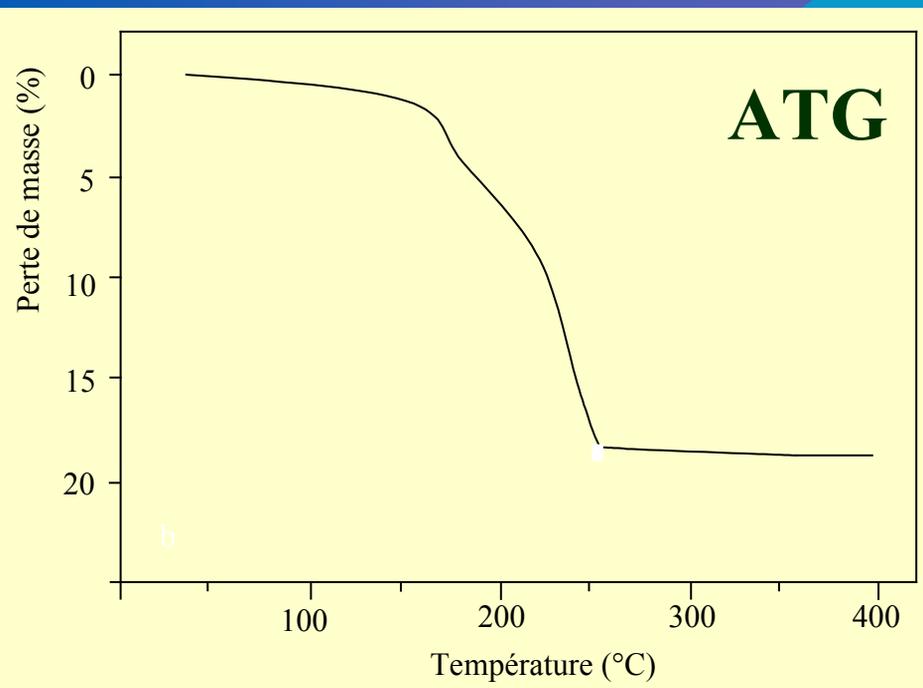
# Caractérisation du composé échangé



# Caractérisation du composé échangé



# Caractérisation du composé échangé



# Mécanisme

## Première étape:

Intercalation de HMDSO

Précurseur 1<sup>er</sup> stade →

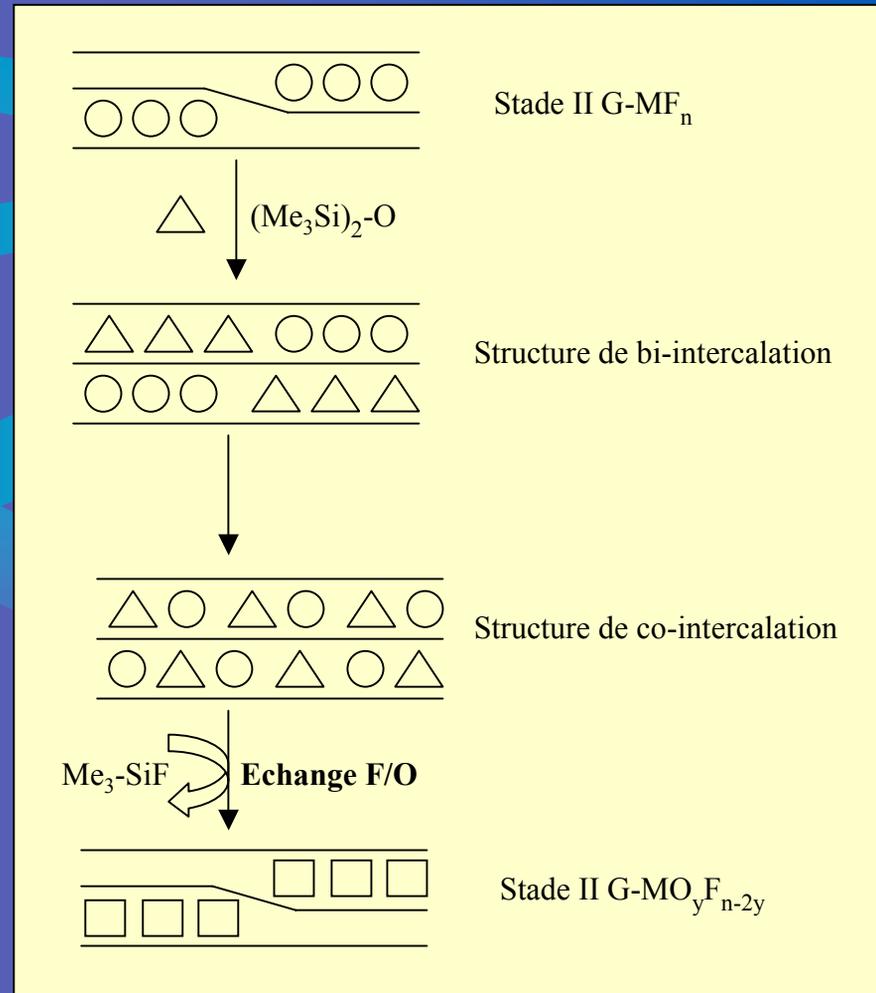
désintercalation

Précurseur 2<sup>ème</sup> stade →

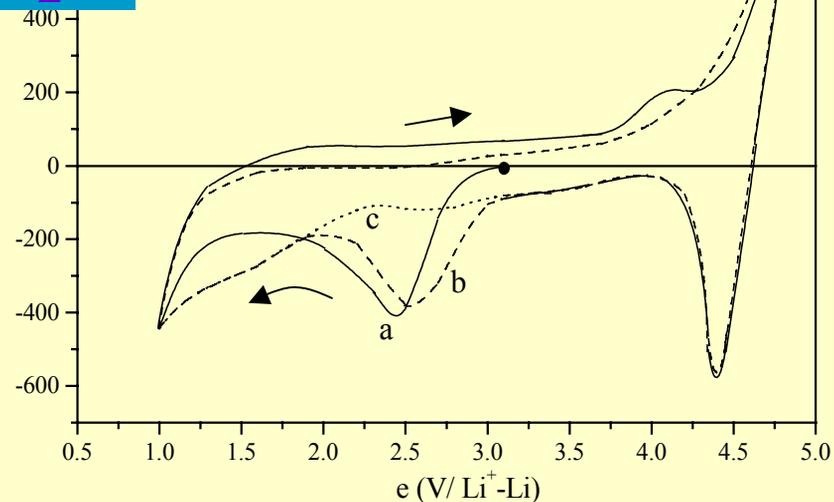
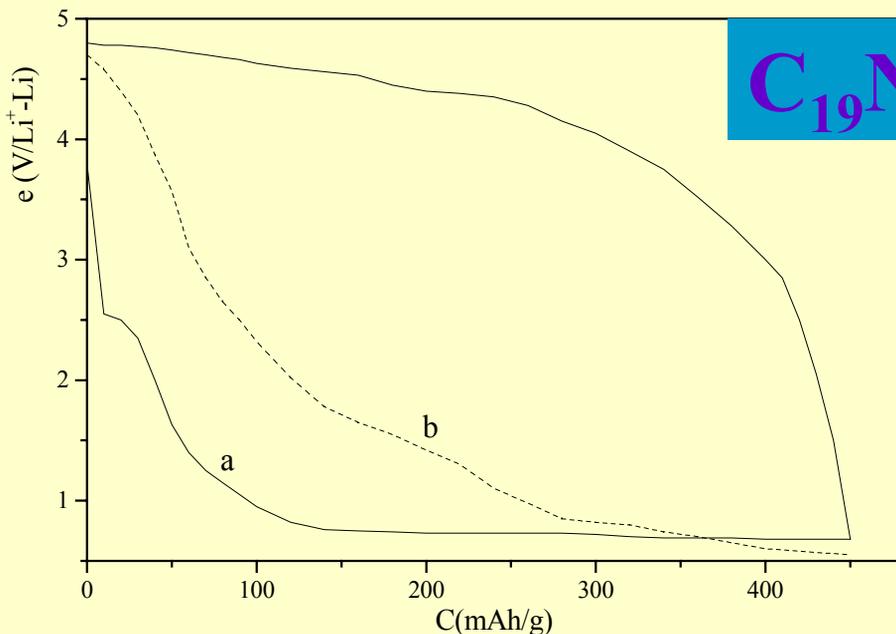
stade conservé

## Deuxième étape:

Echange fluor-oxygène



# Comportement électrochimique



Composé	OCV (V/Li <sup>+</sup> -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

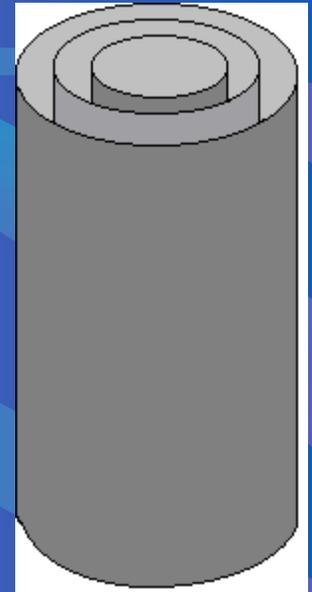
## Nanotubes multiparois (MWNT)

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

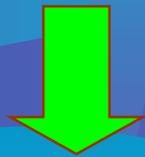


# Purification

Elimination du catalyseur (Co) et du support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

+

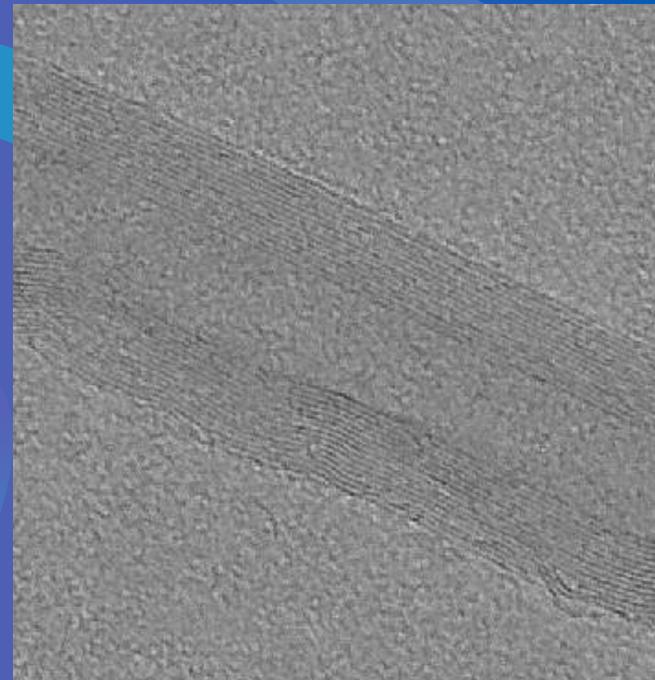
Ouverture des extrémités



Traitement thermique sous air



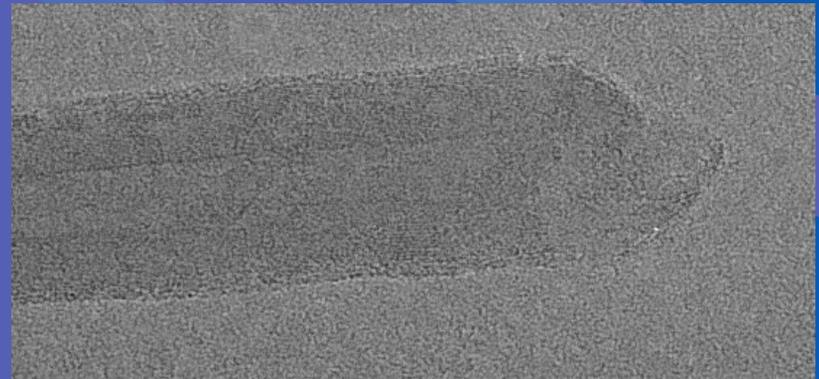
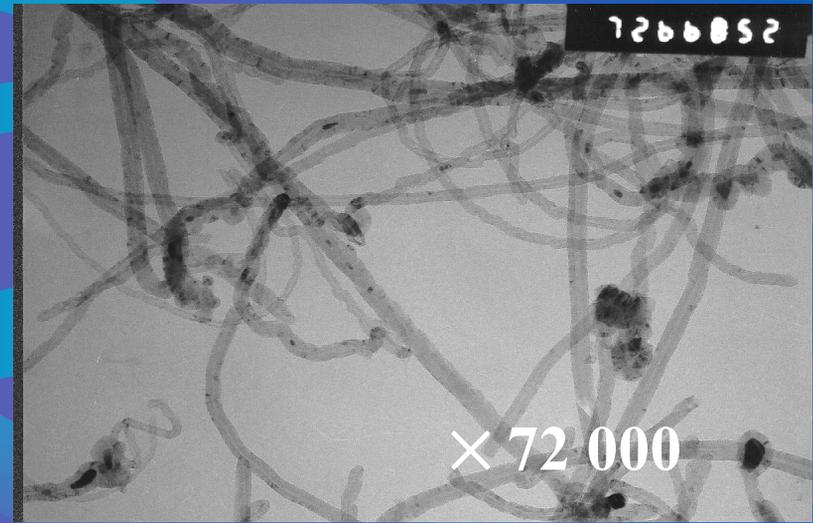
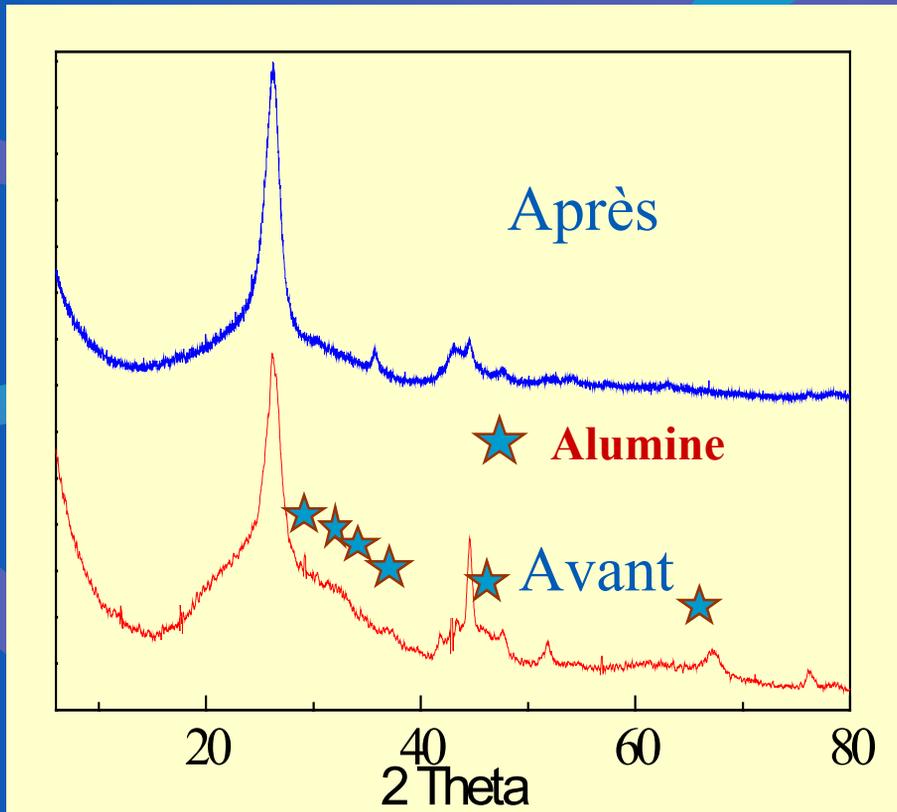
Lavage acide  
 $\text{HCl} + \text{HF}$



# 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

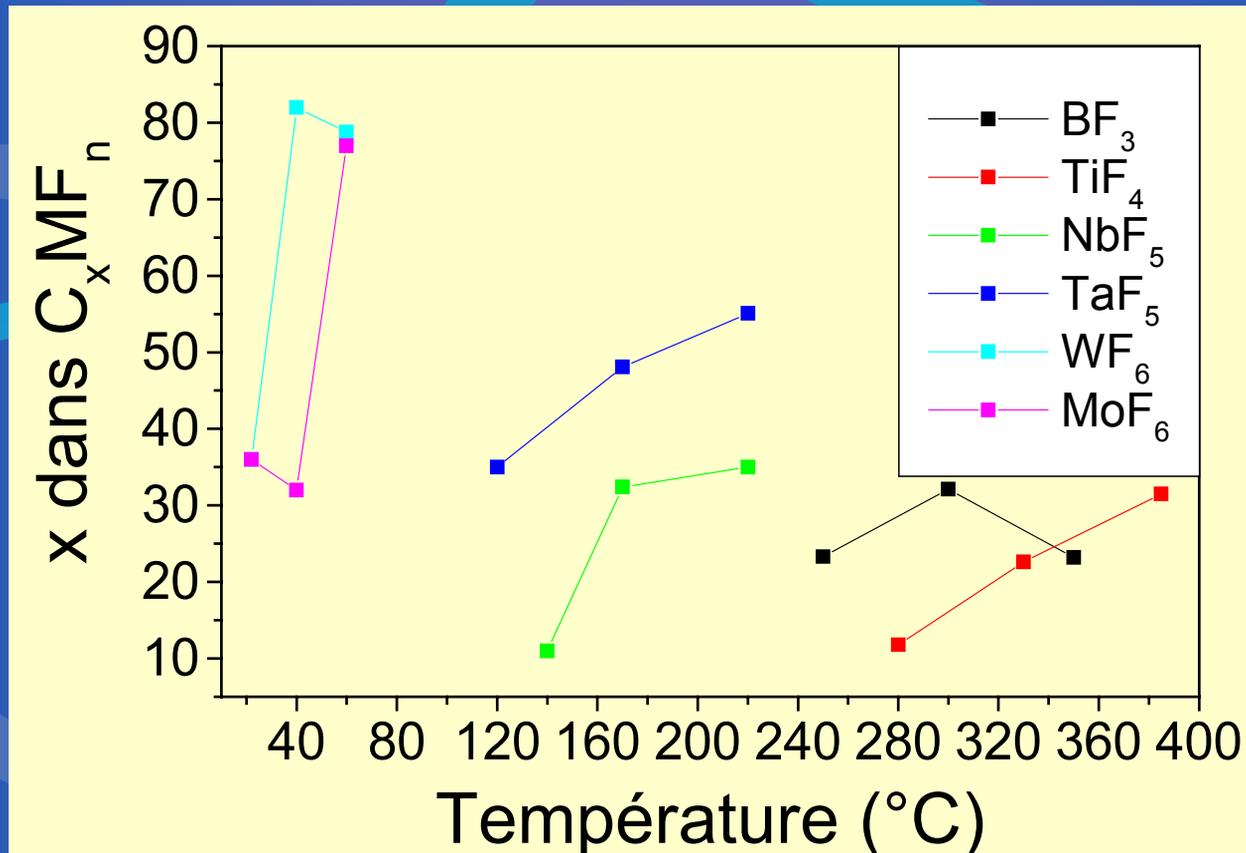
W

B

I

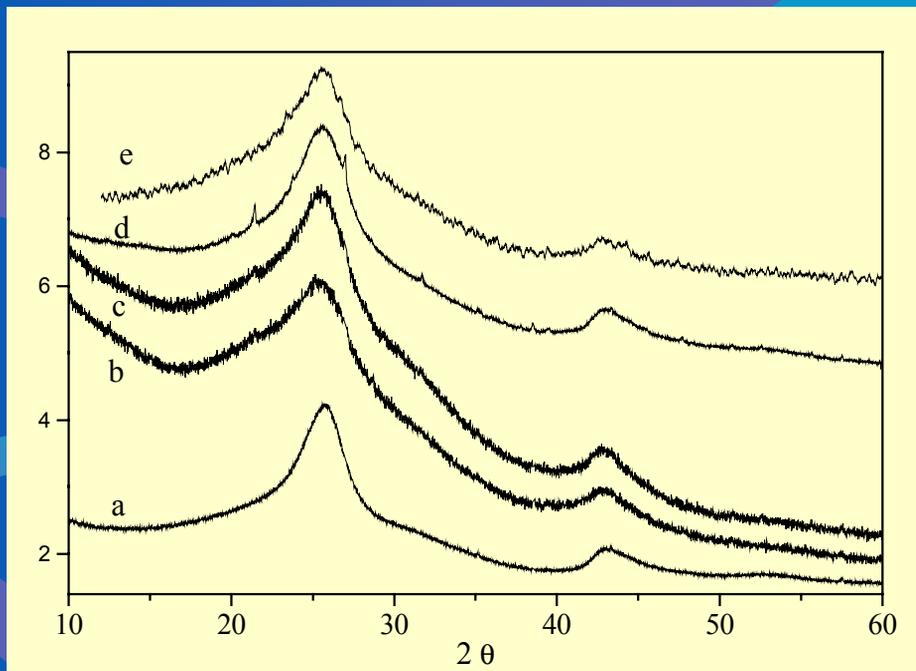
# Synthèse des composés CNT / MF<sub>n</sub>

Fixation des halogénures fortement dépendante des conditions de synthèse

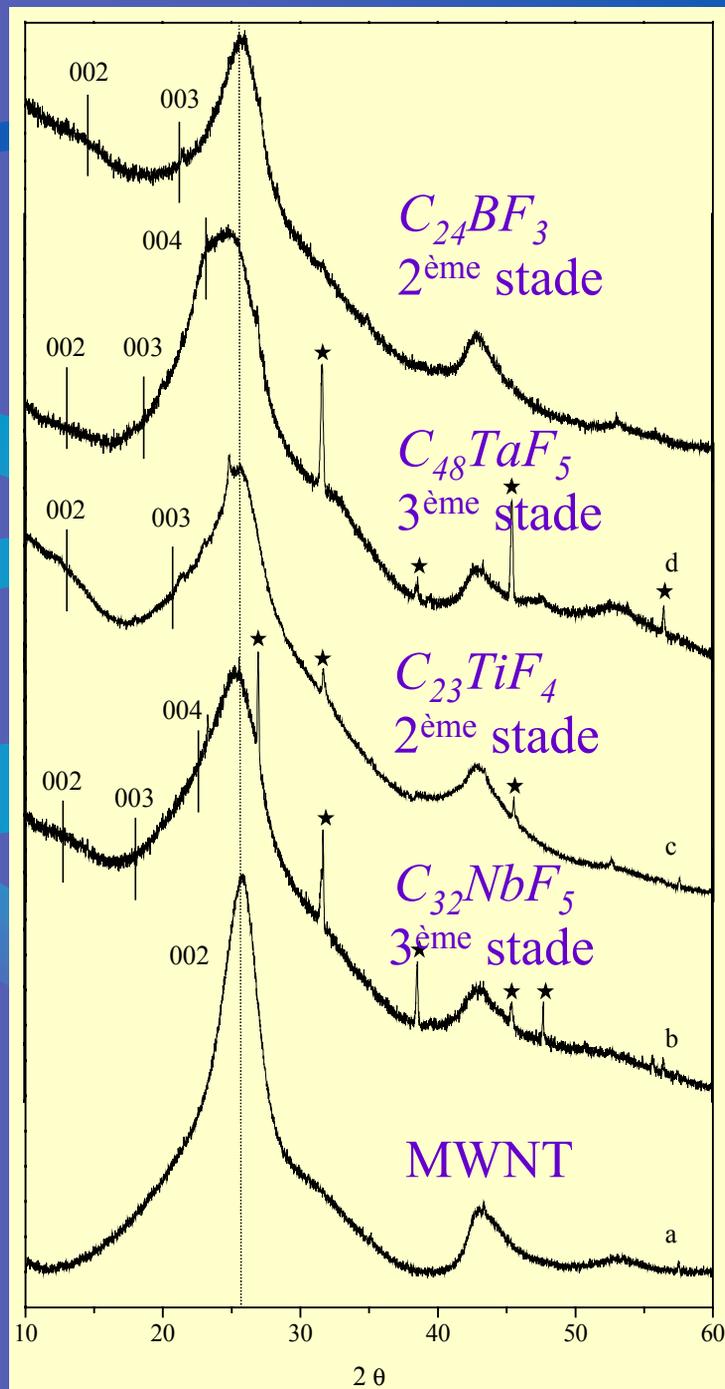


# DRX

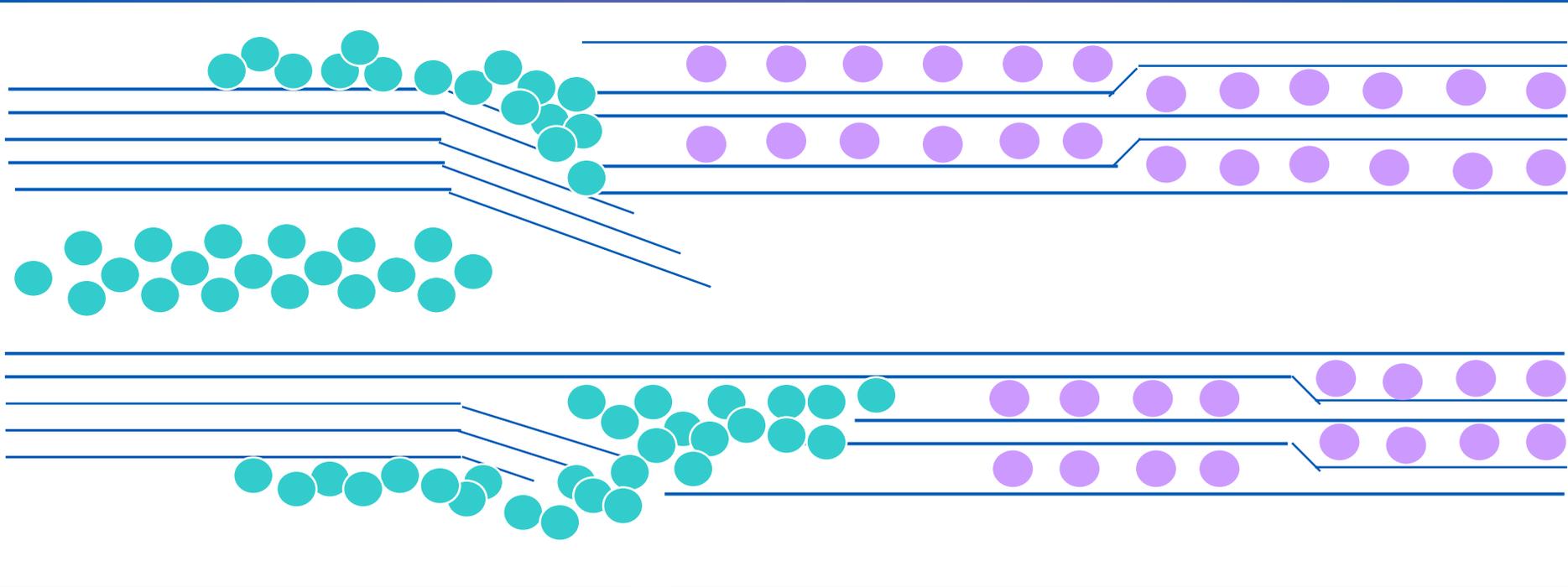
## Intercalation non observée



## Intercalation observée



# Structure



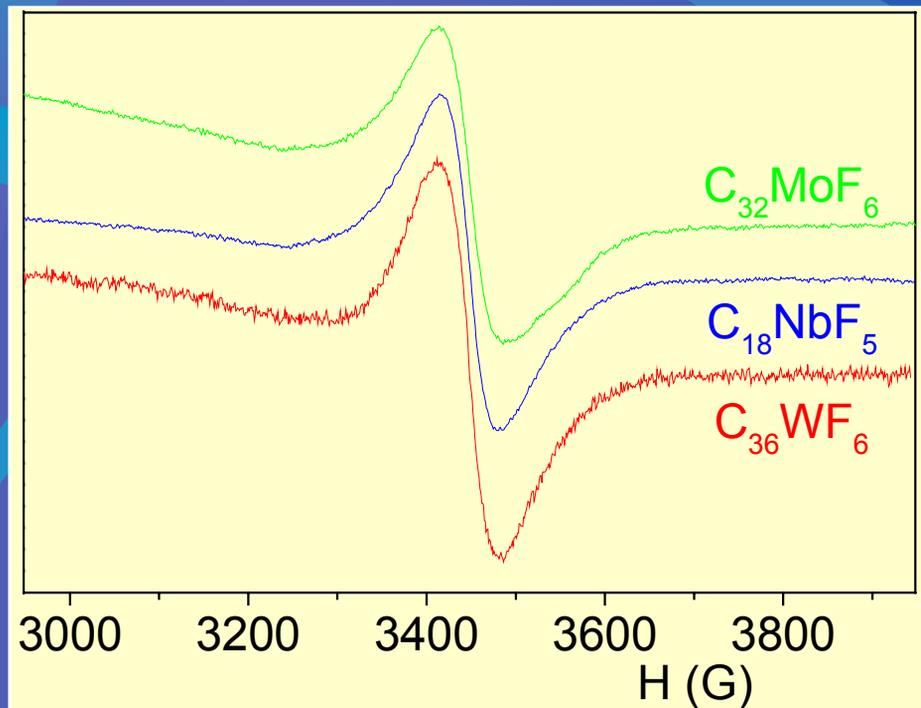
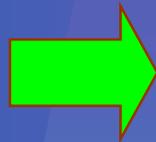
Morphologie



# Un transfert de charge effectif

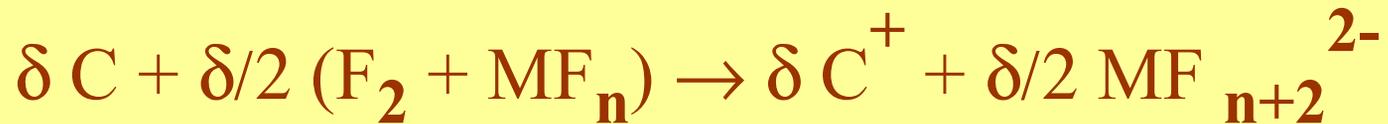
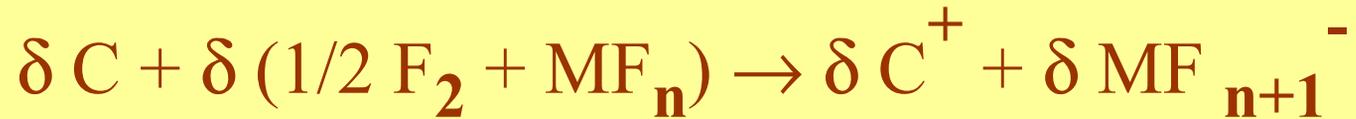
- L'intercalation provoque l'apparition d'une contribution paramagnétique
- Spins localisés sur les atomes de carbone
- MWNT purifiés: pas de signal

RPE



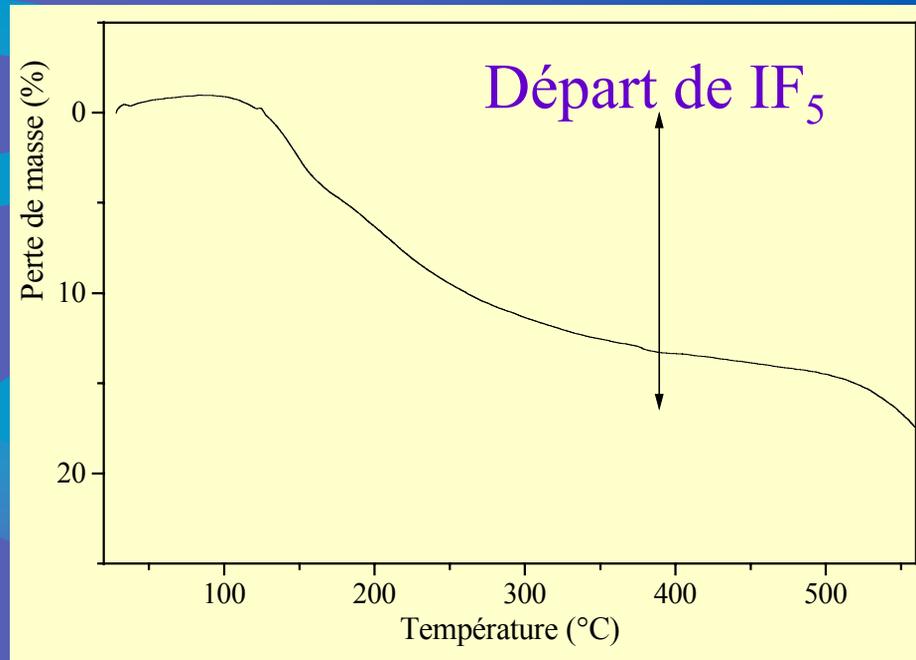
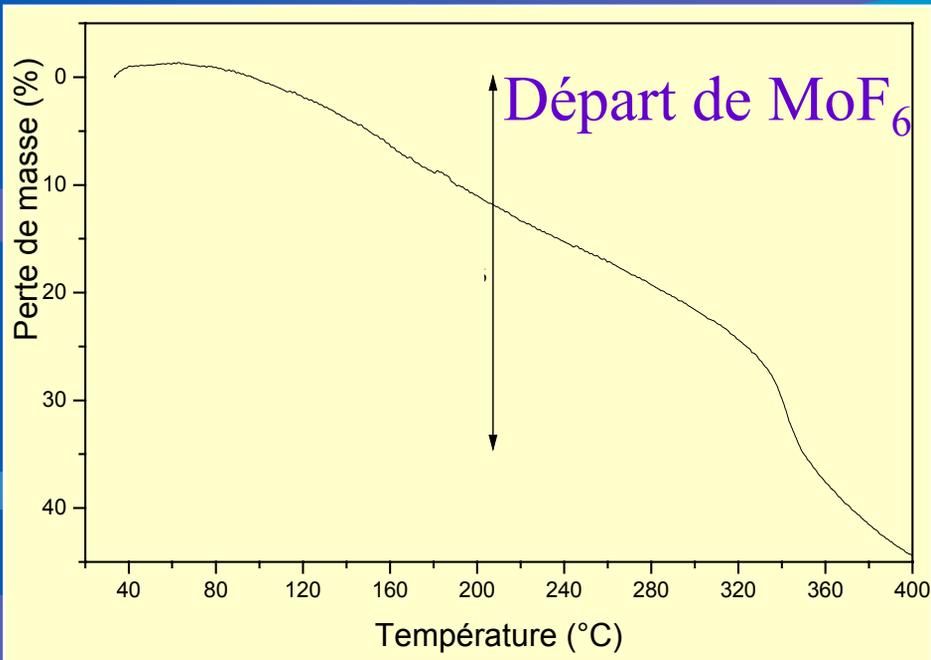
# Origine de l'échange électronique

Oxydation des plans graphitiques selon:



Espèces intercalaires anioniques

# ATG



# Conclusion



Une intercalation effective



Une modification de la densité  
électronique des CNT

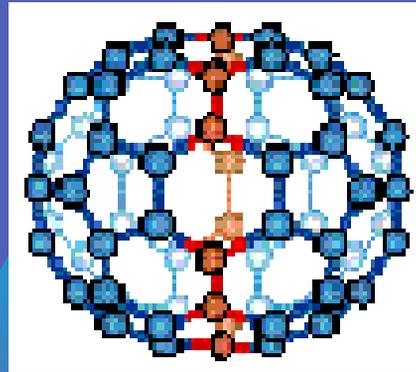


Essais électrochimiques: incomplets

# 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 C<sub>70</sub>

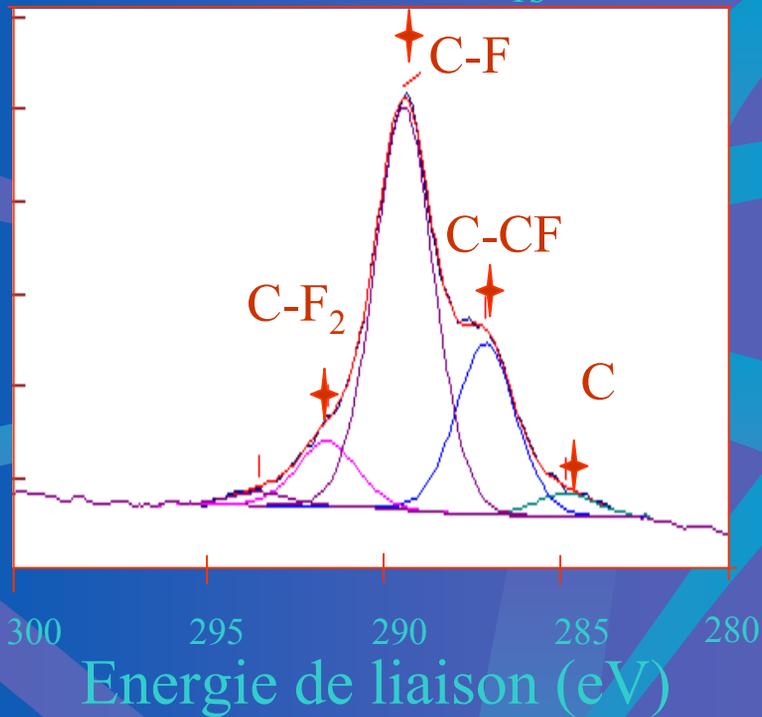


Composé blanc

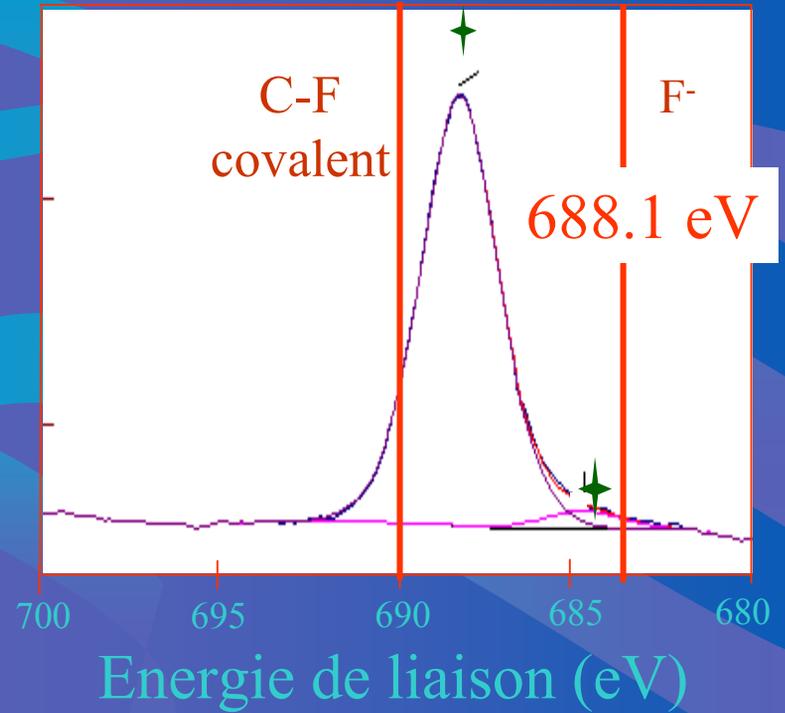
x déterminé par XPS

# XPS

Carbone  $C_{1s}$

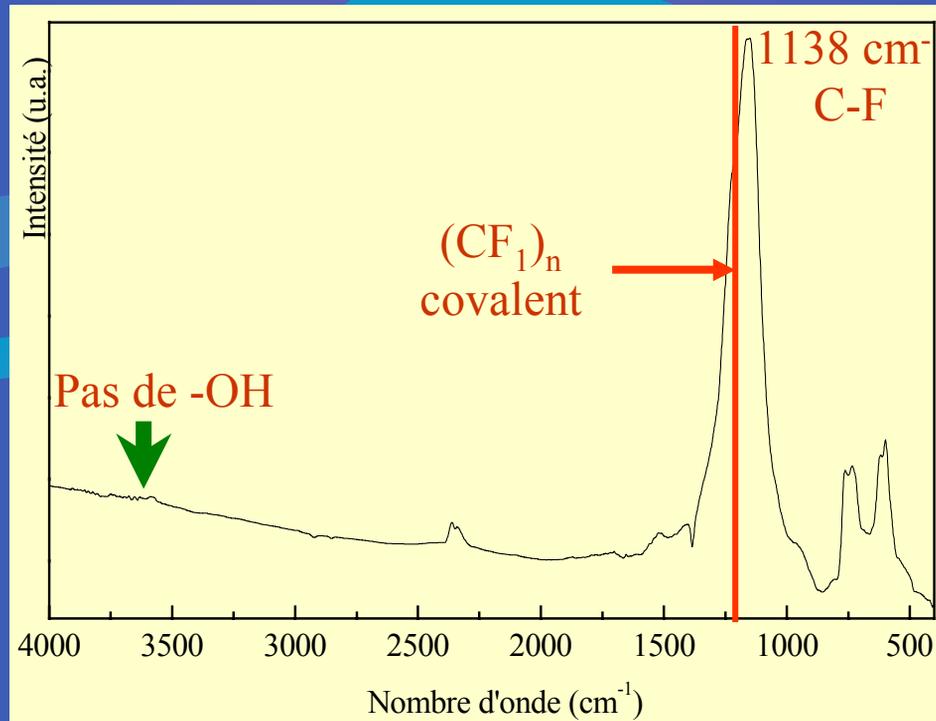


Fluor  $F_{1s}$



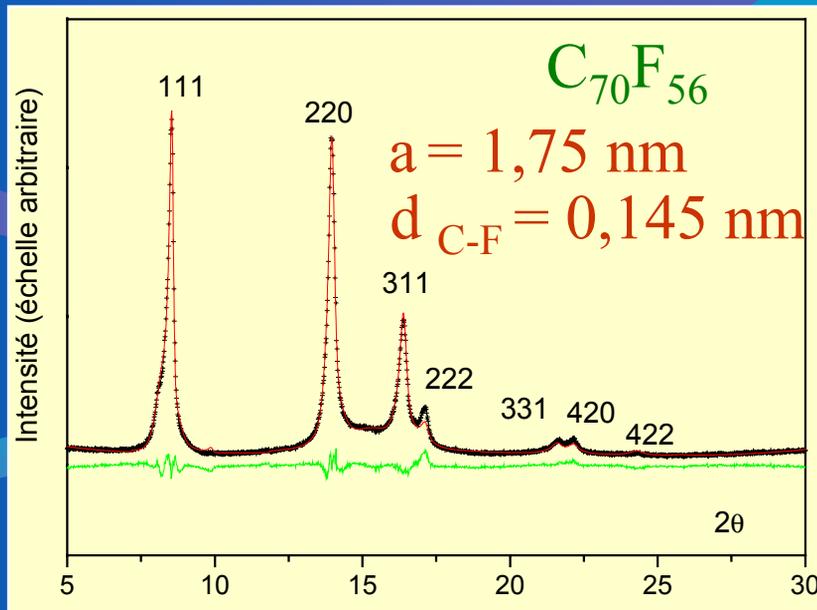
Formule déterminée :  $C_{70}F_{56}$

# Spectroscopie Infra Rouge

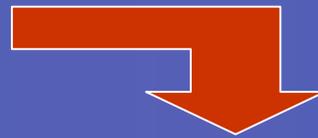
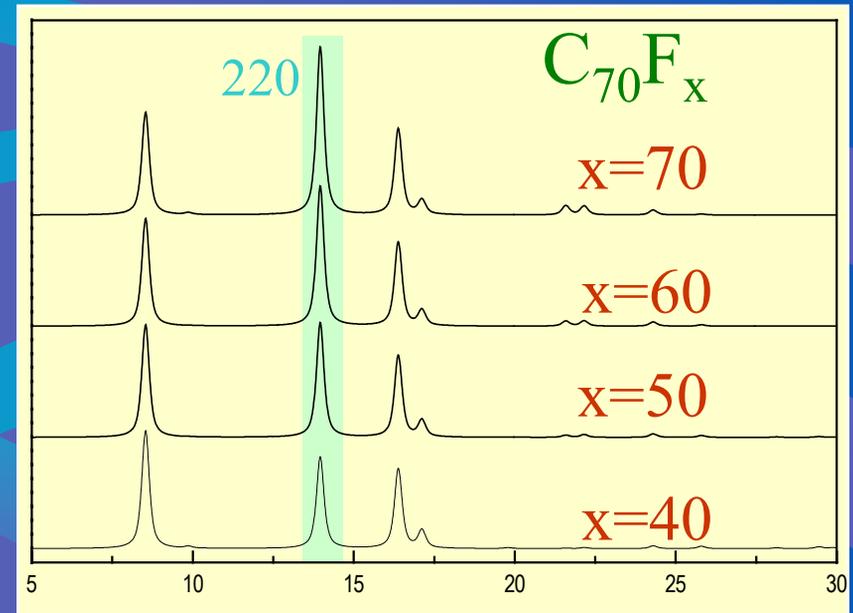


# Affinement par la méthode de Rietveld

Diffractogrammes X expérimental  
et calculé

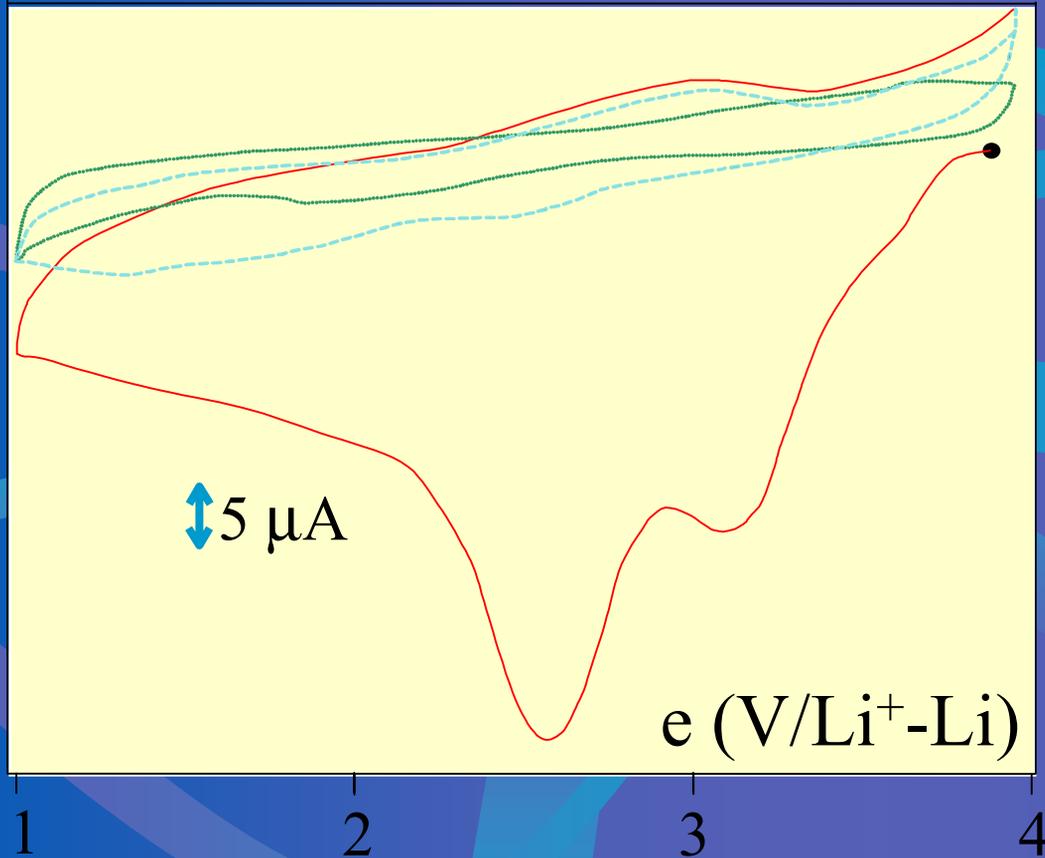


Diffractogrammes X calculés



Raie 220 intensité directement proportionnelle au taux de fluor

# Electrochimie (électrolyte solide)



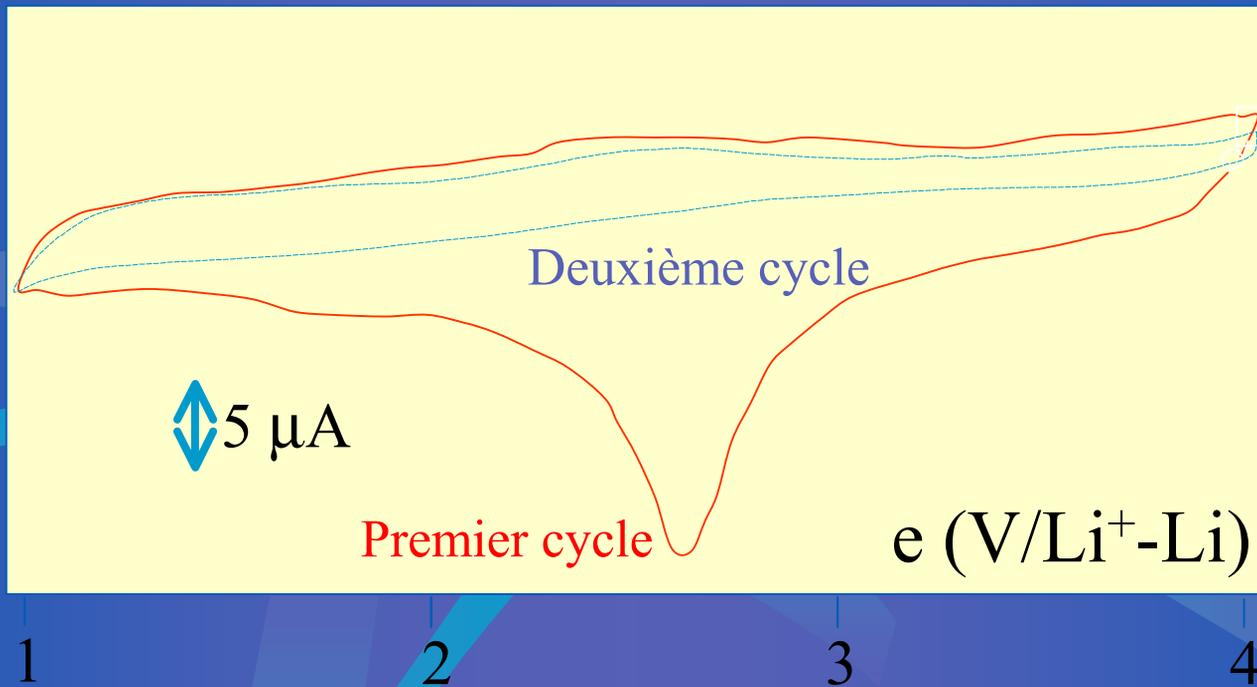
— Premier cycle (VCO=3,9 V)

— Deuxième cycle

— Troisième cycle

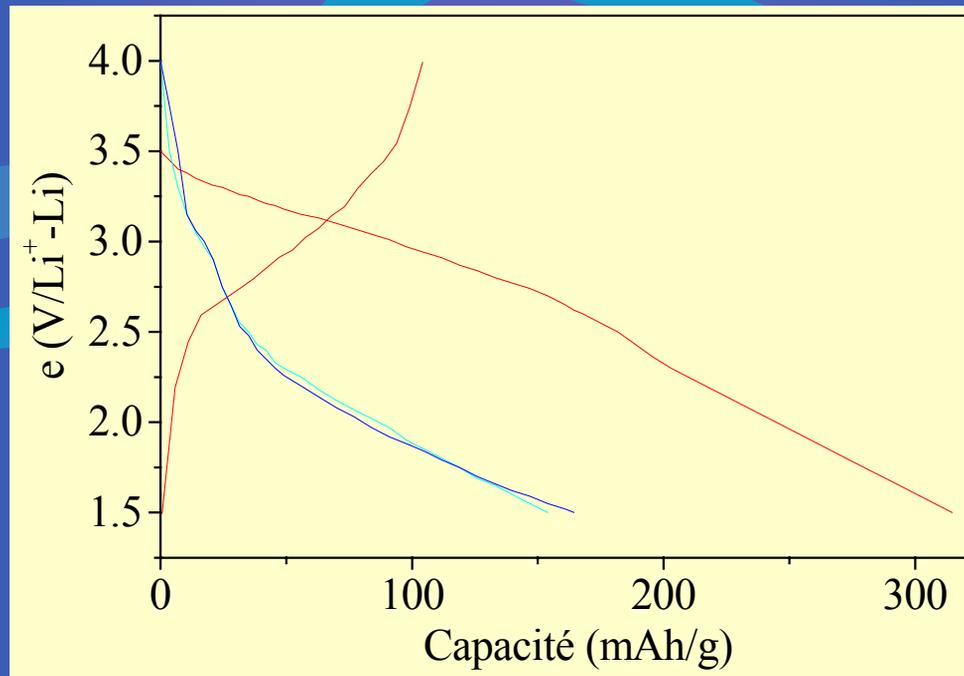
Voltamétrie cyclique  
à 15 mV/min

# Electrochimie (électrolyte solide)



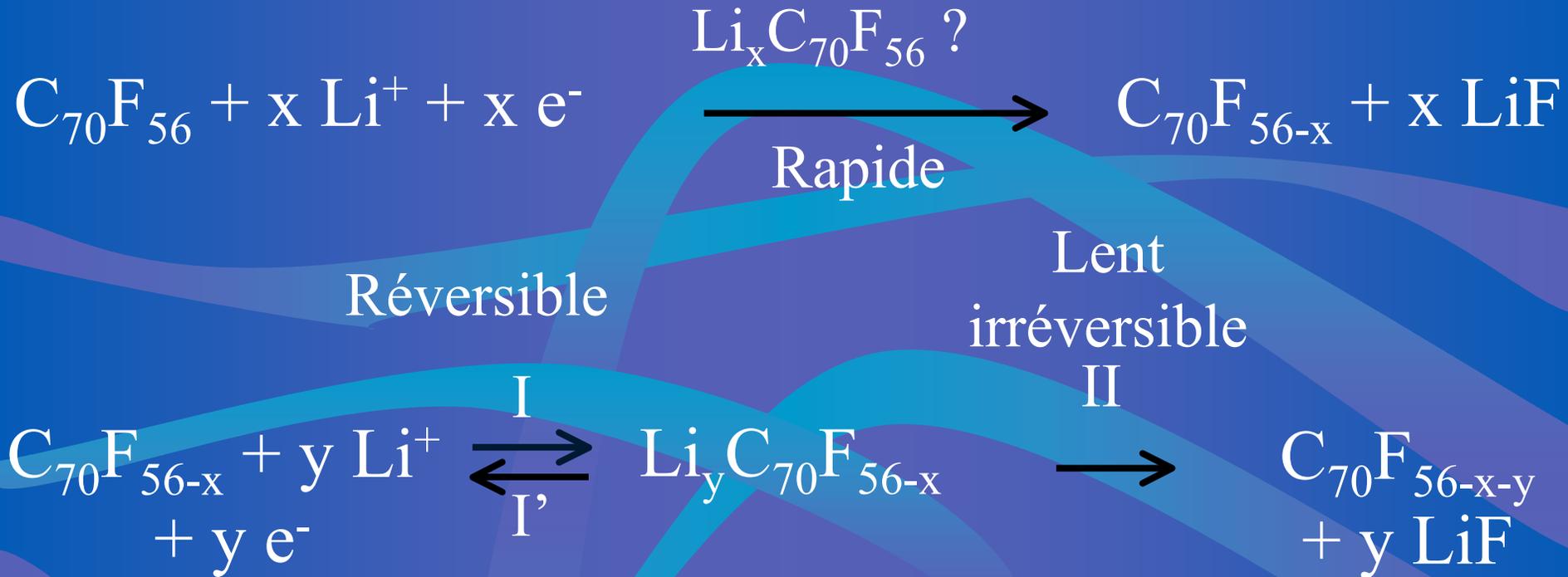
Voltamétrie cyclique à 1.5 mV/min

# 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

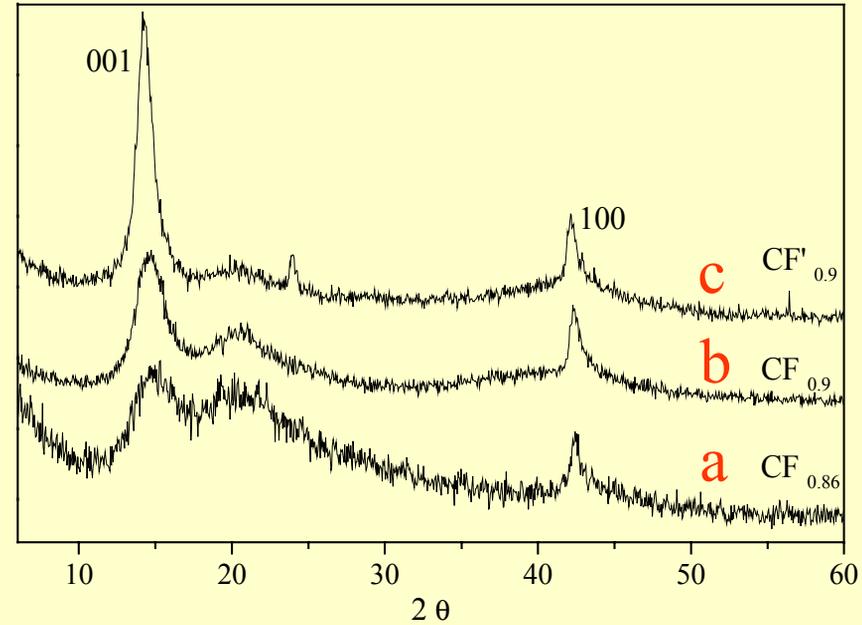
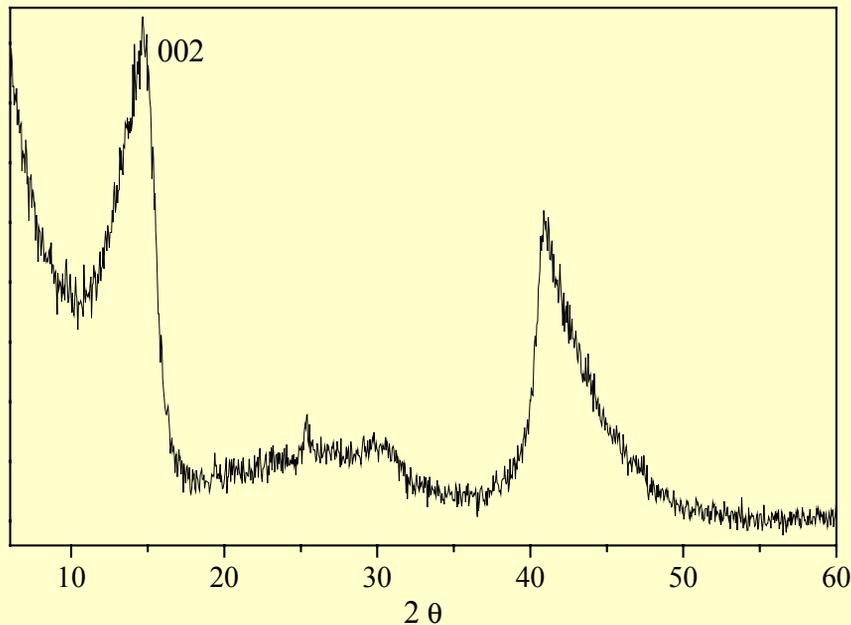
**CFHT ( $CF_1$ )**

covalent

Réduction chimique (KOH),  
thermique ou électrochimique

# Effets de la réduction

## Diffractogrammes X des précurseurs utilisés

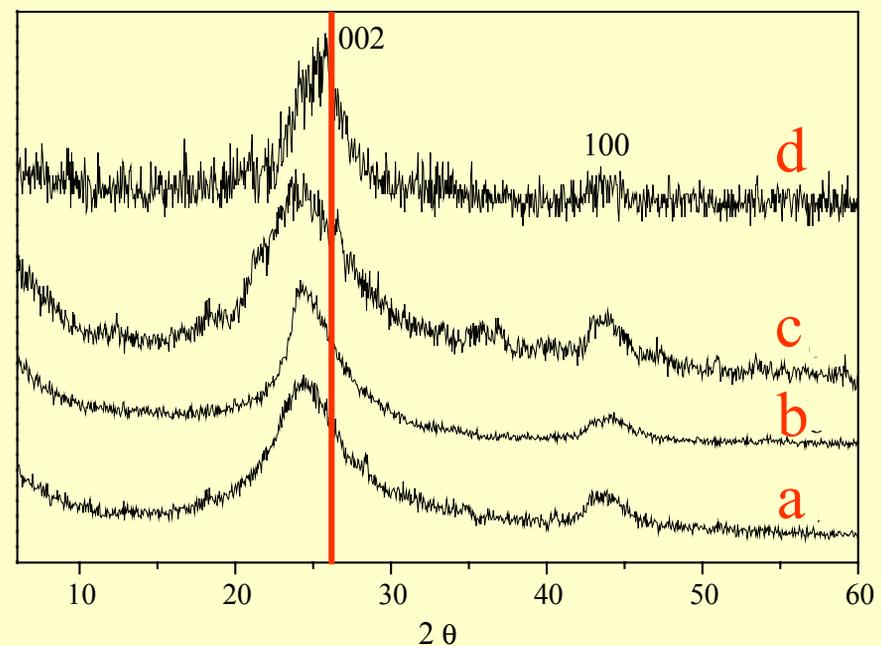
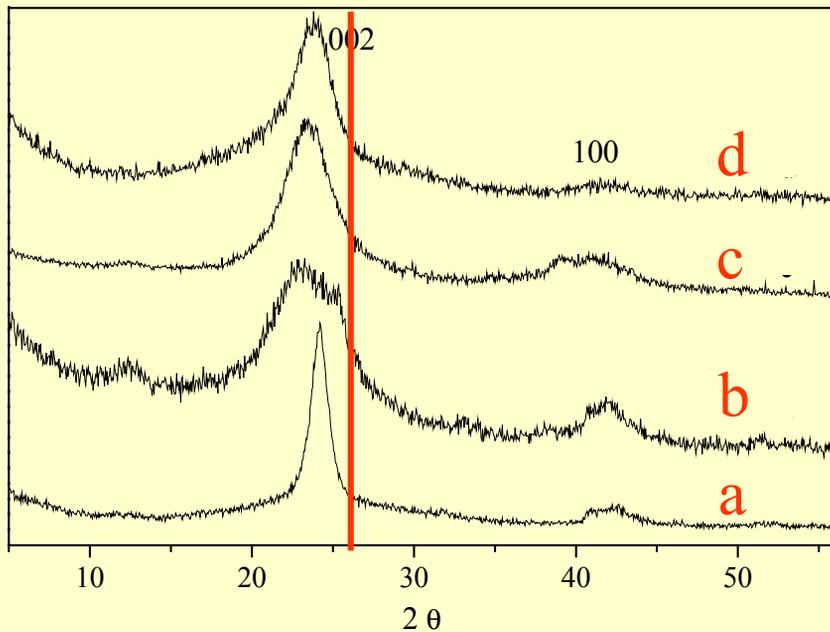


CFHT

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

# Effets de la réduction (chimique et thermique)

Obtention d'une structure de type carbone désordonné

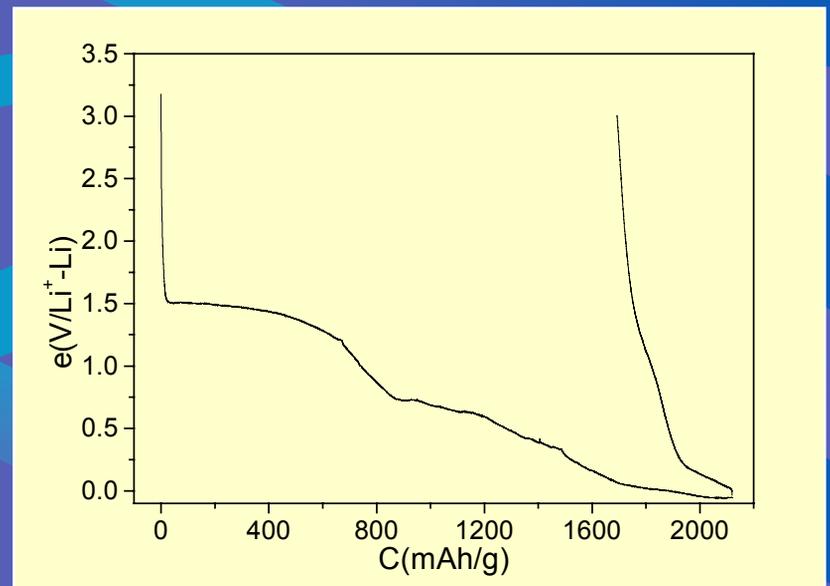
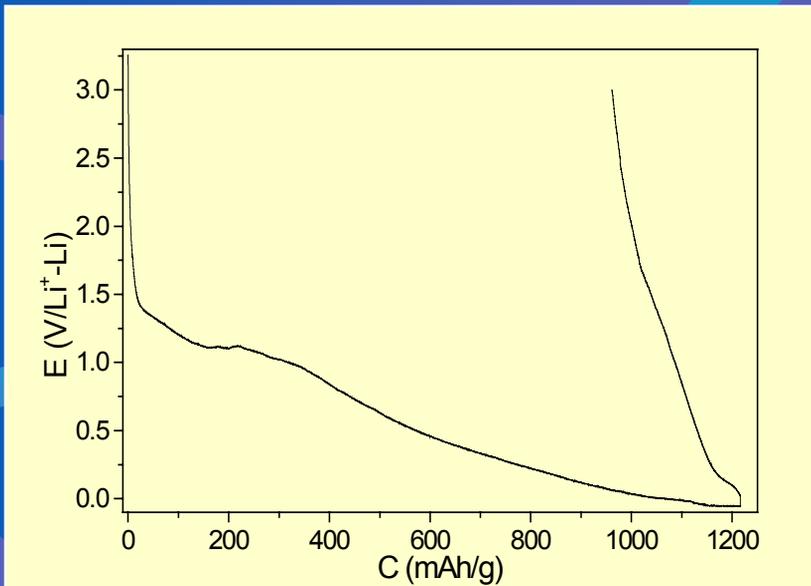


a) CFBT1-KOH    b) CFBT1-550  
c) CFHT-KOH    d) CFHT-610

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

# Propriétés électrochimiques

Courbes de cyclage électrochimiques caractérisées par différents phénomènes



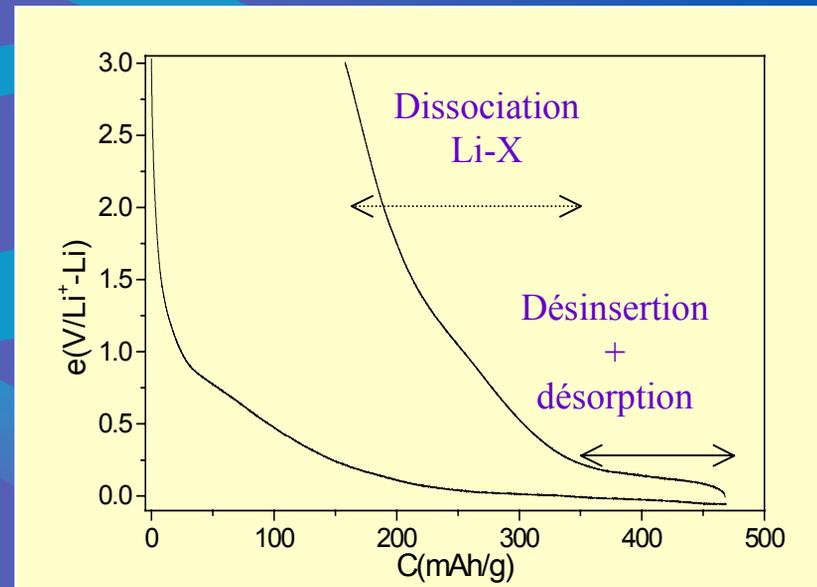
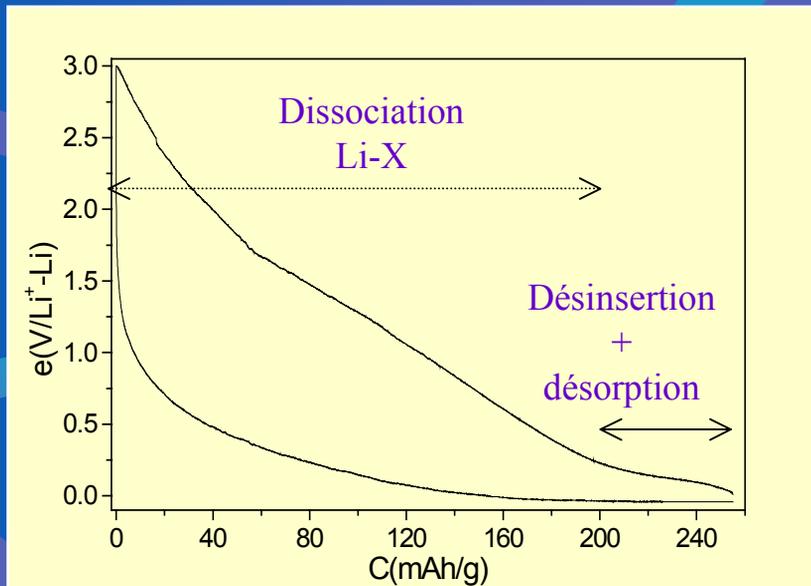
Premier cycle

CFBT2-KOH

CFBT2-600

# Propriétés électrochimiques

Courbes de cyclage électrochimiques caractérisées par différents phénomènes



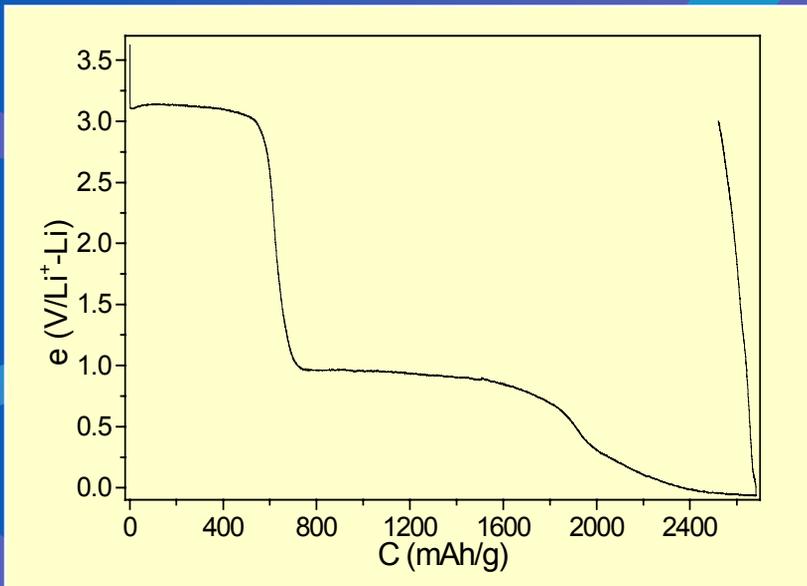
Deuxième cycle

CFBT2-KOH

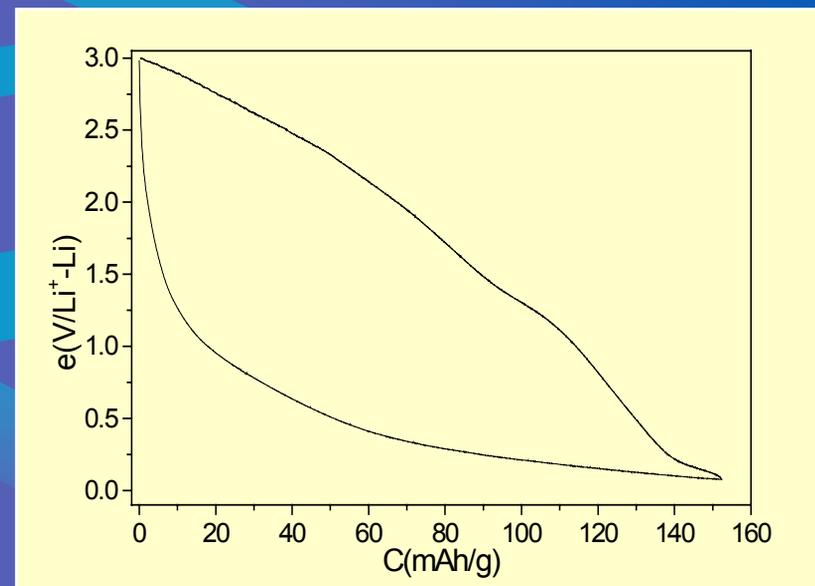
CFBT2-600

# Propriétés électrochimiques

Courbes de cyclage électrochimiques caractérisées par différents phénomènes



Premier cycle

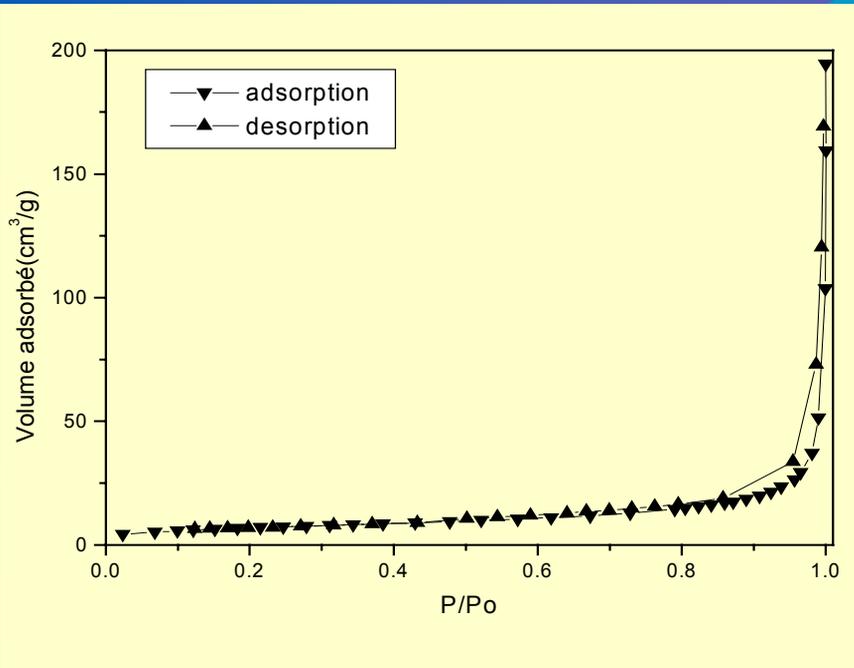


Deuxième cycle

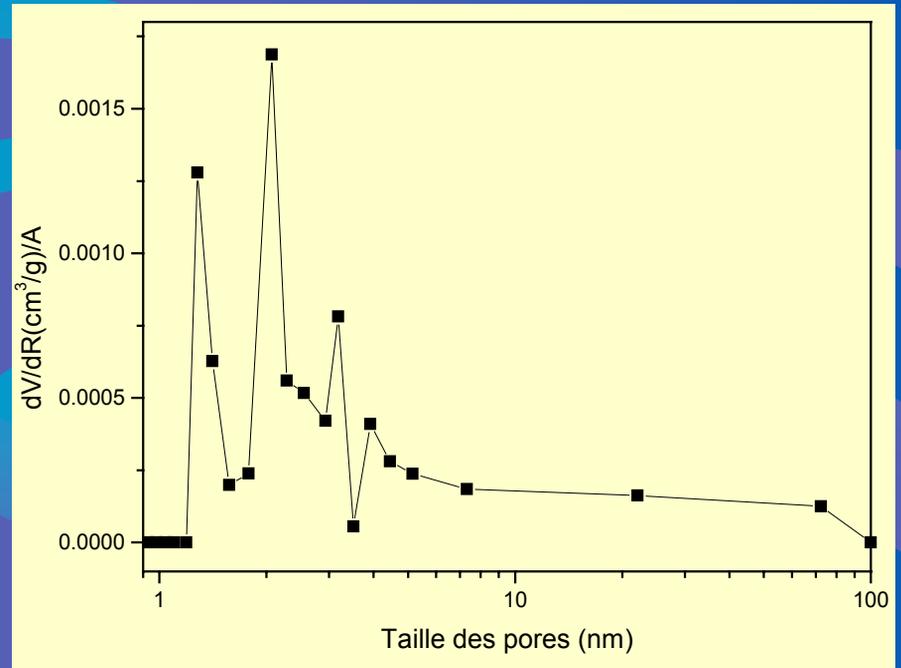
CFBT2-réduit par voie électrochimique

# Porosité

## Adsorption



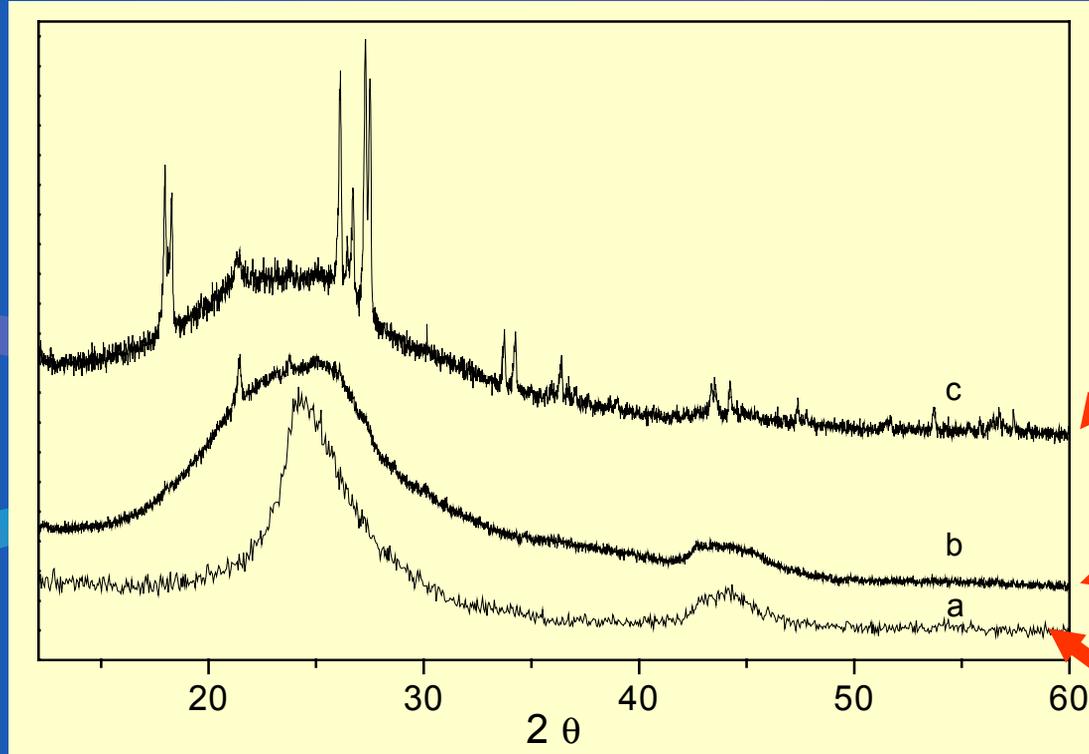
## Taille des pores



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

CFBT2-600

# DRX après décharge électrochimique



$E = 3$  V,  
première charge

$E = 0$  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